

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL A PARTIR DE GLICEROL  
USANDO ACIDO CITRICO COMO AGENTE ENTRECruzANTE**

**ANYELO ALEXANDER MARTINEZ COLMENARES**

**DORA LUCÍA URIBE SANTOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL A PARTIR DE GLICEROL USANDO  
ACIDO CITRICO COMO AGENTE ENTRECruzANTE**

**ANYELO ALEXANDER MARTINEZ COLMENARES**

**DORA LUCÍA URIBE SANTOS**

Trabajo de Grado para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Ingeniero Químico, PhD

**CAROLINA ARDILA SUAREZ**

Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por permitirnos hacer parte de un claustro que nos formó tanto en el ámbito profesional como en el personal.

Al doctor Gustavo y la Ingeniera Carolina por su confianza, dedicación y enseñanzas a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Al grupo de Investigación en polímeros por su apoyo.

**Anyelo agradece a:**

*A Dios por darme sabiduría, entendimiento y fortaleza durante este largo camino, por levantarme y darme aliento en cada caída y enseñarme una valiosa lección detrás de cada una de ellas. ¡A Dios sea la Gloria!*

*A mis padres, por estar siempre presentes apoyándome y aconsejándome aun cuando el camino se tornaba más complicado. A mi hermana, quien con sus palabras me ayudaba a levantarme en esos momentos difíciles.*

*A mis amigos que estuvieron presentes en los fracasos y en las victorias, quienes con sus oraciones, bromas, paseos, largas jornadas de estudio, hicieron más agradable este camino. A cada uno de ustedes mis mejores deseos y éxitos en sus vidas.*

**Dora agradece a:**

*A Dios por darme la fortaleza, inteligencia y sabiduría para alcanzar este gran logro. A mis padres por el apoyo incondicional que siempre he recibido en momentos duros así como en otros llenos de alegría.*

*A mis hermanos por sus buenos consejos, compañía y protección que me brindan. A mi sobrinita Mariana por esa energía y alegría que me transmite.*

*A ellos que son mi motivación y motor para ser mejor.*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>17</b>
<b>1. MARCO TEORICO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1 HIDROGEL DE POLIGLICEROL ÉSTER</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2 POSIBILIDADES DE REACCIÓN CON EL ENTRECruzANTE</b> .....	<b>20</b>
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 Reactivos y materiales .....	24
2.1.2 Polimerización del Glicerol. ....	25
2.1.3 Esterificación del Poliglicerol. ....	27
2.1.4 Caracterización del polímero .....	28
2.1.4.1 Prueba de Absorción o Capacidad de Hinchamiento.....	28
2.1.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). ....	29
2.1.4.3 Análisis Térmico.....	29
2.1.4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	29
2.1.4.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	29
<b>3. ANALISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1 HIDROGEL OBTENIDO</b> .....	<b>30</b>
3.1.1 Características físicas de los hidrogeles. ....	30
3.2 Capacidad de hinchamiento .....	31
3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.4 Análisis Termogravimétrico(TGA) .....	37
3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	38

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>41</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros de la reacción de polimerización.....	26
<b>Tabla 2.</b> Cantidad de ácido cítrico usado en las distintas relaciones molares entre el glicerol y el ácido cítrico.....	28
<b>Tabla 3.</b> Características físicas de los hidrogeles según la cantidad de entrecruzante.....	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura reticulada de un hidrogel [6].....	19
<b>Figura 2.</b> Polimerización del Glicerol [13].....	19
<b>Figura 3.</b> Estructura del ácido cítrico [5].....	20
<b>Figura 4.</b> Algunas de las posibles reacciones de entrecruzamiento con ácido cítrico.....	22
<b>Figura 5.</b> Metodología para la síntesis y caracterización del PGE .....	23
<b>Figura 6.</b> Montaje utilizado para la polimerización y esterificación del glicerol. 1. entrada de nitrógeno; 2. Termómetro; 3. Entrada de catalizador; 4. Reactor; 5. Baño de aceite siliconado; 6. Plancha de calentamiento; 7. Condensador; 8. Bomba. ....	25
<b>Figura 7.</b> Hidrogel obtenido a una relación molar de entrecruzante de:.....	30
a) relación molar 1:0,64, b) relación molar 1:1,07, c) relación molar 1:1,9 .....	30
<b>Figura 8.</b> Gráfica porcentaje de hinchamiento en la prueba de absorción de 100 minutos en las distintas relaciones molares de hidroxilos de Poliglicerol y carboxilos del ácido cítrico. ....	32
<b>Figura 9.</b> Gráfica de la capacidad de hinchamiento en función de la relación de entrecruzante a 24 horas. ....	33
<b>Figura 10.</b> Capacidad de hinchamiento del hidrogel a 100 minutos y 24 horas.....	34
<b>Figura 11.</b> Espectro ir a distintas relaciones molares de entrecruzante. ....	36

**Figura 12.** Termograma Poliglicerol éster a distintas relaciones molares de entrecruzante ..... 37

**Figura 13.** DSC hidrogel de Poliglicerol éster a distintas relaciones molares de entrecruzante. ....39

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Relaciones molares .....	51
<b>ANEXO B.</b> Protocolo de lavado y secado .....	51
<b>ANEXO C.</b> Termogravimetría (TGA) .....	56
<b>ANEXO D.</b> Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	58
<b>ANEXO E.</b> Tablas y gráficas de la prueba de absorción de todas las relaciones molares.....	60
<b>ANEXO F.</b> Termogramas elementos precursores del PGE.....	77

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL A PARTIR DE GLICEROL USANDO ACIDO CITRICO COMO AGENTE ENTRECruzANTE

**AUTORES:**

ANYELO ALEXANDER MARTINEZ COLMENARES

DORA LUCÍA URIBE SANTOS

**PALABRAS CLAVE:** Hidrogel, polimerización, esterificación, PGE

**DESCRIPCIÓN:**

El Poliglicerol Éster (PGE) es un polímero catalogado como un hidrogel capaz de absorber grandes cantidades de agua sin que llegue a disolverse. Estos hidrogeles tienen gran variedad de aplicaciones: se utilizan para lentes de contactos, materiales absorbentes como pañales, depósitos de agua y nutrientes para plantas y cultivos, entre otros.

El presente trabajo de investigación busca sintetizar PGE, partiendo de glicerol puro como monómero, el cual al polimerizarse, forma largas cadenas ramificadas de Poliglicerol. Estas cadenas son sometidas a un proceso de entrecruzamiento por medio de una reacción de esterificación usando ácido cítrico, lo cual hace, que las cadenas de Poliglicerol se unan, de tal forma que se genere una red tridimensional, obteniéndose de esta forma el PGE.

Además, se busca estudiar la relación que tiene la cantidad de ácido cítrico en el entrecruzamiento, y como afecta las propiedades del PGE.

Una vez sintetizado el PGE, se caracterizó para encontrar propiedades físicas como el porcentaje de hinchamiento y pruebas térmicas como TGA y DSC.

Al final se concluye que al trabajar con una mayor cantidad de ácido cítrico, se mejora considerablemente la absorción de agua, encontrándose un material capaz de absorber doce veces su peso, pero no afecta significativamente sus propiedades térmicas.

---

\* Proyecto de grado. Modalidad Investigación

\*\*Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Director: PhD. Gustavo E. Ramírez Codirector: PhD. Álvaro Ramírez García, Ing. Carolina Ardila Suarez

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HIDROGEL FROM GLYCEROL USING ACID CITRIC AS A CROSSLINKING AGENT.

**AUTHORS:**

ANYELO ALEXANDER MARTINEZ COLMENARES

DORA LUCÍA URIBE SANTOS

**KEYWORDS:** Hydrogel, polymerization, esterification, PGE

**DESCRIPTION:**

Polyglycerol Ester (PGE) is a polymer listed as a hydrogel, capable of absorbing large quantities of water without dissolving. These hydrogels have many applications: used for contact lenses, absorbent materials such as diapers, water deposits and nutrients for plants and crops, among others.

This work search to synthesize PGE, starting from glycerol as a monomer, which when polymerized, form long branched chains of Polyglycerol. These chains are subjected to a process of crosslinking by an esterification reaction using citric acid. The result of this, makes Polyglycerol chains generate a three dimensional network of PGE.

It aims to study the relationship of the amount of citric acid in the crosslinking, and how it affects the properties of the PGE.

Once synthesized the PGE, was characterized for find physical properties, swelling percent and thermal testing as TGA and DSC.

In the end of this study can be concluded that an increased amount of citric acid, improves the absorption of water, being a material capable of absorbing twelve times their weight, without affect the thermal properties.

---

\* Graduation Project to qualify for the degree in chemical engineering.

\*\* Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department.

Director: PhD. Gustavo E. Ramírez Codirector: PhD. Álvaro Ramírez García, Ing. Carolina Ardila Suarez

## INTRODUCCIÓN

Este trabajo de grado consiste en la síntesis y caracterización de un hidrogel obtenido a partir de las materias primas glicerol y ácido cítrico. El hidrogel es un material polimérico que presenta características particulares como su carácter hidrofílico y su insolubilidad en agua. Estas características se deben a la estructura del hidrogel conformada por una red tridimensional de cadenas flexibles que permiten el hinchamiento del material en presencia de agua pero no permiten que el material se disuelva en agua o pierda su forma original. Los hidrogeles son utilizados en diversas aplicaciones como reguladores en la liberación de fármacos, biosensores, injertos, platos inteligentes para cultivos celulares, entre otros [1-2]. La síntesis de este nuevo material tiene el atractivo de usar materias primas biodegradables y de bajo costo. Adicionalmente, la utilización de glicerol como materia prima busca darle un valor agregado a este subproducto de la industria del biodiesel.

Dos preguntas se respondieron en esta tesis de grado: ¿Es posible sintetizar un hidrogel a partir de glicerol y ácido cítrico? y ¿Cuál es la relación entre la cantidad de entrecruzante y las propiedades del hidrogel? Como resultado se obtuvo un hidrogel que puede absorber una gran cantidad de agua. Adicionalmente, se realizaron caracterizaciones térmicas para analizar la temperatura de transición vítrea y rangos de temperatura óptima de trabajo del nuevo material.

La síntesis del hidrogel se llevó a cabo mediante el diseño y puesta en marcha de un montaje de laboratorio donde primero se sintetizó Poliglicerol a partir de glicerol, y posteriormente Poliglicerol éster usando ácido cítrico. En la síntesis de Poliglicerol se producen cadenas poliméricas con alta cantidad de hidroxilos. En la síntesis de Poliglicerol éster se toma ventaja de la estructura molecular del ácido cítrico para entrecruzar las cadenas lineales del Poliglicerol. Como resultado, se obtuvo un material polimérico que consiste en una red molecular con una cantidad considerable de hidroxilos que le dan la propiedad hidrofílica al material.

La cantidad de ácido cítrico en la síntesis del material modifica las propiedades físicas y químicas de la red polimérica. Sistemáticamente se sintetizaron hidrogeles con diferente cantidad de ácido cítrico y se hicieron pruebas de hinchamiento, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

El desarrollo de este trabajo consta de un marco teórico donde se explica brevemente las características del Poliglicerol éster y seguidamente, se presenta el método experimental describiendo cada etapa de reacción y la caracterización de los polímeros obtenidos. Posteriormente, se presenta un capítulo de análisis de resultados, y por último, conclusiones y recomendaciones.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1 HIDROGEL DE POLIGLICEROL ÉSTER

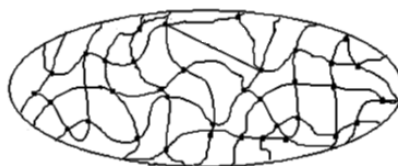
Dentro de los biomateriales juegan un papel relevante los polímeros hidrofílicos, conocidos como hidrogeles [3]. Los cuales son materiales con estructura reticulada (Figura 1) formada por dos a más componentes que tiene la propiedad de retener en su interior cierta cantidad de agua, hinchándose hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento logrando un aumento significativo de su tamaño original [4-5]. Las aplicaciones de este tipo de material dependen del grado de hinchamiento máximo y de las propiedades mecánicas que presentan. Se emplean principalmente en áreas como la medicina, bioingeniería, industria farmacéutica y la agricultura [6].

En el presente trabajo, la base del hidrogel es el Poliglicerol, sintetizado a partir de la reacción por etapas del glicerol. El glicerol (1,2,3- propanetriol), es un líquido viscoso, incoloro, sin olor, soluble en agua y biocompatible. La molécula de glicerol tiene tres grupos hidroxilo que explican su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica. Es una molécula versátil por lo que la hace material base de múltiples productos comerciales como fármacos y cosméticos [7]. Adicionalmente, el glicerol es también empleado como materia prima para la producción de acroleína, un poderoso lacrimógeno, inflamable, incoloro y volátil a temperatura ambiente. Recientes estudios han enfocado su atención en la deshidratación selectiva de glicerol como tecnología alternativa para la producción de acroleína dejando atrás, la producción basada en la oxidación catalizada del propileno [8].

Otro derivado del glicerol que atrae significativamente interés científico e industrial debido a su baja toxicidad, baja inflamabilidad y biodegradabilidad, es el carbonato de glicerol (GLC), obtenido de la carbonilación directa de glicerol con CO<sub>2</sub>, que implica dos flujos de residuos abundantes, considerándose la ruta más conveniente para reemplazar la reacción tradicional de glicerol con

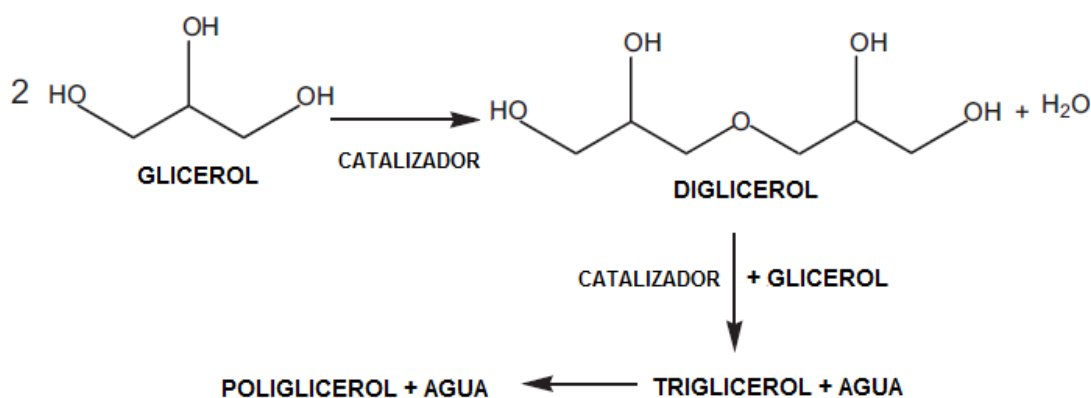
fosgeno. El carbonato de glicerol puede actuar como un disolvente polar de alta ebullición, como producto químico intermedio para la industria farmacéutica, además, es respetuoso con el medio ambiente [9- 10].

**Figura 1.** Estructura reticulada de un hidrogel [6]



El Poliglicerol es industrialmente producido principalmente mediante polimerización del glicidol [11]. La polimerización del glicerol usualmente conduce a materiales de bajo peso molecular; sin embargo, Salehpour [12] logró sintetizar Poligliceroles de relativo alto peso molecular empleando polimerización por etapas del glicerol catalizada con ácido sulfúrico (Figura 2). El Poliglicerol es un polímero conformado por una estructura central inerte de poliéter y un número abundante de grupos hidroxilos externos; es una macromolécula prometedora por la reactividad de los grupos hidroxilos además de las características de biocompatibilidad y versatilidad para posibles reacciones de modificación y por consiguiente obtención de derivados de valor agregado [13].

**Figura 2.** Polimerización del Glicerol [13]

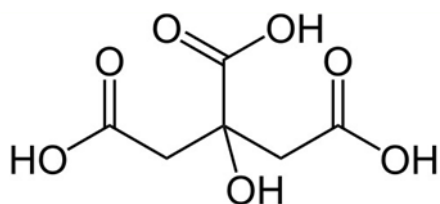


El Poliglicerol empleado en la síntesis de los hidrogeles se produce a partir de un monómero no tóxico y renovable, el glicerol. Por lo tanto, los hidrogeles en base de Poliglicerol, se pueden considerar más amigables con el medio ambiente que los hidrogeles a base de fósiles comunes. Este tipo de material se considera fuerte candidato para aplicaciones biomédicas, como: la administración de fármacos. Por otra parte, estos hidrogeles exhiben características relativamente altas de hinchamiento, que los hace adecuados absorbentes de humedad y secador de disolvente para una amplia gama de aplicaciones. Salehpourlogró sintetizar hidrogeles a partir del entrecruzamiento del Poliglicerol obtenido a partir del glicerol. Sin embargo, los hidrogeles solo se obtuvieron empleando otro polímero de cadena larga, *PEGDE*, como entrecruzante [14]. .

## 1.2 POSIBILIDADES DE REACCIÓN CON EL ENTRECruzANTE

El ácido cítrico, es un ácido orgánico tricarbóxico (Figura 3) que está presente en la mayoría de las frutas, especialmente en los cítricos. Es muy usado en la industria por su fácil manipulación y su bajo precio comercial. Su estructura molecular, facilita el entrecruzamiento de las cadenas largas de Poliglicerol, creando así, una red o malla tridimensional [5].

**Figura 3.** Estructura del ácido cítrico [5]

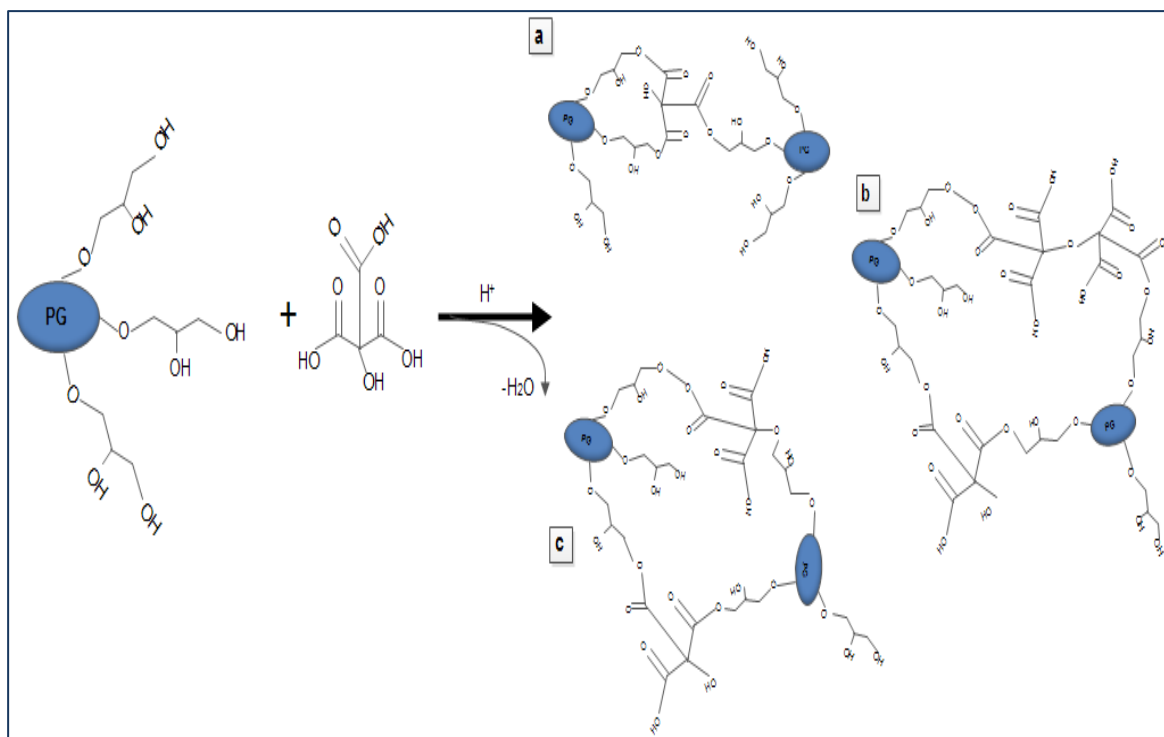


Es un compuesto químico biocompatible y multifuncional que se utiliza en muchos aspectos de la vida cotidiana, como: aditivo alimentario, ablandamiento del agua, anti-coagulante, tejidos anti-virales y productos de limpieza. En los últimos años, ha habido una creciente atención en el uso de ácido cítrico como

un monómero multifuncional para la síntesis de biomateriales. Recientes acontecimientos en biomateriales donde involucran ácido cítrico, fueron impulsados por las importantes necesidades de elastómeros biodegradables en la ingeniería de tejidos. Un ejemplo de ello: el Poli (citrato de diol) fue el primer tipo de elastómero biodegradable derivado del ácido. El ácido cítrico reacciona con dioles alifáticos tales como 1,8-octanodiol para formar oligómeros (prepolímeros) que se pueden reticular en poliésteres elastómeros, poli (citratos diol). Poli (citratos de diol) se han mostrado como biomateriales prometedores para revestimientos de injertos vasculares compatibles, de los vasos sanguíneos de pequeño diámetro y la ingeniería de tejidos de cartílago y los dispositivos de fijación ortopédicos. Estos estudios, se han centrado en aumentar la capacidad de ajuste y la funcionalidad de los elastómeros biodegradables derivados del ácido cítrico **[15]**.

La figura 4 muestra algunas de las posibles reacciones de entrecruzamiento entre el Poliglicerol y el ácido cítrico. La múltiple funcionalidad del ácido cítrico permite eventualmente diferentes uniones mediante enlaces éster y éter para la formación de la red polimérica. El entrecruzamiento puede realizarse mediante reacciones únicamente de esterificación entre los grupos hidroxilo terminales del Poliglicerol y los grupos carboxilos del ácido cítrico (Figura 4.a). Sin embargo, también es posible que reaccione el grupo hidroxilo del ácido cítrico y permita la formación de redes entrecruzadas mediante reacciones de eterificación ya sea con otras moléculas de ácido cítrico o con grupos hidroxilo terminales del Poliglicerol (Figura 4.b y 4.c). Las reacciones de entrecruzamiento nombradas anteriormente no son excluyentes entre sí, luego, es de esperarse un material con una estructura porosa heterogénea debido a las diversas posibilidades de entrecruzamiento que presenta el ácido cítrico.

**Figura 4.** Algunas de las posibles reacciones de entrecruzamiento con ácido cítrico

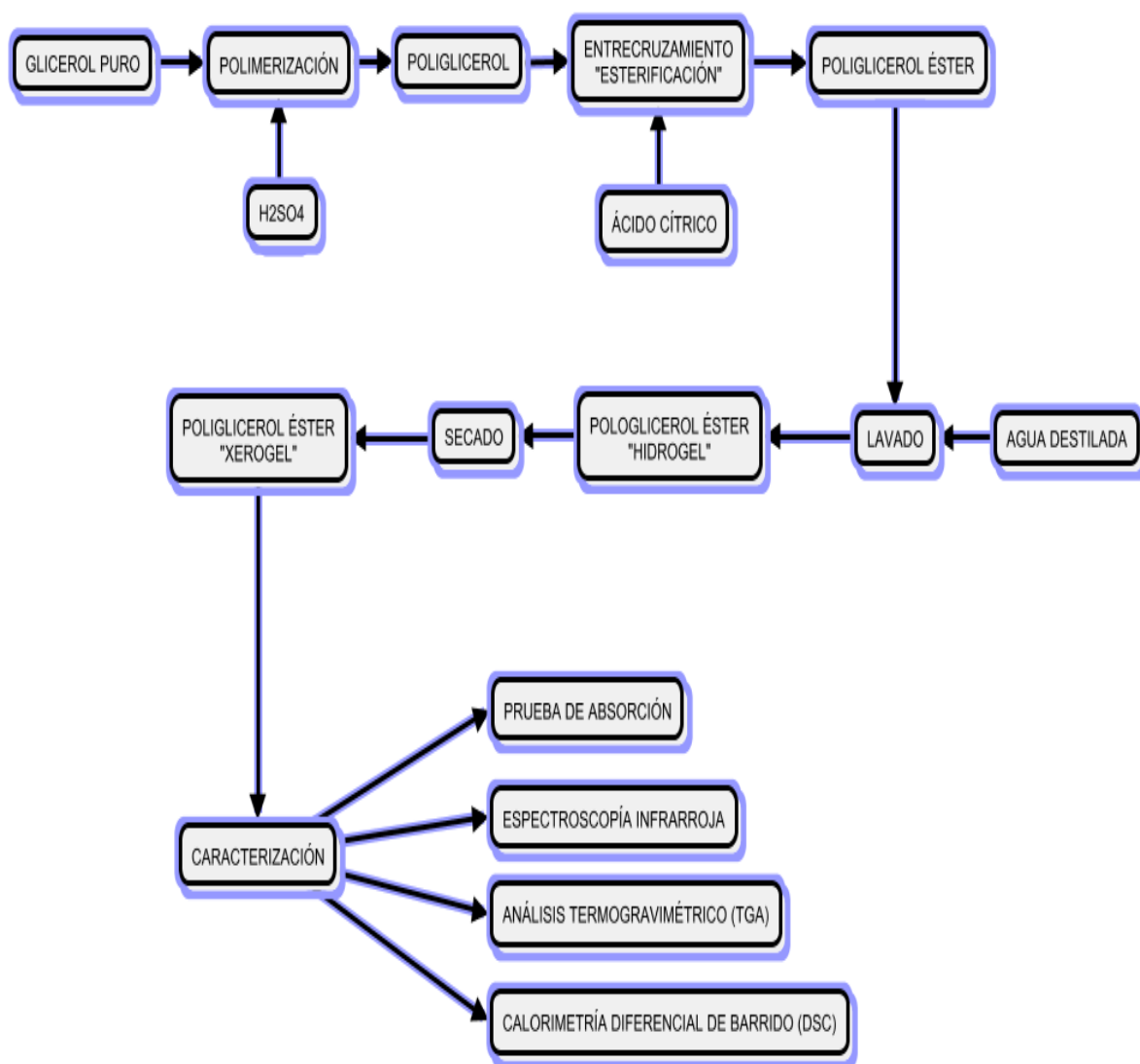


El presente trabajo busca sintetizar hidrogeles a partir de la reacción de entrecruzamiento entre el Poliglicerol y el ácido cítrico, además de estudiar sus características de hinchamiento y propiedades térmicas. La obtención de materiales absorbentes a partir de materiales primas biodegradables es de gran importancia; por otro lado, se estaría produciendo un polímero de alto valor agregado a partir del glicerol, lo que eventualmente abriría nuevos mercados a éste co - producto de la industria del biodiesel.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 5, se observa la metodología desarrollada en la realización del proyecto. Consta de una secuencia de etapas que cubre los dos objetivos del proyecto, la síntesis y la caracterización del material.

**Figura 5.** Metodología para la síntesis y caracterización del PGE.



## 2.1 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1.1 Reactivos y materiales

Para el trabajo experimental, se emplearon como reactivos Glicerol al 85% de pureza (Merck), ácido sulfúrico al 95% (Merck) y ácido cítrico comercial (Suquín Ltda.) La impureza principal del glicerol es agua, por lo que antes de la reacción de polimerización, el glicerol se somete a un secado para retirar el contenido de agua presente.

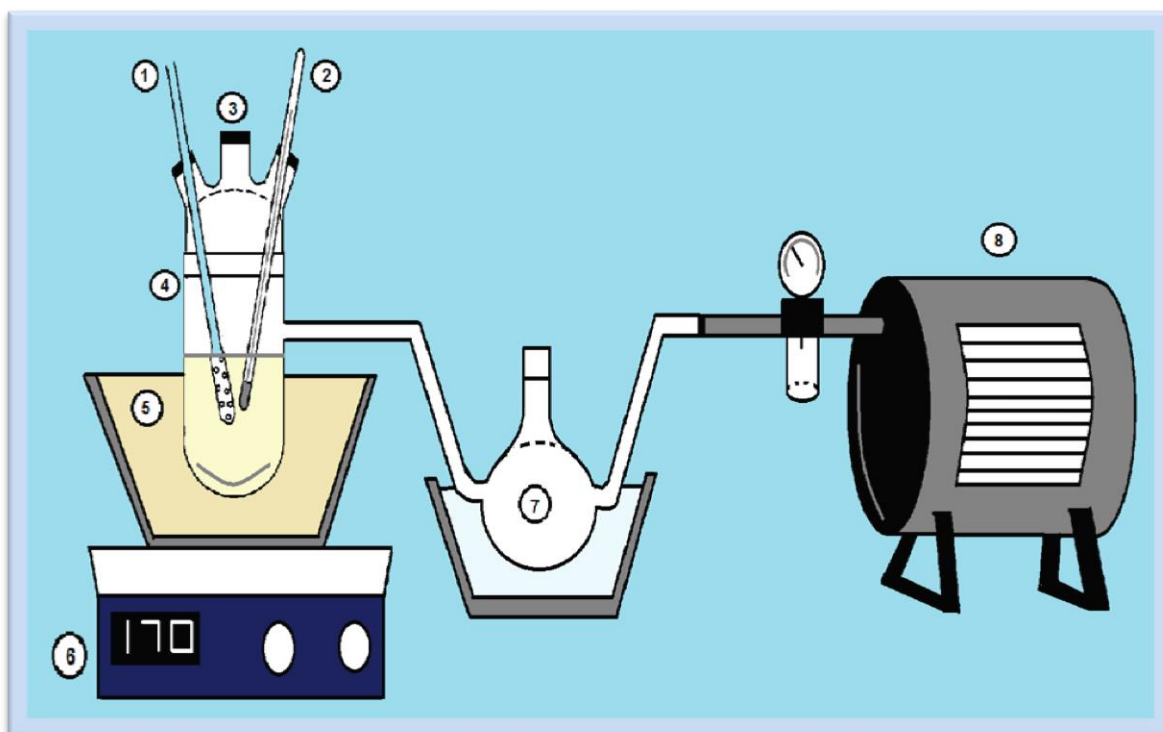
Para la síntesis del hidrogel, se empleó glicerol puro como monómero. Este se sometió a una reacción de polimerización usando como catalizador ácido sulfúrico al 95% de pureza. El resultado de esta reacción es el Poliglicerol (PG). Una vez finalizada la primera reacción, se esterifica usando ácido cítrico como agente entrecruzante sin adición posterior de catalizador. El resultado de esta serie de reacciones es el Poliglicerol Éster (PGE).

Las dos reacciones se llevaron a cabo de manera secuencial usando el mismo montaje. Este consta de un reactor de vidrio de 100 ml de capacidad, con salida lateral conectada a una trampa de condensación. La parte superior del reactor tiene tres entradas. Una entrada permite el ingreso de nitrógeno por medio de un burbujeador, manteniendo una atmósfera inerte y a su vez, permite que el sistema reaccionante se encuentre en constante agitación. La segunda entrada permite la alimentación del catalizador o del agente entrecruzante. La última entrada va provista de un termómetro.

Debido a que la polimerización de glicerol a presión atmosférica tiende a ser lenta, el montaje de reacción es acoplado a una bomba de vacío haciendo que la reacción se lleve a cabo a una presión de 22 inHg o 0,73524 atm. El vacío proporcionado por la bomba permite que el subproducto de la reacción, el agua, así como otros probables subproductos volátiles de las reacciones de polimerización, puedan ser retirados del sistema reaccionante y así el equilibrio de la reacción tienda hacia los productos principales tanto en la reacción de

polimerización del glicerol como en la esterificación del Poliglicerol. (Ver figura 6)

**Figura 6.** Montaje utilizado para la polimerización y esterificación del glicerol. 1. Entrada de nitrógeno; 2. Termómetro; 3. Entrada de catalizador; 4. Reactor; 5. Baño de aceite siliconado; 6. Plancha de calentamiento; 7. Condensador; 8. Bomba.



### 2.1.2 Polimerización del Glicerol.

Se llevó a cabo la polimerización del glicerol puro por medio la polimerización por condensación siguiendo los parámetros reportados por Salehpour y Dubé en el 2011 [12]. El tiempo de reacción para cada experimento fue de 11 minutos, la temperatura de reacción fue de 160°C y la presión de vacío fue de 22inHgo 0,73524 atm.

La polimerización se realizó de acuerdo al siguiente protocolo:

Se mide 10 ml de glicerol seco y se adiciona al reactor. El sistema reaccionante se mantiene con nitrógeno a una presión constante de 22 in Hg o 0.73524 atm. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 160 °C con ácido sulfúrico como catalizador al 4,8% en peso. Dicha relación de catalizador permite obtener Poliglicerol con altos pesos moleculares [12].

Se estima el tiempo de polimerización del Poliglicerol en 11 minutos. Dicho tiempo de reacción se establece ya que, en este punto, la masa reaccionante ha alcanzado una viscosidad considerable, lo que indica un crecimiento de las cadenas poliméricas en una reacción de polimerización por etapas. Sin embargo, a dicho tiempo, el Poliglicerol no ha alcanzado aún el punto de gel. Es relevante para la posterior modificación del Poliglicerol, que el polímero no alcance el punto de gel, debido a que a este punto, no reaccionaría el polímero con el agente entrecruzante.

En la siguiente tabla (Tabla 1) se reportan los parámetros usados en la polimerización por condensación.

**Tabla 1.** Parámetros de la reacción de polimerización.

PARÁMETRO	VALOR
Glicerol Puro Seco (ml)	10
Catalizador (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (ml)	0,3546
Temperatura ( °C)	160
Presión de vacío (inHg)	22
Tiempo de Reacción (min)	11

### 2.1.3 Esterificación del Poliglicerol.

Una vez terminada la polimerización del glicerol, se prosigue con la esterificación para poder obtener el Poliglicerol Éster. Se empleó la esterificación directa mediante la reacción con un ácido en presencia de un catalizador ácido. Para esta parte del trabajo el catalizador sigue siendo el ácido sulfúrico al 95% de pureza proveniente de la síntesis de Poliglicerol. Cabe resaltar que no hay adición posterior de catalizador para la reacción de esterificación, por lo tanto, el porcentaje inicial de ácido sulfúrico 4,8% p/p cataliza tanto la reacción de polimerización como la reacción de esterificación. El ácido para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento, es el ácido cítrico.

Debido a que las reacciones de esterificación son reversibles y usualmente lentas, se debe garantizar el avance de la reacción hacia la formación de éster. Por esto mismo, la remoción de los productos como el agua formada, tiene un gran efecto en el avance de la reacción, que puede ser incrementada por el burbujeo de nitrógeno, realizando la operación a presiones reducidas.

El siguiente es el protocolo para llevar a cabo la esterificación:

- Al momento en que la reacción de polimerización finaliza, se apaga la bomba y se cierra la válvula de flujo de nitrógeno. En este punto se agrega el ácido cítrico previamente pulverizado con el mortero. Las cantidades varían según la tabla 2.
- Se enciende la bomba y se abre la válvula de flujo de nitrógeno.
- Se espera hasta que la reacción finalice. Este tiempo depende de la cantidad de ácido cítrico.
- Una vez se observa que el material alcanza el punto de gel, se finaliza la reacción, se apaga la bomba y se cierra la válvula de flujo de nitrógeno. Se desmolda el Poliglicerol Éster (PGE) en un recipiente de vidrio.

**Tabla 2.** Cantidad de ácido cítrico usado en las distintas relaciones molares entre el glicerol y el ácido cítrico.

RELACION MOLAR	# moles PG	# moles AC	ÁCIDO CITRICO (g)
1: 0,21	0,0545	0,011709	0,7499
1: 0,64	0,0545	0,03512	2,2497
1: 1,07	0,0545	0,05855	3,746
1: 1,28	0,0545	0,07025	4,49
1: 1,71	0,0545	0,093678	5,99
1: 1,9	0,0545	0,105389	6,749

\*Los cálculos de las relaciones molares entre el glicerol y el ácido cítrico se muestran en el ANEXO A.

#### 2.1.4 Caracterización del polímero

Para la caracterización del PGE, lo primero que se realiza es un lavado del polímero con agua destilada, de forma tal que se retire la mayor cantidad de ácido del sólido y se deje en un PH=5 (PH del agua destilada). Una vez retirado el ácido, se seca el PGE húmedo hasta obtener el xérogel o polímero completamente seco \*Anexo B. Protocolo de lavado y secado

##### 2.1.4.1 Prueba de Absorción o Capacidad de Hinchamiento.

Dos pruebas de absorción se llevaron a cabo con diferente tiempo de inmersión en agua destilada. En la primera prueba, se tomó una muestra del polímero seco (xérogel), se pesó y se introdujo en 30 ml de agua destilada. Transcurridos cinco minutos se retiró el hidrogel y se pesó nuevamente. Éste procedimiento se repitió hasta que la muestra hinchada alcanzó un peso aparentemente constante. En la segunda prueba, se tomó una muestra del polímero seco (xérogel), se pesó y se introdujo en 30 ml de agua destilada por 24 horas.

#### **2.1.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).**

El espectro infrarrojo se utilizó para identificar la presencia de grupos funcionales en los polímeros obtenidos. El espectro se obtuvo en modo transmitancia en un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , la muestra de polímero fue pasada por un espectrómetro *BRUKER* modelo *TENSOR 27* obteniendo de esta manera el espectro con el que se puede identificar las características de cada polímero obtenido.

#### **2.1.4.3 Análisis Térmico.**

Las pruebas se realizaron con el material seco (xérogel).

##### **2.1.4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Esta medición se realizó con el fin de determinar las propiedades térmicas del polímero, mediante el registro continuo de la variación de la masa en función del aumento de la temperatura. El equipo empleado para tal fin fue un Analizador Termogravimétrico TA2050. Muestras de 12 mg fueron puestas en un equipo de termo gravimetría. Se empleó un rango de temperatura de 25°C a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en una atmósfera de nitrógeno de 5mL/min, con el fin de evitar una degradación termo oxidativa. La medición se realizó dos veces con el fin de garantizar la reproducibilidad en los resultados.

##### **2.1.4.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

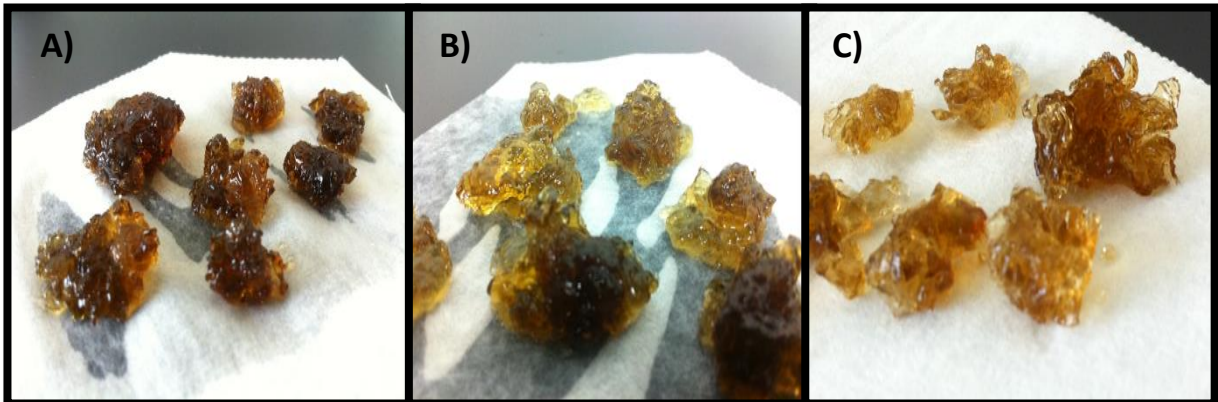
La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea. Esto se hace registrando la variación de la capacidad calorífica respecto a la temperatura. La muestra se analizó por un equipo de calorimetría diferencial TA instruments Q10. El rango de temperaturas va -50 a 200 °C bajo una atmosfera de nitrógeno de 50mL/min, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

### 3. ANALISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 HIDROGEL OBTENIDO

El Poliglicerol Éster, se sintetizó de acuerdo a lo explicado en la metodología experimental siguiendo sus respectivos protocolos para cada parte de la reacción, obteniéndose un polímero determinado según la cantidad de entrecruzante. Algunos de los polímeros se muestran a continuación en la siguiente figura (Figura 7).

**Figura 7.** Hidrogel obtenido a una relación molar de entrecruzante de: a) relación molar 1:0,64, b) relación molar 1:1,07, c) relación molar 1:1,9





Los hidrogeles obtenidos presentaron un cambio físico y químico durante toda la síntesis del proceso, la cual varía según el grado de entrecruzamiento.

#### 3.1.1 Características físicas de los hidrogeles.

La siguiente tabla (Tabla 3) muestra la relación molar entre el número de hidroxilos que posee el Poliglicerol y el número de carboxilos del ácido cítrico, las características físicas observadas y la imagen de tres hidrogeles seleccionados

**Tabla 3.** Características físicas de los hidrogeles según la cantidad de entrecruzante.

RELACIÓN MOLAR	CARACTERISTICAS	IMAGEN
1:0,64	Estructura físicamente débil y quebradiza. Coloración café oscuro	
1:1.07	Estructura físicamente no tan compacta, pero no tan quebradiza. Su coloración es un poco más clara que la relación con menos entrecruzante.	
1: 1,9	Estructura físicamente compacta y definida debido a su entrecruzamiento. Presenta una coloración café amarillento claro.	

### 3.2 Capacidad de hinchamiento

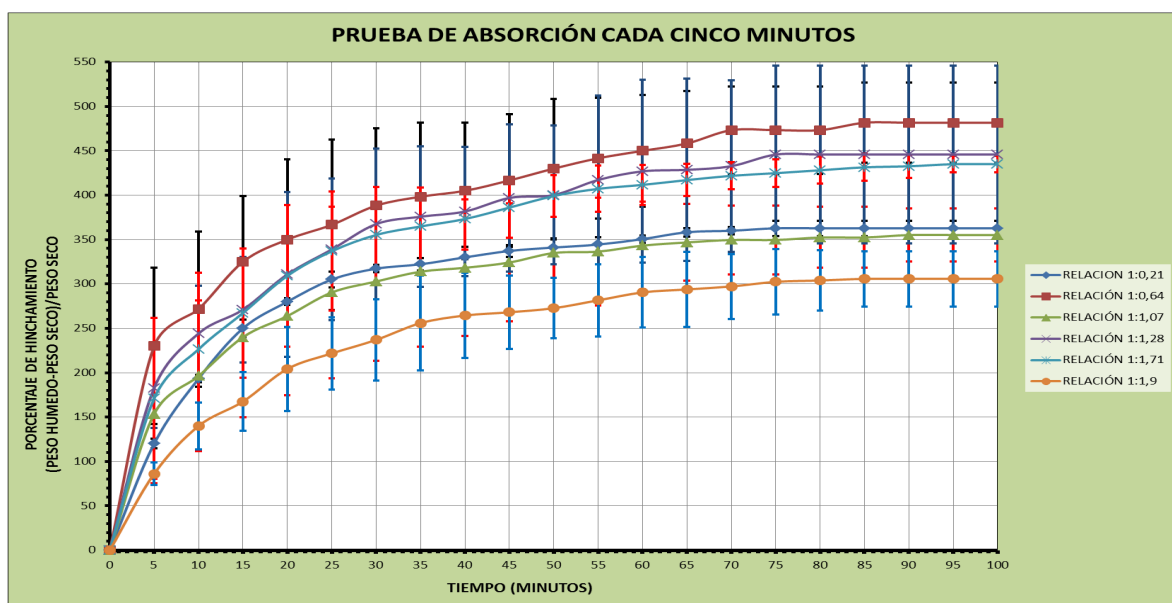
La capacidad de absorción de agua o capacidad de hinchamiento fue determinada gravimétricamente mediante la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{W_{humedo} - W_{seco}}{W_{seco}} * 100\% \quad (1)$$

Dónde: %H es el porcentaje de hinchamiento o absorción del hidrogel,  $W_{seco}$  es el peso del xérogel y  $W_{húmedo}$  es el peso del hidrogel en determinado tiempo [3].

En la figura 8 se observa los resultados de mediciones de hinchamiento de los hidrogeles cada 5 minutos hasta llegar a 100 minutos donde aparentemente no hay más cambio de peso en el material. En 100 minutos, el hidrogel con mayor capacidad de hinchamiento fue el de una relación molar de hidroxilos del Poliglicerol y carboxilos de ácido cítrico de (1:0.64), con un hinchamiento del 482%, seguido por las relaciones (1:1.28) con 446%, (1:1.71) con 435%, (1:0.21) con 363%, (1:1.07) con 355% y (1:1.9) con 306%. No se observa en 100 minutos de prueba una relación clara entre la cantidad de entrecruzante en el hidrogel y su capacidad de hinchamiento.

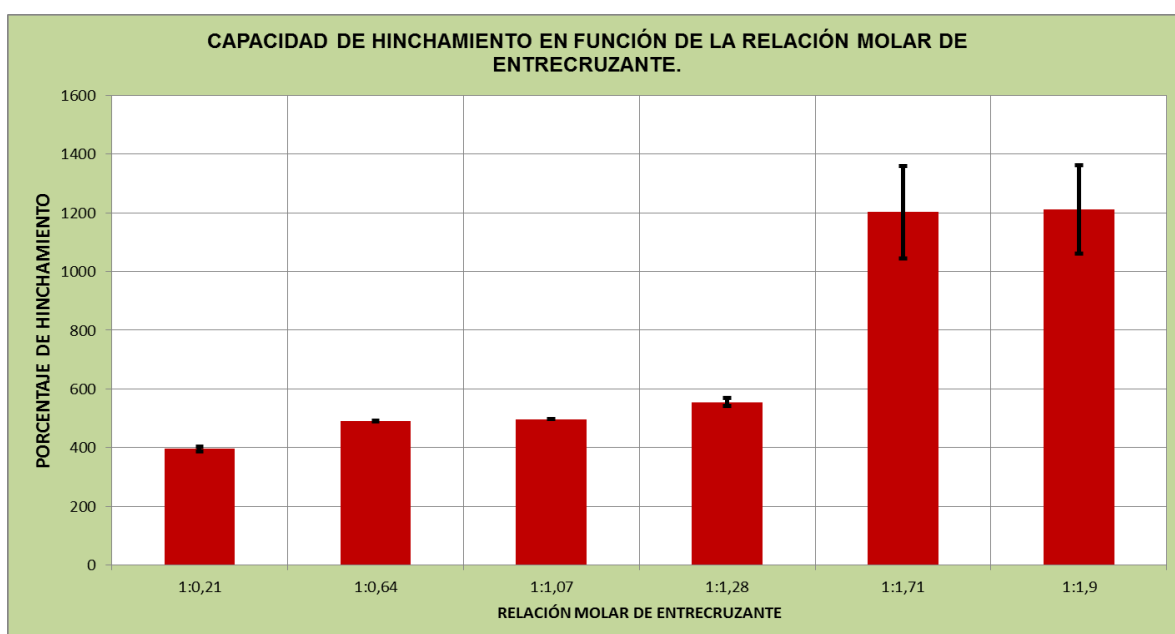
**Figura 8.** Gráfica porcentaje de hinchamiento en la prueba de absorción de 100 minutos en las distintas relaciones molares de hidroxilos de Poliglicerol y carboxilos del ácido cítrico.



La gráfica 9 muestra los resultados de hinchamiento después de sumergir las muestras 24 horas en agua destilada. El hidrogel que más capacidad de hinchamiento tuvo fue el que tiene relación molar (1:1.9) con un hinchamiento del 1211%, seguido de la relación molar (1:1.71) con 1202 %, (1:1.28) con 555%, (1:1.07) con 496%, (1:0.64) con 491% y (1:0.21) con 395%. En esta prueba se observa una relación entre la cantidad de entrecruzante y la capacidad de hinchamiento del material; entre mas entrecruzante tiene el

polímero mayor capacidad de hinchamiento. De los resultados obtenidos se observa un incremento considerable en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles con relaciones molares de (1:1.9) y (1:1.71). Estos hidrogeles tienen una capacidad de hinchamiento de más del doble en comparación con los otros materiales estudiados.

**Figura 9.** Gráfica de la capacidad de hinchamiento en función de la relación de entrecruzante a 24 horas.

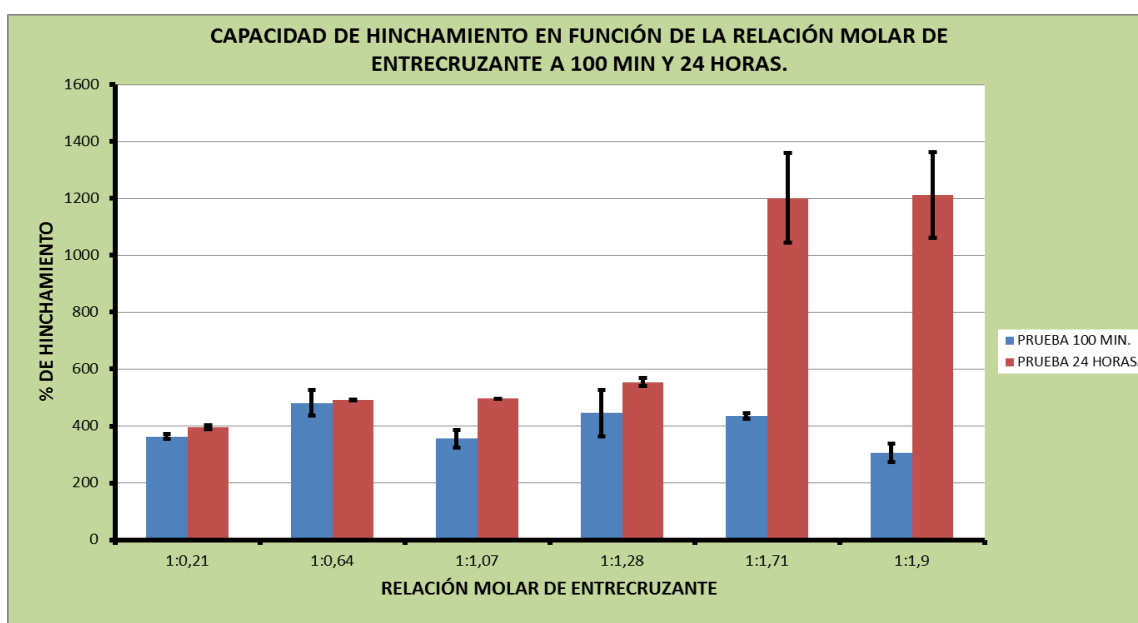


De manera general, los hidrogeles tienen la habilidad de hincharse cuando se ponen en contacto con un solvente termodinámicamente compatible. Cuando un hidrogel en su estado inicial está en contacto con las moléculas de solvente, éste último ataca la superficie del hidrogel y penetra dentro de la red polimérica y las mallas elásticas de la red empiezan a expandirse permitiendo a otras moléculas de solvente penetrar dentro de la red del hidrogel [16]. Adicionalmente, el proceso de absorción es dependiente del tamaño de los poros de la red polimérica. Cuando el tamaño de los poros es pequeño, el principal mecanismo de hinchamiento es debido a difusión molecular, el cual es lento, y las moléculas de agua se encuentran enlazadas a los grupos hidrófilos de la red. Por otra parte, cuando el tamaño de los poros es significativamente grande, se presenta una rápida admisión de agua dentro de la estructura

porosa ya que se presentan amplios canales capilares interconectados y las moléculas de agua se almacenan principalmente en los volúmenes libres del polímero [17- 18].

La figura 10 muestra la comparación del porcentaje de hinchamiento de hidrogeles con diferentes relaciones molares Poliglicerol: ácido cítrico a 100 minutos y 24 horas.

**Figura 10.** Capacidad de hinchamiento del hidrogel a 100 minutos y 24 horas.



Una posible explicación a los resultados obtenidos es que el tamaño de los poros en la red entrecruzada del Poliglicerol Éster no es homogéneo debido a las posibles reacciones de entrecruzamiento mostradas en la figura 4, y esta no homogeneidad se incrementa a mayor cantidad de entrecruzante utilizado. El aparente equilibrio de hinchamiento alcanzado por las redes entrecruzadas con relaciones molares mayores de uno de ácido cítrico, podría ser debido a que en los primeros 100 minutos de contacto con el agua, ésta ocupó rápidamente los grandes volúmenes libres de la red polimérica, lo que podría haber hecho aún más lento el proceso de difusión en los poros pequeños del polímero. Con el transcurso del tiempo, el agua se pudo difundir por los poros más pequeños enlazándose con los grupos hidrófilos de la red. Como resultado de este

fenómeno cinético, tras 24 horas de absorción el porcentaje de hinchamiento aumenta de manera drástica.

Por otra parte, cuando la temperatura de transición vítrea (*VER 3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido*) está por encima de la temperatura de los experimentos de absorción, como es el caso en todos los hidrogeles estudiados, las cadenas de polímero no presentan una movilidad adecuada para permitir una rápida difusión a lo más profundo de la estructura polimérica [19- 20]. Lo anterior podría explicar también el hecho que el mayor porcentaje de hinchamiento se presente en un periodo largo de contacto entre el solvente y el hidrogel.

**\* Las gráficas y tablas de la prueba de absorción de todas las relaciones molares están en el ANEXO E.**

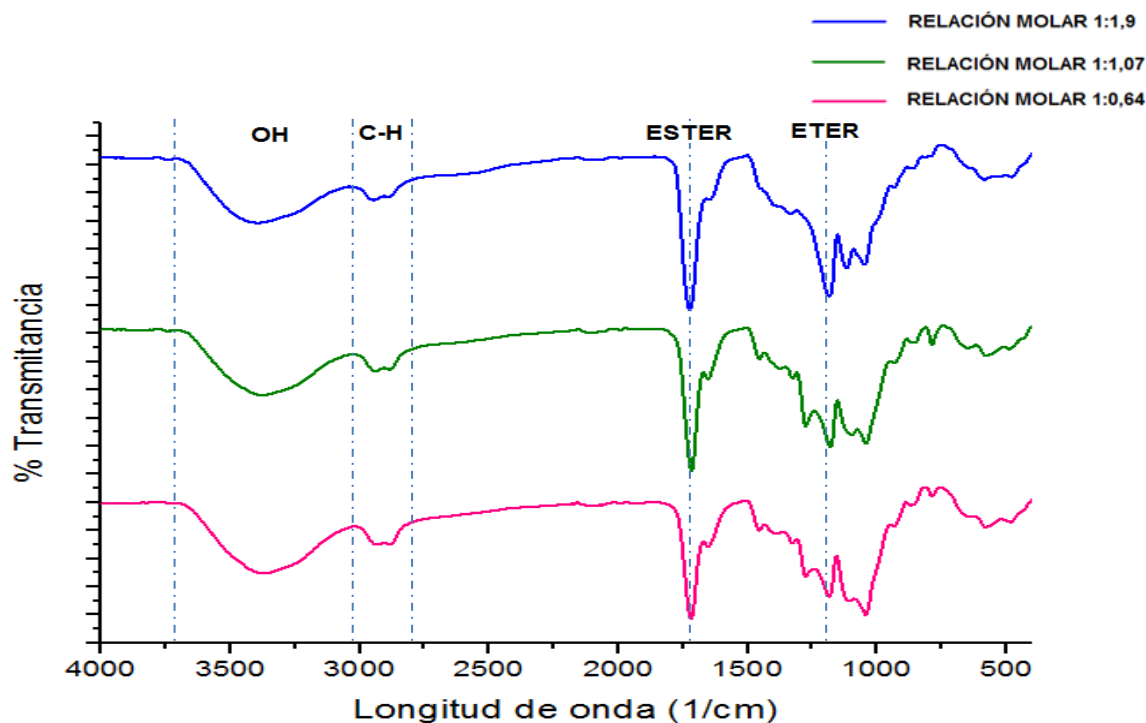
### **3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La figura 11 muestra la comparación de los espectros FT-IR de tres hidrogeles con diferentes relaciones molares Poliglicerol: ácido cítrico. En los tres casos, se observa la señal característica de la tensión del enlace O-H en la región de 3000 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ ; sin embargo, a medida que aumenta la relación molar de ácido cítrico en la red polimérica, se evidencia una disminución, aunque moderada, de la intensidad de esta banda. Esta disminución de la banda del grupo funcional hidroxilo se podría explicar a que al aumentar la relación molar de ácido cítrico en los hidrogeles, mayor cantidad de hidroxilos terminales del Poliglicerol se consumen en las reacciones de entrecruzamiento.

Además de la banda del grupo hidroxilo, los principales picos asociados con la estructura del Poliglicerol, base del hidrogel, se observan en los tres espectros de la figura 14. Las absorciones de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con la tensión del enlace éter y las bandas amplias correspondientes a la tensión C-H (alquilo) se evidencian en el rango de 2750 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Sin embargo, pese a que la cantidad de Poliglicerol es constante en los hidrogeles, se evidencia una variación en la intensidad de la banda correspondiente al grupo funcional éter. Lo anterior puede indicar que los grupos hidroxilos del ácido

cítrico, estarían formando enlaces éter con otras unidades de ácido cítrico ó con grupos funcionales del Poliglicerol (ver figuras 4b y 4c).

**Figura 11.** Espectro ir a distintas relaciones molares de entrecruzante.

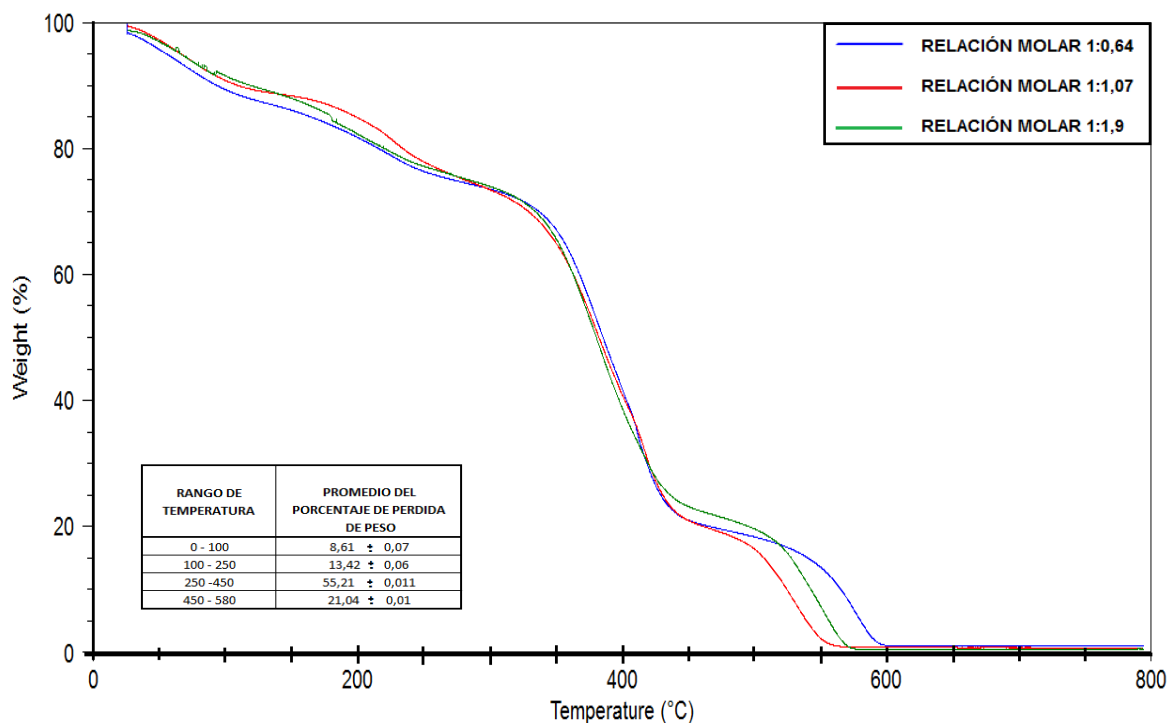


Finalmente se observa en los tres espectros la presencia del grupo funcional éster en el rango de  $1600$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ ; ratificando así, la reacción de entrecruzamiento mediante reacciones de esterificación entre grupos carboxílicos del ácido cítrico y grupos hidroxilos ya sean del Poliglicerol o de ácido cítrico ya que, al igual que en la tensión del enlace éter, se evidencia un aumento de la intensidad del pico éster a medida que incrementa la relación molar de ácido cítrico en el hidrogel.

### 3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio de esta prueba se pudo determinar la pérdida de peso del material en función de la temperatura, la cual se aprecia en el cambio de pendiente de cada una de las curvas de pérdida de peso (Figura 12)

**Figura 12.** Termograma Poliglicerol éster a distintas relaciones molares de entrecruzante.



Al analizar los termogramas, se puede observar que el comportamiento de las tres curvas es muy similar, es decir, las propiedades térmicas del material, no se ven afectadas por la cantidad de entrecruzante. En las tres curvas se distinguen cuatro zonas o cuatro caídas de pendiente. La primera que va hasta 100 °C representa la pérdida de peso por ebullición del agua. La segunda pendiente, que va hasta una temperatura de 250°C representa posiblemente una pérdida de peso por descomposición de glicerol \***ANEXO F. Termogramas Elementos precursores del PGE.** Entre 250 °C y 450 °C se presenta la mayor pérdida de peso, alrededor del 55% del material, es decir, en este rango de temperatura, representa posiblemente, la descomposición tanto del ácido cítrico

como de la estructura misma del material entrecruzado. , quedando tan solo un 20% del material el cual se descompone en temperaturas superiores a 450°C, posiblemente compuestos carbonados, para terminar a los 580°C en cenizas.

Según este análisis, se puede conocer la temperatura máxima de trabajo del PGE la cual estaría cercana a los 250 °C, pues a temperaturas mayores a esta, se presenta la mayor descomposición del material, alrededor de 55%, descomponiéndose la estructura del PGE.

### **3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

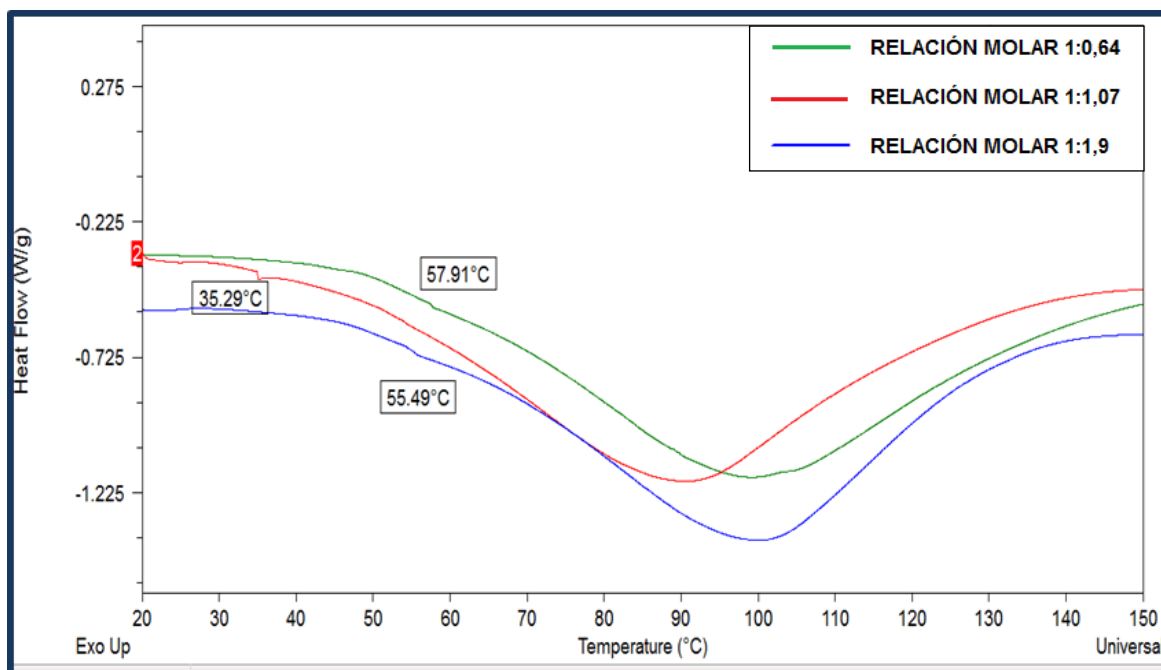
Este análisis térmico fue realizado para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales.

En la gráfica 13, se observa la variación en la temperatura de transición vítrea de tres hidrogeles con diferente cantidad de entrecruzante. La temperatura de transición vítrea para la relación molar de 1:0,64 fue alrededor de 58°C, la de la relación molar de 1:1.9 fue de aproximadamente 55 °C, mientras que para el hidrogel con una relación molar de 1:1.07 fue de 35°C.

Al aumentar la cantidad de agente entrecruzante de la red polimérica, se restringe la movilidad de las cadenas, lo que conlleva a un incremento de la temperatura de transición vítrea. Las relaciones molares Poliglicerol: ácido cítrico de 1:0.64 y 1:1.9 presentan una temperatura de transición vítrea cercana y más alta que la temperatura de transición vítrea de la relación molar Poliglicerol: ácido cítrico 1:1.07. El hecho que estos dos materiales presenten una temperatura de transición vítrea cercana, a pesar de tan amplia diferencia de cantidad de agente entrecruzante, posiblemente es debido a que en el caso del hidrogel con la mayor relación molar de ácido cítrico, el exceso de agente entrecruzante permite múltiples posibilidades de entrecruzamiento mediante reacciones de esterificación y eterificación. Por lo tanto, la red polimérica resultante presenta una alta densidad de entrecruzamiento y en consecuencia, muy poca flexibilidad de las cadenas del polímero. Posiblemente, el volumen

libre y el tamaño promedio de los poros del hidrogel no es pequeño, a pesar de la alta densidad de entrecruzamiento. Lo anterior podría deberse a que, el exceso de ácido cítrico permite un crecimiento de las cadenas entrecruzantes mediante enlaces de esterificación (ver figura 4b).

**Figura 13.** DSC hidrogel de Poliglicerol éster a distintas relaciones molares de entrecruzante.



En el caso contrario, en la relación con menor relación molar de ácido cítrico, la poca cantidad de agente entrecruzante no permite un crecimiento de las cadenas poliméricas entrecruzadas por lo que el entrecruzamiento debido a reacciones de esterificación y eterificación con el Poliglicerol produce, de igual manera, un material densamente entrecruzado aunque con tamaños de poro y volúmenes libres pequeños. Cabe resaltar que aunque los dos materiales presentan características de densidad de entrecruzamiento similares, no presentan las mismas propiedades de hinchamiento, tal como se mostró anteriormente. Esto puede ser debido a que el hidrogel que presenta un exceso de ácido cítrico, a pesar de presentar una alta densidad de entrecruzamiento, presenta de manera probable, una estructura con tamaño promedio grande de poro y además, una cantidad significativamente mayor de

poros y volúmenes libres para el almacenamiento del agua, debido precisamente a la incorporación de cuantiosas unidades de ácido cítrico.

El hidrogel con una relación molar Poliglicerol: ácido cítrico 1:1.07 presenta una temperatura de transición vítrea claramente menor a los otros materiales. Lo anterior significa que presenta cadenas flexibles entrecruzadas ya que, no presenta un exceso de ácido cítrico que conllevaría a una estructura con densidad de entrecruzamiento alta. Sin embargo, sí contiene la cantidad suficiente de ácido cítrico, que permite el crecimiento de la cadena que entrecruza al Poliglicerol. Se produciría entonces, una red polimérica con densidad de entrecruzamiento baja y buena capacidad de hinchamiento ya que presenta amplios volúmenes libres **[21-22]**.

Los picos endotérmicos observados en los termogramas entre 90 – 110°C son causados por evaporación de pequeños trazos de humedad de los hidrogeles.

## CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de un hidrogel a partir de glicerol puro como monómero, el cual al polimerizarse, forma largas cadenas ramificadas de Poliglicerol. Estas cadenas son sometidas a un proceso de entrecruzamiento por medio de una reacción de esterificación usando ácido cítrico, lo cual hace, que las cadenas de Poliglicerol se unan, de tal forma que se genere una red tridimensional, obteniéndose el PGE.
- Se comprobó que dependiendo de la cantidad de ácido cítrico que se le adicione a la reacción de esterificación para entrecruzar las cadenas de Poliglicerol, las propiedades de los hidrogeles no son las mismas. Específicamente se comprobó que usando una relación molar mayor entre el número de hidroxilos que posee el Poliglicerol y el número de carboxilos del ácido cítrico, se aumenta la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles.

## RECOMENDACIONES

- Hacer pruebas de absorción con tiempos mayores a 24 horas y observar si el material sigue absorbiendo agua o llegó a su equilibrio fisicoquímico.
- Evaluar el comportamiento del material en la prueba de absorción a una temperatura mayor que la de transición vítrea ( $T_g$ ).

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] OKANO T., YAMADA N., OKUHARA M., SAKAI H., SAKURA I. Mechanism of cell detachment from temperatura-modulated, hydrophilic-hydrophobic polymer surfaces. En: Biomaterials. 1995. Vol. 16.p. 297-303.
- [2] ESCOBAR J., GARCIA D., VALERINO A., ZALDIVAR D., HERNAEZ E., KATIME I. Influencia De La Temperatura y La Composicion De Los Copolimeros Sobre El Proceso De Hinchamiento En Hidrogeles De Poli-(N- isopropilacrilamida-CO-N,N, Dimetilacrilamida). En: Revista Iberoamericana de Polimeros.2003.Vol.4.
- [3] ESCOBAR J., AGÜERO L., ZALDIVAR D., RAMIREZ E. Estudio de hinchamiento “in vitro” y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli (acrilamida-CO-acidometacrilico). En: Biomecanica. 2000. Vol. 8. p. 54-57.
- [4] DYRE J., HVIDT S., ALMDAL K., KRAMER O. Towards a phenomenological definition of the term “gel”. En: Polymer Gels and Networks.1993.Vol.1.p. 5-17.
- [5] DEMITRI C., DEL SOLE R., SCALERA F., SANNINO A., VASAPOLLO G., MAFFEZZOLI A., AMBROSIO L., NICOLAIS L. Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid. En: Journal of Applied Polymer Science. 2008.p. 2453-2460.
- [6] GANJI F., VASHEGHANI-FARAHANI S., VASHEGHANI- FARAHANI E. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. En: Iranian Polymer Journal. 2010. Vol. 19. No. 5. p. 375-398.

**[7]** RICHTER M., KRISNANDI Y., ECKLET R., MARTIN A. Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by  $C_5HCO_3$ . En: Catalysis communications. 2008. Vol. 9. p. 2112- 2116.

**[8]** LIU R., WANG T., LIU C., JIN Y. Highly selective and stable  $CSHCO_3/Nb_2O_5$  catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. En: Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34. p. 2174-2182.

**[9]** LIU P., DERCHI M., HENSEN E. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 2013. p. 124-131.

**[10]** BAI R., WANG Y., WANG S., MEI F., LI T., LI G. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by  $NaOH/ - Al_2O_3$ . En: Fuel Processing Technology. 2013. p. 209-214.

**[11]** SUNDER A., HANSELMANN R., FREY H., MULHAUPT R. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring- Opening Multibranching Polymerization. En: Macromolecules. 1999. p. 4240-4246.

**[12]** SALEHPOUR S., DUBÉ M., Towards the sustainable Production of Higher- Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular Journals. 2011. p. 1284- 1293.

**[13]** NIBERLE J., HYPERBRANCHED POLYGLYCEROLS AS BUILDING BLOCKS FOR COMPLEX AMPHILIC STRUCTURES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS. Trabajo de grado (Doctor en Ciencias). Mainz. Universidad Johannes Gutenberg. 2008 .p.184.

**[14]** SALEHPOUR S., ZULIANI C., DUBÉ M. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. p. 92-99.

**[15]**GYAWALI D., NAIR P., ZHANG Y., TRAN R., ZHANG C.,SAMCHUKOV M., MAKAROV M., KIM H., YANG J. Citric acid-derived *in situ* crosslinkable biodegradable polymers for cell delivery. En:Biomaterials. 2010. p. 9092- 9105.

**[16]**PATEL A., MEQUANINT K. Hydrogel Biomaterials. En: Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges. 1ra Ed. Rijeka, Croatia. Reza Fazel-Rezai. 2011. P. 275- 296.

**[17]**GARCIA R., MENDOZA A. Estudio de las propiedades morfológicas y reológicas de una red híbrida de Polimeros sintetizada a partir de tres Biopolimeros: Gelatina/Quitosan/Dextran. En: Revista Iberoamericana de PolimerosGarcia-Chavez y Mendoza Martinez. 2010. Vol. 11. p. 88- 109.

**[18]** DORKOOSH F., VERHOEF J., BORCHARD G., RAFIEE-TEHRANI M., VERHEIJDEN J. JUNGINGER H. Intestinal absorption of human insulin in pigs using delivery systems based on superporoushidrogel polymers. En: International Journal of Pharmaceutics. 2002. p. 47- 55.

**[19]** LIU H., YONG NG T., KIN YEW Y., YONG LAM K. Modeling and Simulation of the Swelling Behaviour of Ph- stimulus- Responsive Hydrogels. En: Biomacromolecules. 2005. p. 109-120.

**[20]** BAJPAI A., SHUKLA S., BHANU S. KANKANE S. Responsive polymers in controlled drug delivery. En: Progress in Polymer Science. 2008. p. 1088-1118.

**[21]** MITHL KUMAR N., KANNY K. A Novel Biodegradable Poly (Hydroxybutanedioic Acid-CO-2- hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic Acid) copolymer for water Treatment Applications. En: Open Journal of Organic Polymer Materials. 2013. p. 53-58.

**[22]** MENZEL C., OLSSON E., PLIVELIC T., ANDERSSON R., JOHANSSON C., KUKTAITE R., JARNSTROM L., KOCH K. Molecular Structure of citric acid cross- linked starch films. En:CarbohydratePolymers. 2013. p. 270-276.

## BIBLIOGRAFIA

BAI R., WANG Y., WANG S., MEI F., LI T., LI G. Synthesis of glicerol carbonate from glicerol and dimethyl carbonate catalized by NaOH/ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En: Fuel Processing Technology. 2013. p. 209-214.

BAJPAI A., SHUKLA S., BHANU S. KANKANE S. Responsive polymers in controlled drug delivery. En: Progress in Polymer Science. 2008. p. 1088-1118.

DEMITRI C., DEL SOLE R., SCALERA F., SANNINO A., VASAPOLLO G., MAFFEZZOLI A., AMBROSIO L., NICOLAIS L. Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid. En: Journal of Applied Polymer Science. 2008.p. 2453-2460.

DORKOOSH F., VERHOEF J., BORCHARD G., RAFIEE-TEHRANI M., VERHEIJDEN J. JUNGINGER H. Intestinal absorption of human insulin in pigs using delivery systems based on superporoushidrogel polymers. En: International Journal of Pharmaceutics. 2002. p. 47- 55.

DYRE J., HVIDT S., ALMDAL K., KRAMER O. Towards a phenomenological definition of the term "gel". En: Polymer Gels and Networks.1993.Vol.1.p. 5-17.

ESCOBAR J., AGÜERO L., ZALDIVAR D., RAMIREZ E. Estudio de hinchamiento "in vitro" y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli (acrilamida-CO-acidometacrilico). En: Biomecanica. 2000. Vol. 8. p. 54-57.

ESCOBAR J., GARCIA D., VALERINO A., ZALDIVAR D., HERNAEZ E., KATIME I. Influencia De La Temperatura y La Composicion De Los Copolimeros Sobre El Proceso De Hinchamiento En Hidrogeles De Poli-(N- isopropilacrilamida-CO-N,N, Dimetilacrilamida). En: Revista Iberoamericana de Polimeros.2003.Vol.4.

GANJI F., VASHEGHANI-FARAHANI S., VASHEGHANI- FARAHANI E. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. En: Iranian Polymer Journal. 2010. Vol. 19. No. 5. p. 375-398.

GARCIA R., MENDOZA A. Estudio de las propiedades morfológicas y reologicas de una red híbrida de Polimeros sintetizada a partir de tres Biopolimeros: Gelatina/Quitosan/Dextran. En: Revista Iberoamericana de PolimerosGarcia-Chavez y Mendoza Martinez. 2010. Vol. 11. p. 88- 109.

GYAWALI D., NAIR P., ZHANG Y., TRAN R., ZHANG C.,SAMCHUKOV M., MAKAROV M., KIM H., YANG J. Citric acid-derived *in situ* crosslinkable biodegradable polymers for cell delivery. En:Biomaterials. 2010. p. 9092- 9105.

LIU P., DERCHI M., HENSEN E. Synthesis of glicerol carbonate by transesterification of glicerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 2013. p. 124-131.

LIU H., YONG NG T., KIN YEW Y., YONG LAM K. Modeling and Simulation of the Swelling Behaviour of Ph- stimulus- Responsive Hydrogels. En: Biomacromolecules. 2005. p. 109-120.

**[13]** LIU R., WANG T., LIU C., JIN Y.Highly selective and stable CSHCO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for dehydration of glicerol to acrolein. En: Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34. p. 2174-2182.

MITHL KUMAR N., KANNY K. A Novel Biodegradable Poly (Hydroxybutanedioic Acid-CO-2- hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic Acid) copolymer for water Treatment Applications. En: Open Journal of Organic Polymer Materials. 2013. p. 53-58.

MENZEL C., OLSSON E., PLIVELIC T., ANDERSSON R., JOHANSSON C., KUKTAITE R., JARNSTROM L., KOCH K. Molecular Structure of citric acid cross- linked starch films. En:CarbohydratePolymers. 2013. p. 270-276.

NIBERLE J., HYPERBRANCHED POLYGLYCEROLS AS BUILDING BLOCKS FOR COMPLEX AMPHILIC STRUCTURES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS. Trabajo de grado (Doctor en Ciencias). Mainz. Universidad Johannes Gutenberg. 2008 .p.184.

OKANO T., YAMADA N., OKUHARA M., SAKAI H., SAKURA I. Mechanism of cell detachment from temperatura-modulated, hydrophilic-hydrophobic polymer surfaces. En: Biomaterials. 1995. Vol. 16.p. 297-303.

PATEL A., MEQUANINT K. Hydrogel Biomaterials. En: Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges. 1ra Ed. Rijeka, Croatia. Reza Fazel-Rezai. 2011. P. 275- 296.

RICHTER M., KRISNANDI Y., ECKLET R., MARTIN A. Homogeneously catalized batch reactor glycerol etherification by  $C_5HCO_3$ . En: Catalysis communications. 2008. Vol. 9. p. 2112- 2116.

SALEHPOUR S., DUBÉ M., Towards the sustainable Production of Higher- Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular Journals. 2011. p. 1284- 1293.

SALEHPOUR S., ZULIANI C., DUBÉ M. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. p. 92-99.

SUNDER A., HANSELMANN R., FREY H., MULHAUPT R. Controlled Synthesis of HyperbranchedPolyglycerols by Ring- Opening Multibranching Polymerization. En: Macromolecules. 1999. p. 4240-4246.

## ANEXOS

### ANEXO A. Relaciones Molares

Con el fin de determinar la relación molar del Poliglicerol con el ácido cítrico se procede a hacer el cálculo del número de moles de hidroxilo presentes en el Poliglicerol. Para ello, se determina como primera medida el índice de hidroxilo de este polímero mediante la norma ASTM D4275-11, la cual se utiliza para medir los grupos hidroxilo presentes en poliésteres y polioles de poliésteres, entre otros. La norma consta de 5 posibles métodos de medición. El presente trabajo empleo el método de ensayo A — “ACETILACION”.

Se realizaron 2 mediciones del índice de hidroxilo a una muestra de Poliglicerol.

$$\text{Indice de hidroxilo} = [(B - A)N \times 56,1] / w$$

Dónde:

**A:** NaOH requerido para la titulación de la muestra, ml

**B:** NaOH requerido para la titulación del blanco, ml

**N:** Normalidad del NaOH

**W:** Peso de la muestra utilizada, g

**Tabla A1.** Datos experimentales para el cálculo del índice de hidroxilo

S	Coeficientes	Muestra Poliglicerol 1	Muestra Poliglicerol 2
a	<b>A</b>	24.6 (mL)	24.9(mL)
c	<b>B</b>	31.5(mL)	31.5(mL)
a	<b>N</b>	0.5	0.5
n	<b>W</b>	0.3871g	0.3839g
d	<b># OH</b>	<b>500(mg KOH/g PG)</b>	<b>470(mg KOH/g PG)</b>
o			

un valor promedio de los valores obtenidos. El índice de hidroxilo (IH) del Poliglicerol es 485 mg KOH/g.

También, se determinó el valor del peso promedio final del Poliglicerol luego de repetir en 4 oportunidades el experimento con el fin de estandarizar el tiempo y condiciones de reacción.

**Tabla A2.** Peso del Poliglicerol

No. Experimento	Peso del Poliglicerol	% Error
Experimento 1	6g	4,82%
Experimento 2	7,6465g	-21,29%
Experimento 3	5,2661g	16,46%
Promedio	6,3042g	0.003%

Con lo anterior, se procede a determinar el número de moles de hidroxilo del Poliglicerol mediante la expresión:

$$\# \text{ moles de PG} = \frac{g \text{ poliglicerol} * IH \left( mg \frac{KOH}{g} \right)}{1000 * 56.1 \frac{g KOH}{mol}}$$

Entonces,

$$\# \text{ moles PG} = \frac{6.3042g \times 485 \left( mg \frac{KOH}{g} \right)}{1000 * 56,1 g \frac{KOH}{mol}} = 0,0545 \text{ moles PG}$$

Una vez calculado el número de moles de hidroxilos del PG, se determina el número de moles de carboxilos de ácido cítrico (AC) mediante la siguiente ecuación:

$$\# \text{ moles de ácido cítrico} = \frac{g \text{ de ácido cítrico} \times \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular}}$$

Dónde:

**Funcionalidad = 3.** Presenta en su estructura ese número de grupos COOH.

**Peso molecular = 192,124 g/mol**

A partir de esta fórmula y variando los gramos de ácido cítrico, se obtienen las diferentes relaciones entre el número de hidroxilos del Poliglicerol y el número de carboxilos del ácido cítrico.

**Tabla A3.** Cantidad de ácido cítrico usado en las distintas relaciones molares entre el glicerol y el ácido cítrico.

<b>RELACION MOLAR</b>	<b># moles AC</b>	<b># moles PG</b>	<b>ÁCIDO CITRICO (g)</b>
<b>1: 0,21</b>	<b>0,011709</b>	<b>0,0545</b>	<b>0,7499</b>
<b>1: 0,64</b>	<b>0,03512</b>	<b>0,0545</b>	<b>2,2497</b>
<b>1: 1,07</b>	<b>0,05855</b>	<b>0,0545</b>	<b>3,746</b>
<b>1: 1,28</b>	<b>0,07025</b>	<b>0,0545</b>	<b>4,49</b>
<b>1: 1,71</b>	<b>0,093678</b>	<b>0,0545</b>	<b>5,99</b>
<b>1: 1,9</b>	<b>0,105389</b>	<b>0,0545</b>	<b>6,749</b>

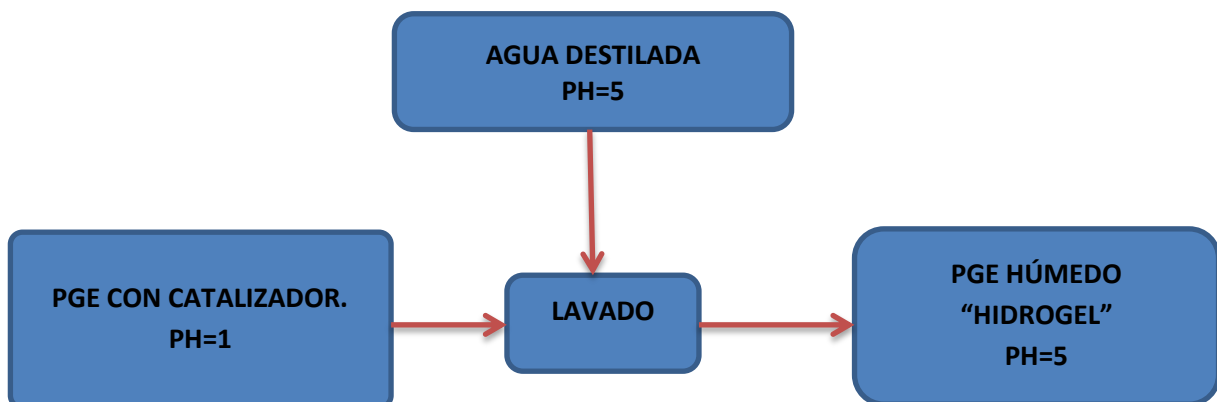
## ANEXO B. Protocolo de lavado y secado

### LAVADO

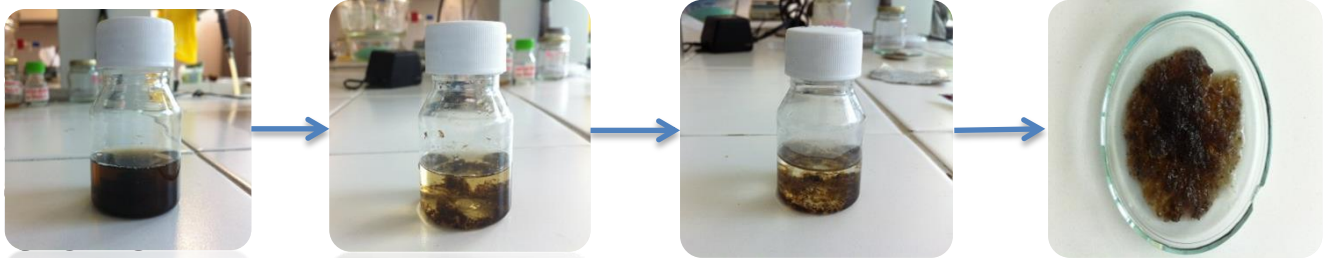
1. El PGE obtenido en las distintas relaciones molares de entrecruzante se deja en agua destilada por un tiempo de 8 horas.
2. Se mide el PH cumplidas las primeras 8 horas. Las primeras mediciones arrojan un pH=1.
3. Si el PH continua siendo ácido, se realiza un cambio de agua y se deja nuevamente 8 horas.
4. El proceso de lavado termina cuando el pH de la solución (PGE + agua destilada) adquiere el mismo pH del agua destilada (pH=5). En este punto gran cantidad del ácido ha sido retirado.

**NOTA:** A medida que se retira el ácido sulfúrico por medio del lavado, el PGE empieza a hincharse, tomando apariencia gelatinosa (Hidrogel)

FIGURA B1. Esquema general del proceso de lavado



**FIGURA B2. Lavado del PGE hasta llevarlo a un PH=5.**

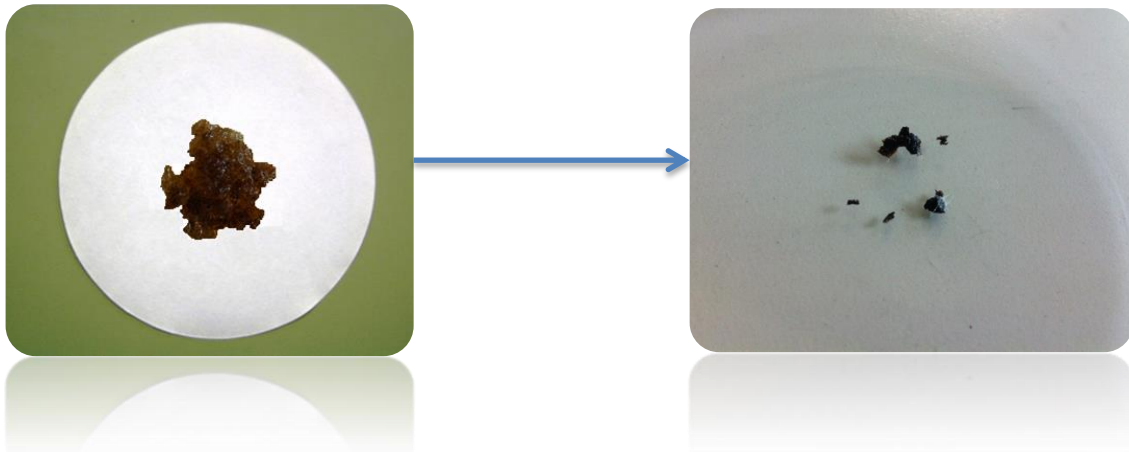


1. El PGE húmedo en forma de hidrogel se deja en papel filtro por 24 horas a temperatura ambiente.
2. Transcurrido este tiempo, el PGE ha perdido su tamaño y peso, obteniendo un sólido seco denominado xérogel.

**FIGURA B3. Esquema general del proceso de secado.**



**FIGURA B3. Secado del PGE hasta llevarlo a su forma de xérogel.**



## ANEXO C. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría, TGA, es un grupo de procedimientos de análisis térmico en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Podemos diferenciar entre una serie de métodos térmicos en función de las diferentes propiedades medidas de los programas de temperatura. Estos métodos tienen aplicación tanto en el control de calidad como en la investigación de productos industriales: polímeros, productos farmacéuticos, minerales, metales y aleaciones.

Básicamente se pueden definir tres tipos de análisis gravimétricos: uno isotérmico; en donde la temperatura se mantiene constante mientras se registran los cambios de masa, otro cuasi isotérmico; en el que la muestra se calienta mientras la masa es constante y se va estabilizando la temperatura a medida que se producen los cambios de masa, y un tercer análisis llamado termogravimétrico dinámico; en el que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada. Es este último, el empleado en este trabajo, el cual arroja los resultados mediante un termograma, una gráfica en donde se representa la variación de la masa, en porcentaje de pérdida, en función de la temperatura.

Para este tipo de análisis, en una muestra determinada, la variación de la masa en función de la temperatura, suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo<sup>1</sup>.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un

pequeño termopar cerca de la muestra. Las termobalanzas utilizan normalmente un ordenador para el control de rutina de la temperatura, que compara automáticamente la tensión salida del termopar con una tabla que se almacena en la memoria y relaciona las tensiones con la temperatura.

## **ANEXO D. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

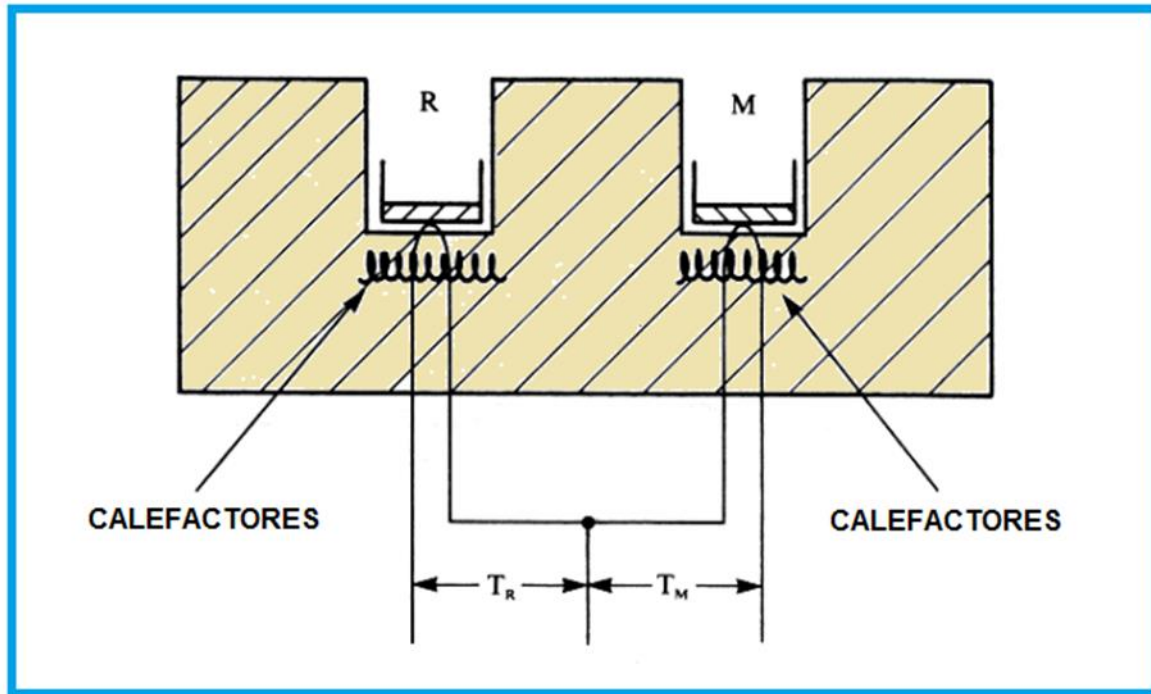
La calorimetría diferencial de barrido, DSC, es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Esta técnica presenta un elevado grado de sensibilidad y una rápida velocidad de análisis la cual ha sido muy importante en el campo de la Ciencia de Materiales<sup>2</sup>.

Todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC, por lo cual es empleada para medir el calor específico y propiedades en las que varía el calor específico como la temperatura de transición vítrea o la transición de Curie, transiciones de fase, polimorfismos, determinación de puntos de fusión, determinación de parte amorfas y cristalinas, cinéticas de reacción, tiempo e inducción a la oxidación y descomposición.

Generalmente el DSC se puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600°C. El DSC se emplea fundamentalmente para caracterización de polímeros cuando sufren las transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura.

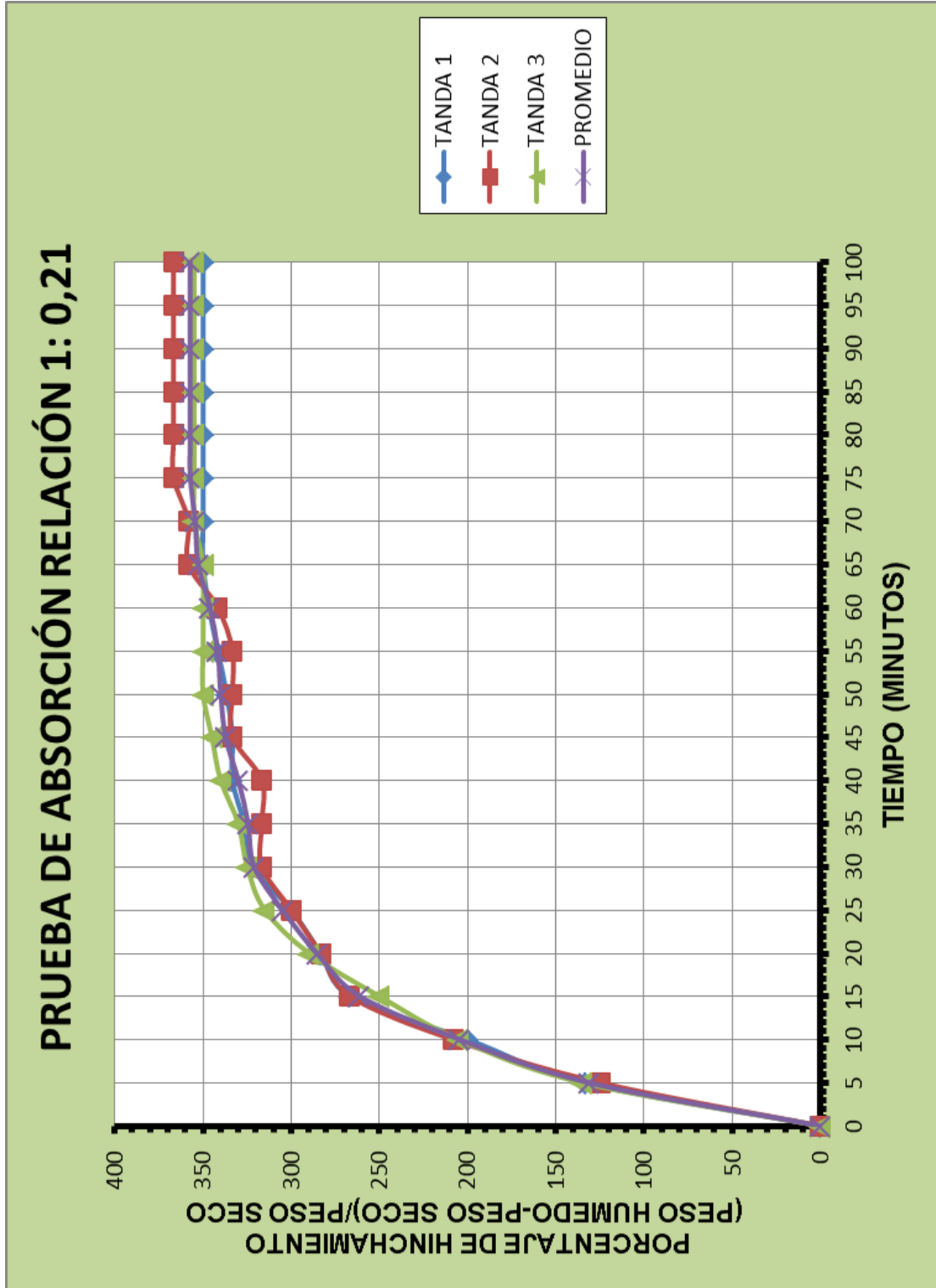
El funcionamiento general del DSC está basado en dos cápsulas (Figura C1), una contiene la muestra (M) a analizar y la otra está generalmente vacía y es llamada cápsula de referencia (R); cada una posee calefactores individuales y un sistema de control que comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra (TM) y la referencia (TR). Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Así, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

**Figura D1.** Esquema de un aparato de DSC. Figura tomada de: ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993



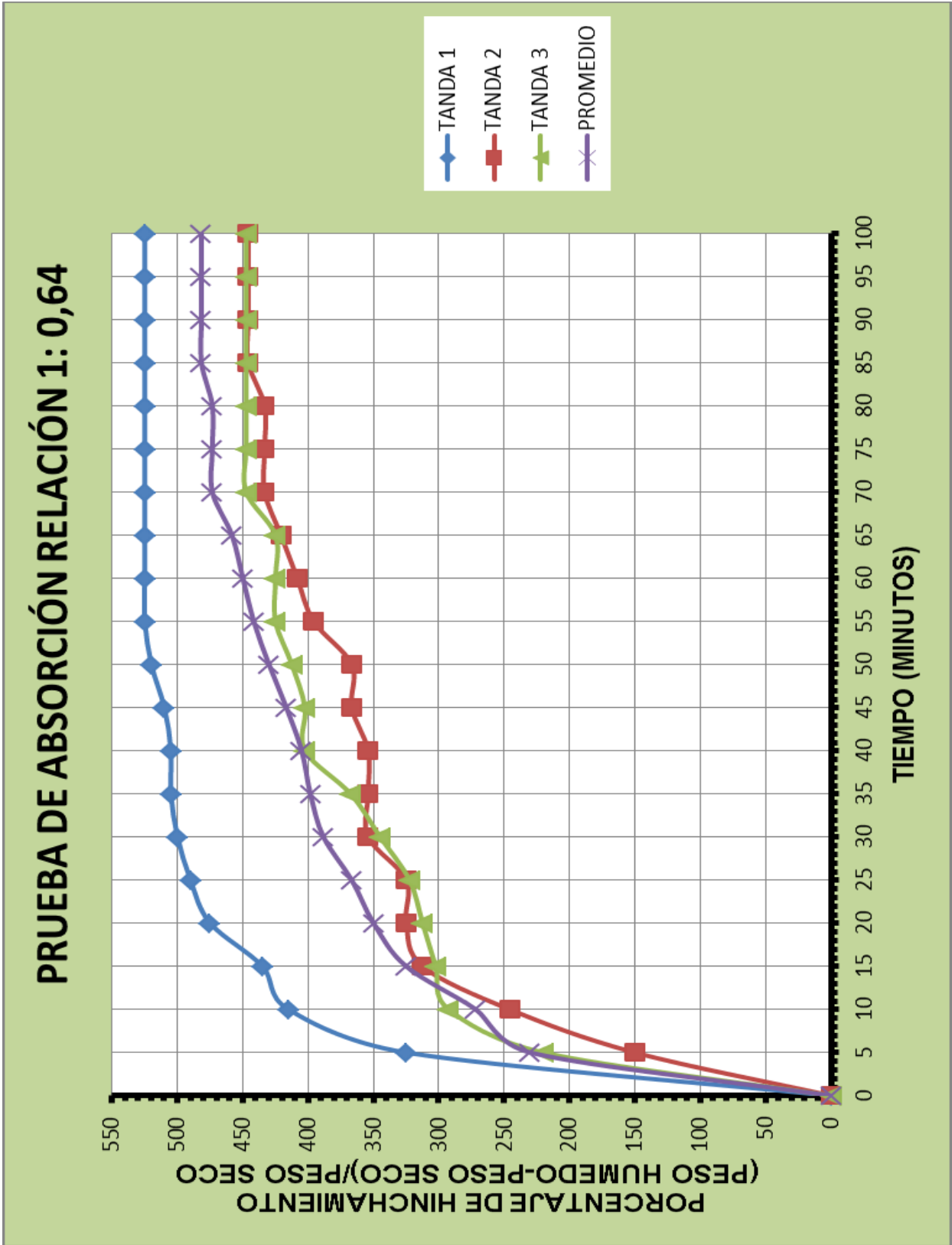
ANEXO E. Tablas y gráficas de la prueba de absorción de todas las relaciones molares

RELACIÓN MOLAR 1: 0,21



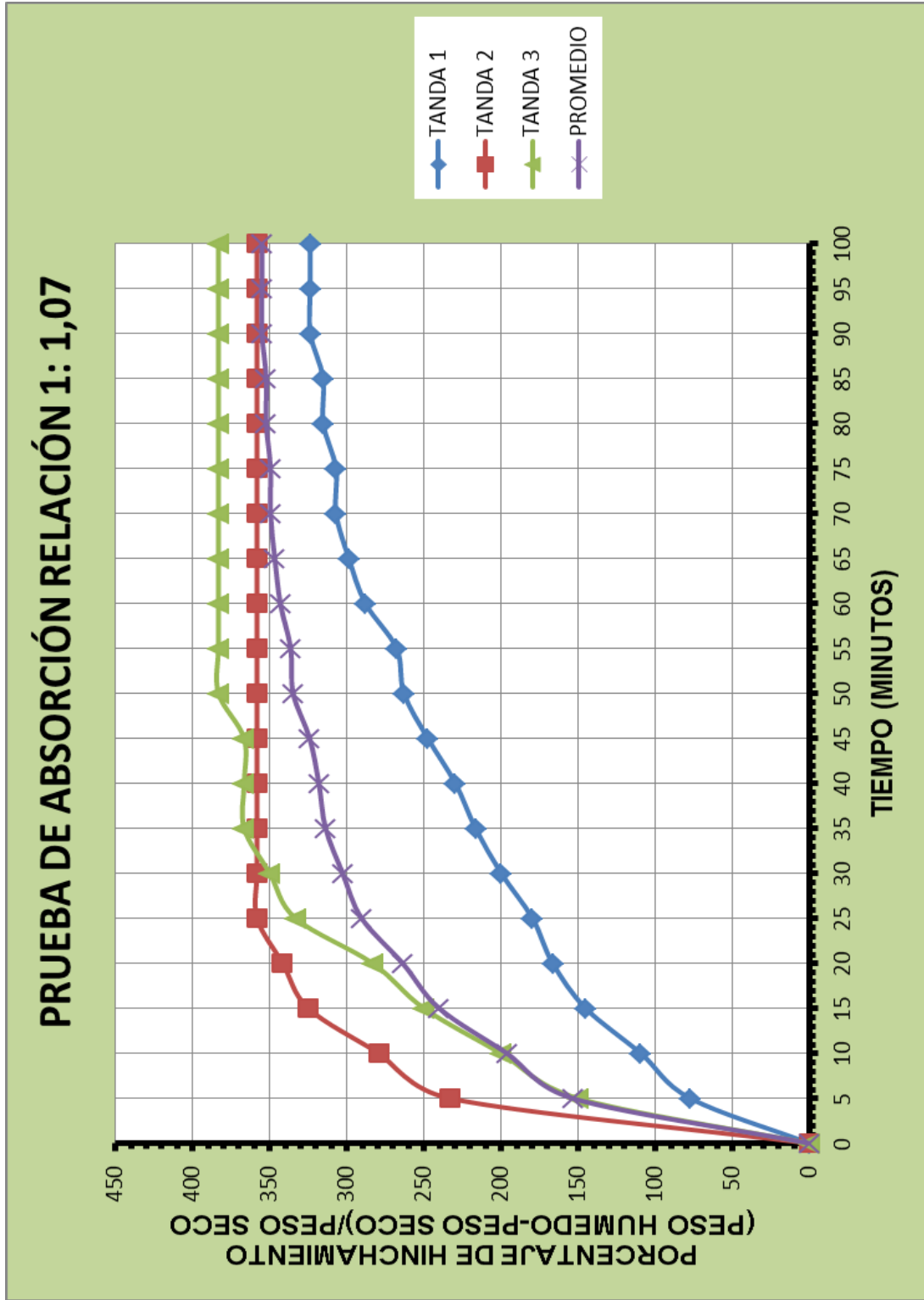
TIEMPO (MIN)	TANDA 1						TANDA 2						TANDA 3					
	PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 1		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 2		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 3	
	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
5	0,20	133,33	0,27	0,23	0,25	133,33	0,20	0,20	0,23	125,00	0,23	0,28	0,19	0,235	135	0,23	131,11	
10	0,27	200,00	0,33	0,30	0,32	200,00	0,30	0,30	0,31	208,33	0,31	0,34	0,27	0,305	205	0,30	204,44	
15	0,33	266,67	0,40	0,37	0,40	266,67	0,33	0,33	0,37	266,67	0,37	0,37	0,33	0,35	250	0,36	261,11	
20	0,37	283,33	0,40	0,38	0,43	283,33	0,33	0,33	0,38	283,33	0,38	0,42	0,36	0,39	290	0,39	285,56	
25	0,40	300,00	0,40	0,40	0,43	300,00	0,37	0,37	0,40	300,00	0,40	0,43	0,4	0,415	315	0,41	305,00	
30	0,41	321,67	0,43	0,42	0,47	321,67	0,37	0,37	0,42	316,67	0,42	0,44	0,41	0,425	325	0,42	321,11	
35	0,42	326,67	0,43	0,43	0,47	326,67	0,37	0,37	0,42	316,67	0,42	0,44	0,42	0,43	330	0,42	324,44	
40	0,43	333,33	0,43	0,43	0,47	333,33	0,37	0,37	0,42	316,67	0,42	0,44	0,44	0,44	340	0,43	330,00	
45	0,43	333,33	0,43	0,43	0,47	333,33	0,40	0,40	0,43	333,33	0,43	0,44	0,45	0,445	345	0,44	337,22	
50	0,44	336,67	0,43	0,44	0,47	336,67	0,40	0,40	0,43	333,33	0,43	0,44	0,46	0,45	350	0,44	340,00	
55	0,45	341,67	0,43	0,44	0,47	341,67	0,40	0,40	0,43	333,33	0,43	0,44	0,46	0,45	350	0,44	341,67	
60	0,46	346,67	0,43	0,45	0,48	346,67	0,40	0,40	0,44	341,67	0,44	0,44	0,46	0,45	350	0,45	346,11	
65	0,47	350,00	0,43	0,45	0,48	350,00	0,43	0,43	0,46	358,33	0,46	0,44	0,46	0,45	350	0,45	352,78	
70	0,47	350,00	0,43	0,45	0,48	350,00	0,43	0,43	0,46	358,33	0,46	0,44	0,47	0,455	355	0,45	354,44	
75	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	
80	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	
85	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	
90	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	
95	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	
100	0,47	350,00	0,43	0,45	0,50	350,00	0,43	0,43	0,47	366,67	0,47	0,44	0,47	0,455	355	0,46	357,22	

# RELACIÓN MOLAR 1:0,64



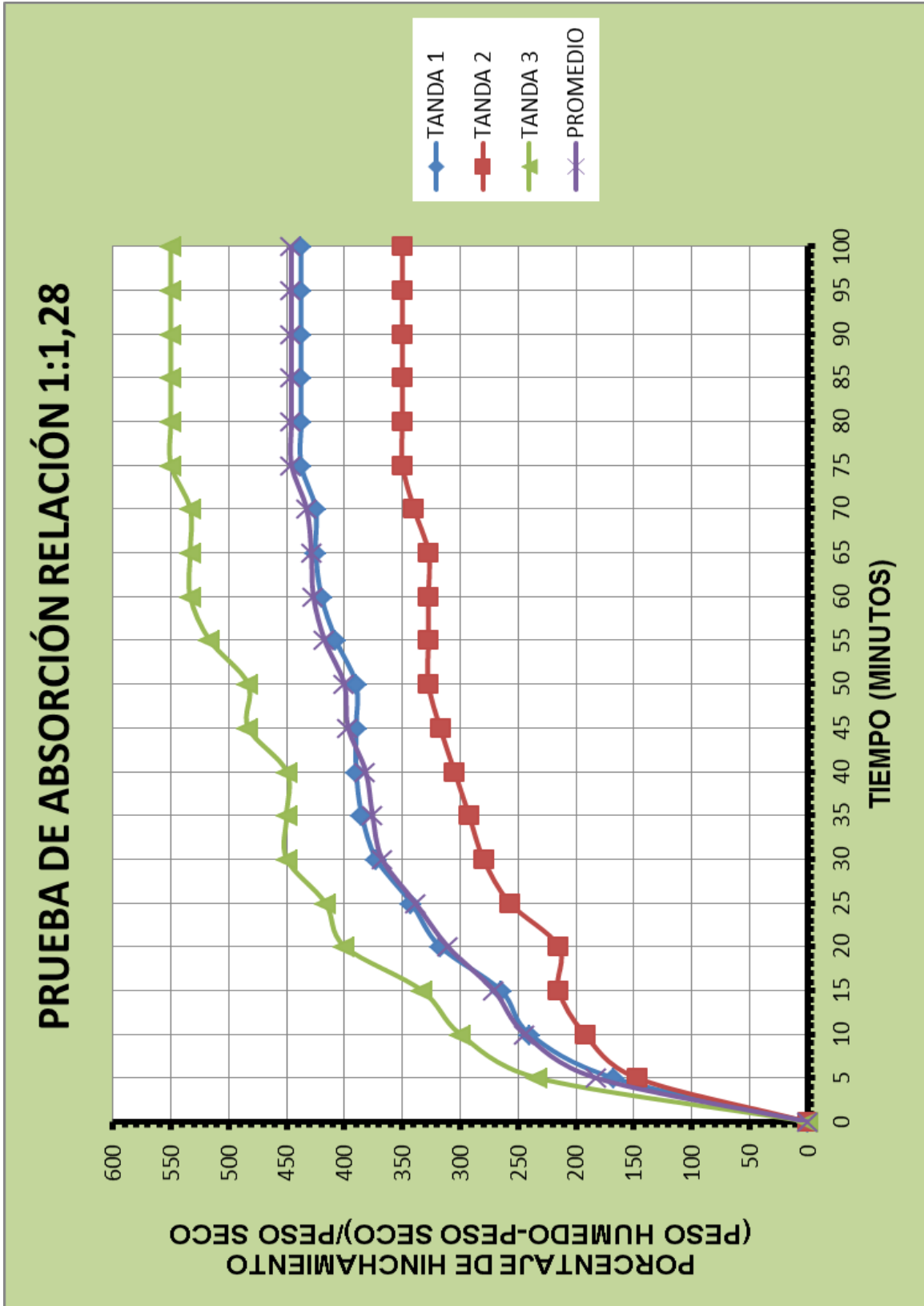


# RELACIÓN MOLAR 1:1,07



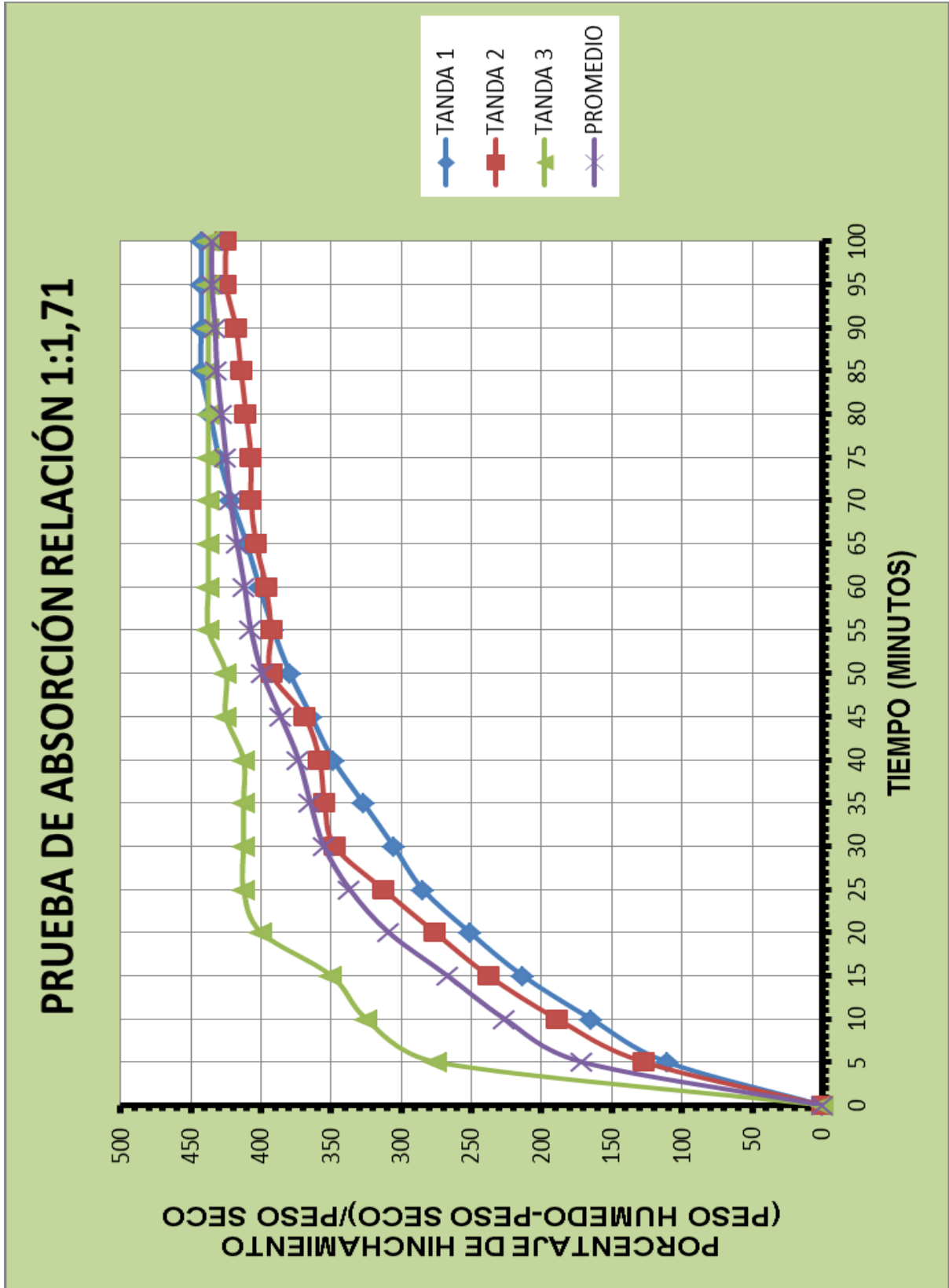
TIEMPO (MIN)	TANDA 1						TANDA 2						TANDA 3					
	PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 1		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 2		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 3	
	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
5	0,17	0,18	0,18	77,38	0,40	0,27	0,33	0,33	233,33	0,20	0,30	0,25	150,00	0,25	0,25	0,25	153,57	
10	0,22	0,20	0,21	109,52	0,43	0,33	0,38	0,38	279,17	0,30	0,30	0,30	200,00	0,30	0,30	0,30	196,23	
15	0,26	0,23	0,25	145,24	0,45	0,40	0,43	0,43	325,00	0,30	0,35	0,35	250,00	0,34	0,34	0,34	240,08	
20	0,30	0,23	0,27	166,67	0,45	0,43	0,44	0,44	341,67	0,37	0,38	0,38	283,33	0,36	0,36	0,36	263,89	
25	0,31	0,25	0,28	179,76	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,37	0,43	0,43	333,33	0,39	0,39	0,39	290,48	
30	0,33	0,27	0,30	200,00	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,40	0,45	0,45	350,00	0,40	0,40	0,40	302,78	
35	0,37	0,27	0,32	216,67	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,43	0,47	0,47	366,67	0,41	0,41	0,41	313,89	
40	0,38	0,28	0,33	229,76	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,43	0,47	0,47	366,67	0,42	0,42	0,42	318,25	
45	0,40	0,30	0,35	247,62	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,43	0,47	0,47	366,67	0,42	0,42	0,42	324,21	
50	0,41	0,32	0,36	263,10	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,43	0,43	0,43	334,92	
55	0,42	0,32	0,37	267,86	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,44	0,44	0,44	336,51	
60	0,44	0,33	0,39	288,10	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,44	0,44	0,44	343,25	
65	0,45	0,35	0,40	298,81	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,45	0,45	0,45	346,83	
70	0,45	0,37	0,41	307,14	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,45	0,45	0,45	349,60	
75	0,45	0,37	0,41	307,14	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,45	0,45	0,45	349,60	
80	0,45	0,38	0,42	315,48	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,45	0,45	0,45	352,38	
85	0,45	0,38	0,42	315,48	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,45	0,45	0,45	352,38	
90	0,45	0,40	0,42	323,81	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,46	0,46	0,46	355,16	
95	0,45	0,40	0,42	323,81	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,46	0,46	0,46	355,16	
100	0,45	0,40	0,42	323,81	0,45	0,47	0,46	0,46	358,33	0,47	0,48	0,48	383,33	0,46	0,46	0,46	355,16	

# RELACIÓN MOLAR 1:1,28



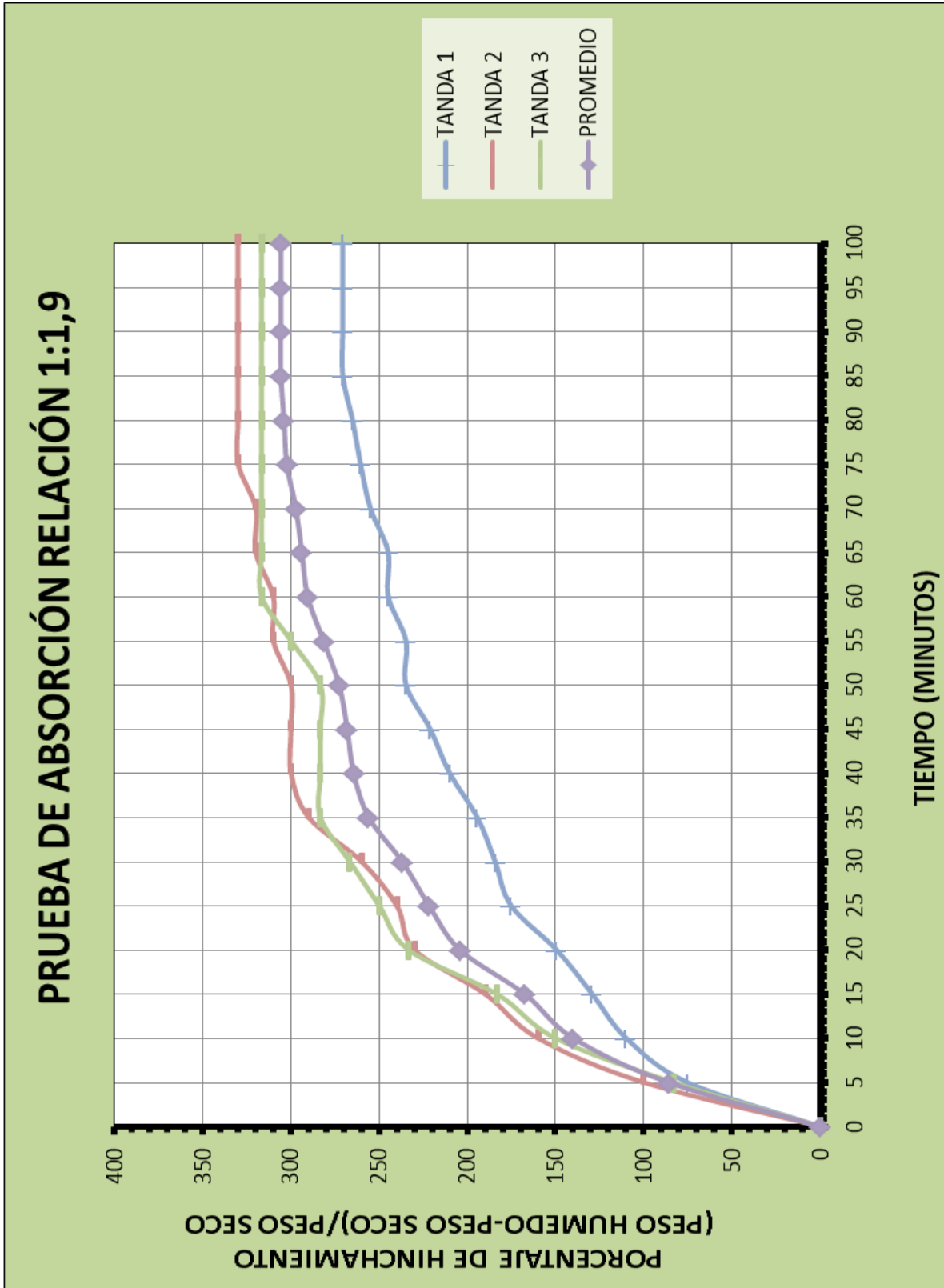
TIEMPO (MIN)	TANDA 1						TANDA 2						TANDA 3					
	PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 1		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 2		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 3	
	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,1	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,1	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
5	0,31	0,23	0,27	167,50	0,28	0,22	0,25	147,50	0,22	0,25	147,50	0,40	0,27	0,33	233,33	0,28	182,78	233,33
10	0,43	0,25	0,34	240,00	0,33	0,26	0,29	192,50	0,26	0,29	192,50	0,43	0,37	0,40	300,00	0,34	244,17	300,00
15	0,48	0,25	0,37	265,00	0,35	0,28	0,32	215,00	0,28	0,32	215,00	0,43	0,43	0,43	333,33	0,37	271,11	333,33
20	0,51	0,33	0,42	317,50	0,35	0,28	0,32	215,00	0,28	0,32	215,00	0,47	0,53	0,50	400,00	0,41	310,83	400,00
25	0,51	0,38	0,44	342,50	0,38	0,34	0,36	257,50	0,34	0,36	257,50	0,50	0,53	0,52	416,67	0,44	338,89	416,67
30	0,52	0,43	0,47	372,50	0,40	0,36	0,38	280,00	0,36	0,38	280,00	0,53	0,57	0,55	450,00	0,47	367,50	450,00
35	0,52	0,45	0,49	385,00	0,43	0,36	0,39	292,50	0,36	0,39	292,50	0,53	0,57	0,55	450,00	0,48	375,83	450,00
40	0,53	0,45	0,49	390,00	0,45	0,36	0,41	305,00	0,36	0,41	305,00	0,53	0,57	0,55	450,00	0,48	381,67	450,00
45	0,53	0,45	0,49	390,00	0,48	0,36	0,42	317,50	0,36	0,42	317,50	0,57	0,60	0,58	483,33	0,50	396,94	483,33
50	0,53	0,45	0,49	390,00	0,48	0,38	0,43	327,50	0,38	0,43	327,50	0,57	0,60	0,58	483,33	0,50	400,28	483,33
55	0,54	0,48	0,51	407,50	0,48	0,38	0,43	327,50	0,38	0,43	327,50	0,60	0,63	0,62	516,67	0,52	417,22	516,67
60	0,54	0,50	0,52	420,00	0,48	0,38	0,43	327,50	0,38	0,43	327,50	0,63	0,63	0,63	533,33	0,53	426,94	533,33
65	0,55	0,50	0,53	425,00	0,48	0,38	0,43	327,50	0,38	0,43	327,50	0,63	0,63	0,63	533,33	0,53	428,61	533,33
70	0,55	0,50	0,53	425,00	0,50	0,38	0,44	340,00	0,38	0,44	340,00	0,63	0,63	0,63	533,33	0,53	432,78	533,33
75	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00
80	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00
85	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00
90	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00
95	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00
100	0,55	0,53	0,54	437,50	0,50	0,4	0,45	350,00	0,4	0,45	350,00	0,67	0,63	0,65	550,00	0,55	445,83	550,00

# RELACIÓN MOLAR 1:1,71



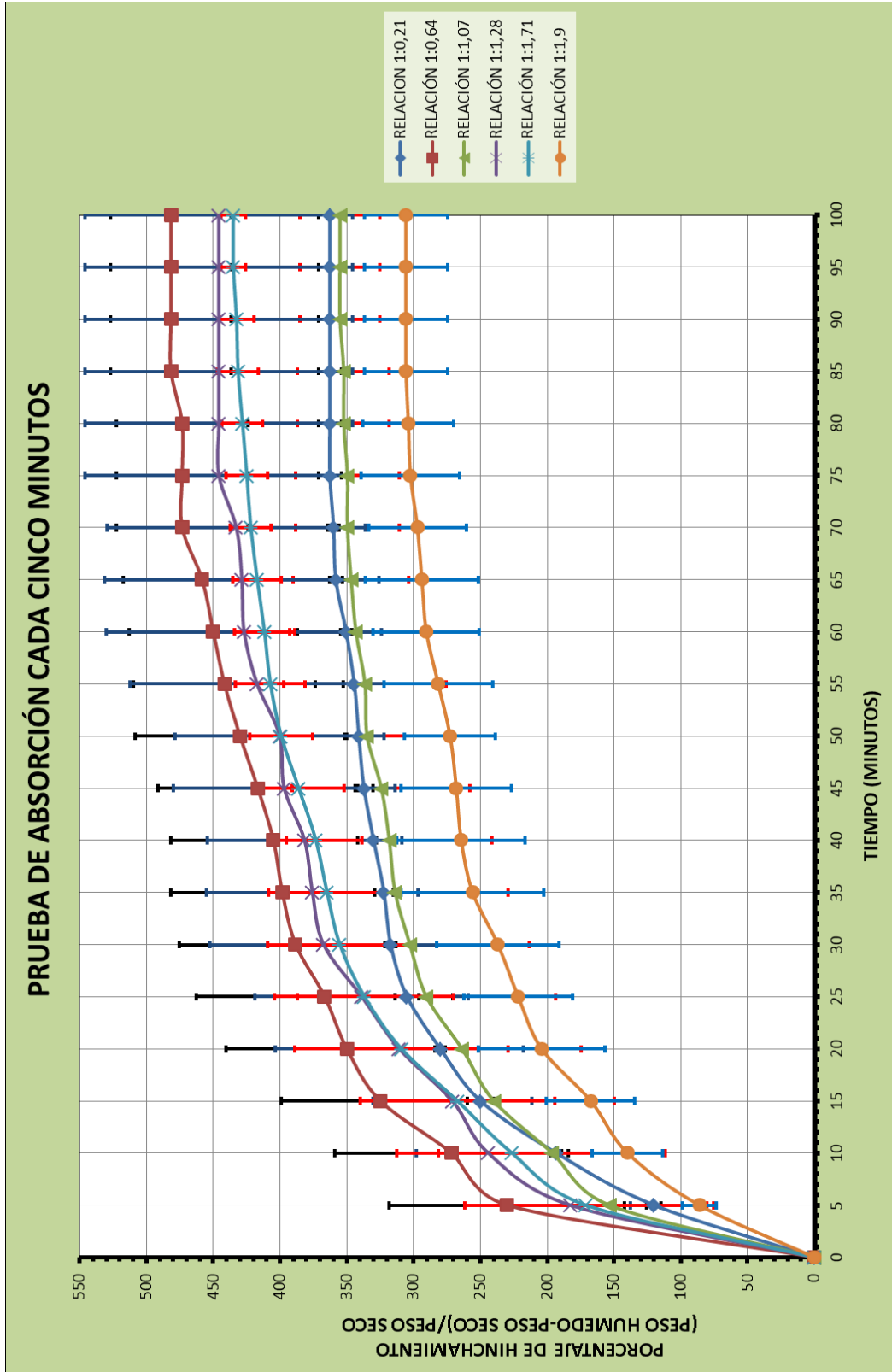
TIEMPO (MIN)	TANDA 1						TANDA 2						TANDA 3					
	PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 1		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 2		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 3	
	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
5	0,21	0,21	0,21	110,80	0,22	0,23	0,23	127,38	0,23	0,23	127,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	275,00	171,06
10	0,28	0,25	0,27	165,00	0,28	0,30	0,30	189,29	0,29	0,29	189,29	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	325,00	226,43
15	0,34	0,29	0,31	213,75	0,34	0,33	0,33	238,10	0,34	0,34	238,10	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	350,00	267,28
20	0,39	0,31	0,35	251,25	0,39	0,37	0,37	276,19	0,38	0,38	276,19	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	400,00	309,15
25	0,42	0,35	0,39	285,00	0,39	0,43	0,43	313,10	0,41	0,41	313,10	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	412,50	336,87
30	0,44	0,38	0,41	305,68	0,43	0,47	0,47	347,62	0,45	0,45	347,62	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	412,50	355,27
35	0,45	0,40	0,43	327,27	0,44	0,47	0,47	354,76	0,45	0,45	354,76	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	412,50	364,84
40	0,47	0,43	0,45	348,86	0,45	0,47	0,47	368,33	0,46	0,46	368,33	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	425,00	373,23
45	0,49	0,44	0,46	364,20	0,47	0,47	0,47	369,05	0,47	0,47	369,05	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	425,00	386,08
50	0,51	0,45	0,48	379,55	0,49	0,50	0,50	392,86	0,49	0,49	392,86	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	425,00	399,13
55	0,52	0,46	0,49	391,25	0,49	0,50	0,50	392,86	0,49	0,49	392,86	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	407,20
60	0,53	0,48	0,50	401,14	0,49	0,50	0,50	396,43	0,50	0,50	396,43	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	411,69
65	0,55	0,48	0,51	410,23	0,51	0,50	0,50	403,57	0,50	0,50	403,57	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	417,10
70	0,55	0,49	0,52	421,02	0,51	0,50	0,50	407,14	0,51	0,51	407,14	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	421,89
75	0,56	0,50	0,53	430,00	0,51	0,50	0,50	407,14	0,51	0,51	407,14	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	424,88
80	0,56	0,51	0,54	436,25	0,52	0,50	0,50	410,71	0,51	0,51	410,71	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	428,15
85	0,56	0,53	0,54	442,50	0,53	0,50	0,50	414,29	0,51	0,51	414,29	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	431,43
90	0,56	0,53	0,54	442,50	0,54	0,50	0,50	417,86	0,52	0,52	417,86	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	432,62
95	0,56	0,53	0,54	442,50	0,55	0,50	0,50	425,00	0,53	0,53	425,00	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	435,00
100	0,56	0,53	0,54	442,50	0,55	0,50	0,50	425,00	0,53	0,53	425,00	0,55	0,53	0,53	0,54	0,54	437,50	435,00

# RELACIÓN MOLAR 1:1,9



TIEMPO (MIN)	TANDA 1						TANDA 2						TANDA 3							
	PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 1		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 2		PRUEBA 1		PRUEBA 2		PROMEDIO 3		PROMEDIO	
	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	%H	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	%H	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00	0,1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,00	
5	0,17	0,18	0,18	0,18	75,25	0,24	0,24	0,16	0,24	100,00	0,2	0,20	0,20	0,17	0,17	0,18	83,33	0,19	86,20	
10	0,22	0,20	0,20	0,21	110,00	0,32	0,32	0,2	0,32	160,00	0,26	0,23	0,23	0,27	0,27	0,25	150,00	0,24	140,00	
15	0,24	0,22	0,22	0,23	129,29	0,34	0,34	0,24	0,34	190,00	0,29	0,30	0,30	0,27	0,27	0,28	183,33	0,27	167,54	
20	0,25	0,24	0,24	0,25	149,49	0,36	0,36	0,3	0,36	230,00	0,33	0,37	0,37	0,30	0,30	0,33	233,33	0,30	204,28	
25	0,27	0,28	0,28	0,28	175,25	0,36	0,36	0,32	0,36	240,00	0,34	0,37	0,37	0,33	0,33	0,35	250,00	0,32	221,75	
30	0,29	0,28	0,28	0,28	184,34	0,36	0,36	0,36	0,36	260,00	0,36	0,40	0,40	0,33	0,33	0,37	266,67	0,34	237,00	
35	0,30	0,29	0,29	0,29	194,44	0,4	0,38	0,4	0,38	290,00	0,39	0,40	0,40	0,37	0,37	0,38	283,33	0,36	255,93	
40	0,31	0,31	0,32	0,31	210,10	0,4	0,4	0,4	0,4	300,00	0,4	0,40	0,40	0,37	0,37	0,38	283,33	0,36	264,48	
45	0,32	0,32	0,33	0,32	221,11	0,4	0,4	0,4	0,4	300,00	0,4	0,40	0,40	0,37	0,37	0,38	283,33	0,37	268,15	
50	0,34	0,33	0,33	0,33	234,85	0,42	0,42	0,4	0,42	300,00	0,4	0,40	0,40	0,37	0,37	0,38	283,33	0,37	272,73	
55	0,34	0,33	0,33	0,33	234,85	0,4	0,42	0,4	0,42	310,00	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	300,00	0,38	281,62	
60	0,35	0,34	0,34	0,34	244,95	0,42	0,42	0,4	0,42	310,00	0,41	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,39	290,54	
65	0,35	0,34	0,34	0,34	244,95	0,42	0,42	0,42	0,42	320,00	0,42	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,39	293,87	
70	0,35	0,36	0,36	0,36	255,05	0,42	0,42	0,42	0,42	320,00	0,42	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,40	297,24	
75	0,35	0,37	0,36	0,36	260,61	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,40	302,42	
80	0,36	0,37	0,37	0,37	265,15	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,40	303,94	
85	0,36	0,38	0,37	0,37	270,71	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,41	305,79	
90	0,36	0,38	0,38	0,37	270,71	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,41	305,79	
95	0,36	0,38	0,38	0,37	270,71	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,41	305,79	
100	0,36	0,38	0,37	0,37	270,71	0,44	0,42	0,44	0,42	330,00	0,43	0,43	0,43	0,40	0,40	0,42	316,67	0,41	305,79	

## PRUEBA DE ABSORCIÓN A 100 MINUTOS



TIEMPO (MIN)	RELACION 1:0,21		RELACION 1:0,64		RELACION 1:1,07		RELACION 1:1,28		RELACION 1:1,28		RELACION 1:1,9	
	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H	PESO (g)	%H
0	0,10	0	0,10	0	0,10	0	0,10	0	0,10	0	0,10	0
5	0,22	120	0,33	230	0,25	154	0,28	183	0,27	171	0,19	86
10	0,29	193	0,37	272	0,30	196	0,34	244	0,33	226	0,24	140
15	0,35	250	0,43	325	0,34	240	0,37	271	0,37	267	0,27	168
20	0,38	280	0,45	350	0,36	264	0,41	311	0,41	309	0,30	204
25	0,41	305	0,47	367	0,39	290	0,44	339	0,44	337	0,32	222
30	0,42	317	0,49	388	0,40	303	0,47	368	0,46	355	0,34	237
35	0,42	322	0,50	398	0,41	314	0,48	376	0,46	365	0,36	256
40	0,43	330	0,51	405	0,42	318	0,48	382	0,47	373	0,36	264
45	0,44	337	0,52	417	0,42	324	0,50	397	0,49	386	0,37	268
50	0,44	341	0,53	430	0,43	335	0,50	400	0,50	399	0,37	273
55	0,44	344	0,54	442	0,44	337	0,52	417	0,51	407	0,38	282
60	0,45	351	0,55	450	0,44	343	0,53	427	0,51	412	0,39	291
65	0,46	358	0,56	458	0,45	347	0,53	429	0,52	417	0,39	294
70	0,46	360	0,57	473	0,45	350	0,53	433	0,52	422	0,40	297
75	0,46	363	0,57	473	0,45	350	0,55	446	0,52	425	0,40	302
80	0,46	363	0,57	473	0,45	352	0,55	446	0,53	428	0,40	304
85	0,46	363	0,58	482	0,45	352	0,55	446	0,53	431	0,41	306
90	0,46	363	0,58	482	0,46	355	0,55	446	0,53	433	0,41	306
95	0,46	363	0,58	482	0,46	355	0,55	446	0,54	435	0,41	306
100	0,46	363	0,58	482	0,46	355	0,55	446	0,54	435	0,41	306

## PRUEBA DE ABSORCIÓN 24 HORAS

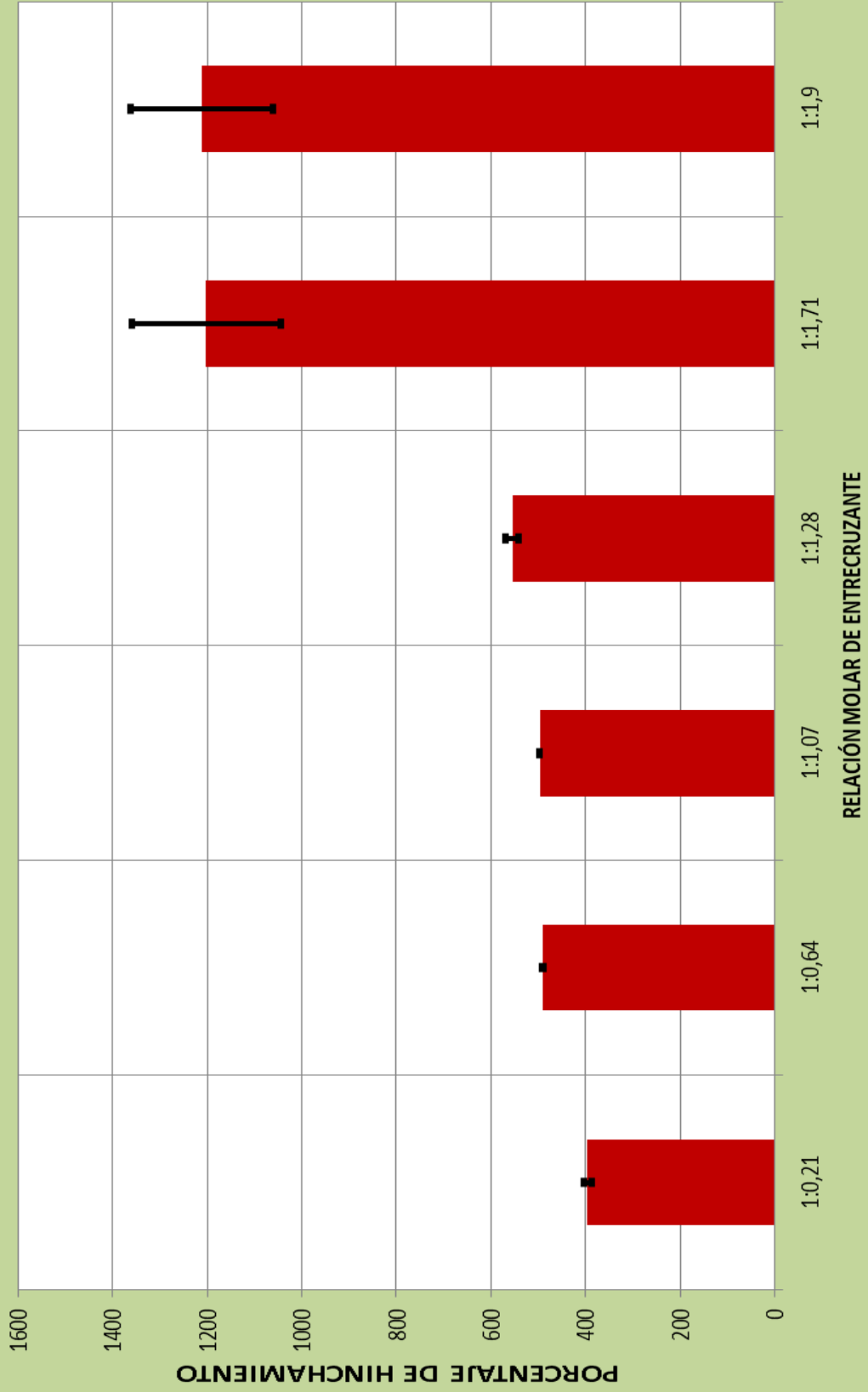
	PRUEBA 1			PRUEBA 2			
RELACIÓN	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	%H PROM 1
1:0,21	0,06	0,30	395	0,04	0,19	378	386
1:0,64	0,05	0,30	492	0,03	0,18	487	489
1:1,07	0,05	0,30	496	0,05	0,30	496	496
1:1,28	0,13	0,84	546	0,07	0,44	533	540
1:1,71	0,08	0,93	1067	0,08	0,89	1018	1042
1:1,9	0,06	0,68	1038	0,30	3,46	1053	1046

	PRUEBA 1			PRUEBA 2			
RELACIÓN	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	%H PROM 2
1:0,21	0,03	0,15	393	0,02	0,10	405	399
1:0,64	0,04	0,23	485	0,05	0,30	496	491
1:1,07	0,03	0,18	500	0,05	0,30	494	497
1:1,28	0,04	0,26	560	0,09	0,59	554	557
1:1,71	0,08	1,28	1498	0,09	1,19	1219	1358
1:1,9	0,06	0,90	1392	0,10	1,39	1289	1340

	PRUEBA 1			PRUEBA 2			
RELACIÓN	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	%H	%H PROM 3
1:0,21	0,05	0,25	394	0,02	0,10	405	400
1:0,64	0,11	0,65	491	0,13	0,77	493	492
1:1,07	0,05	0,30	504	0,08	0,47	489	496
1:1,28	0,04	0,27	570	0,07	0,47	566	568
1:1,71	0,04	0,50	1145	0,17	2,32	1265	1205
1:1,9	0,07	0,91	1203	0,12	1,67	1293	1248

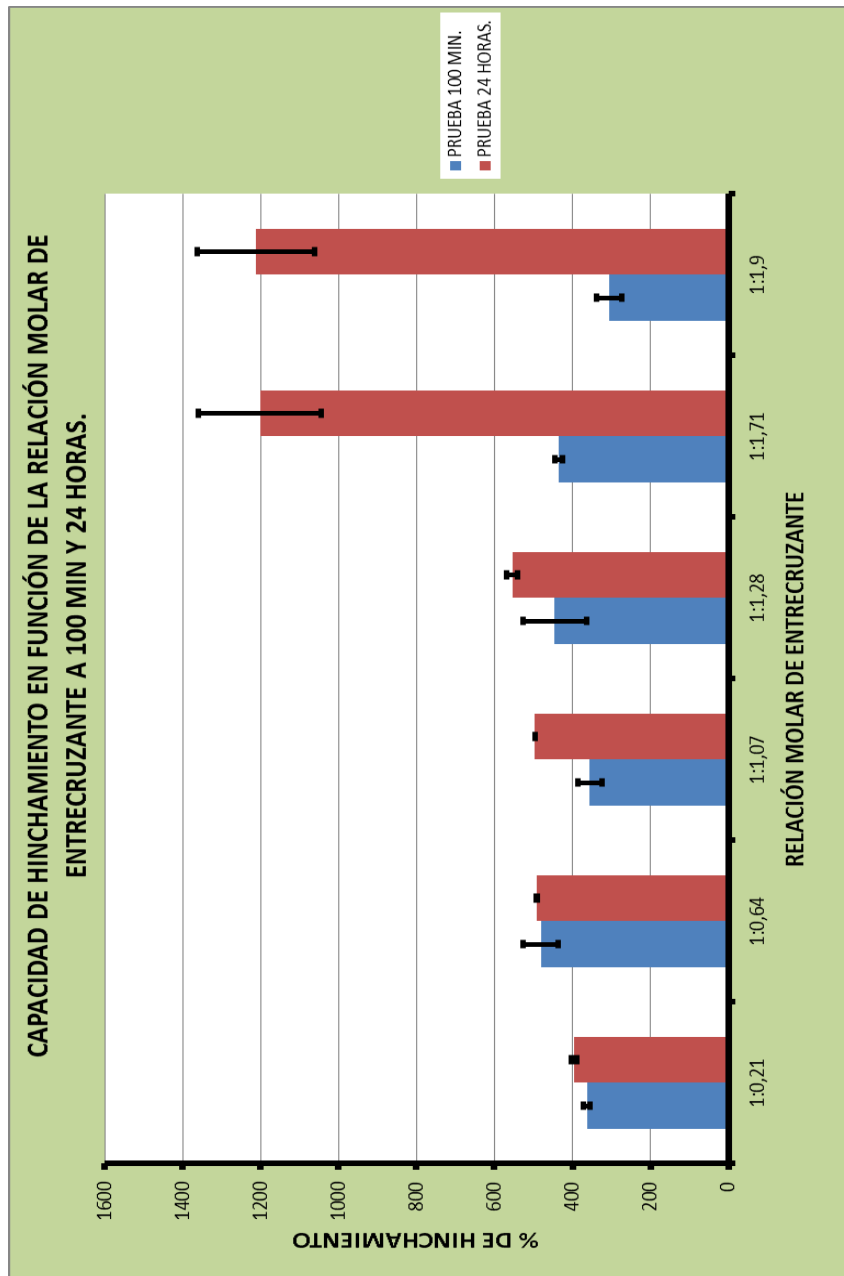
RELACIÓN	%H PROM 1	%H PROM 2	%H PROM 3	% H DEF
1:0,21	386	399	400	395
1:0,64	489	491	492	491
1:1,07	496	497	496	496
1:1,28	540	557	568	555
1:1,71	1042	1358	1205	1202
1:1,9	1046	1340	1248	1211

### CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DE ENTRECruzANTE.



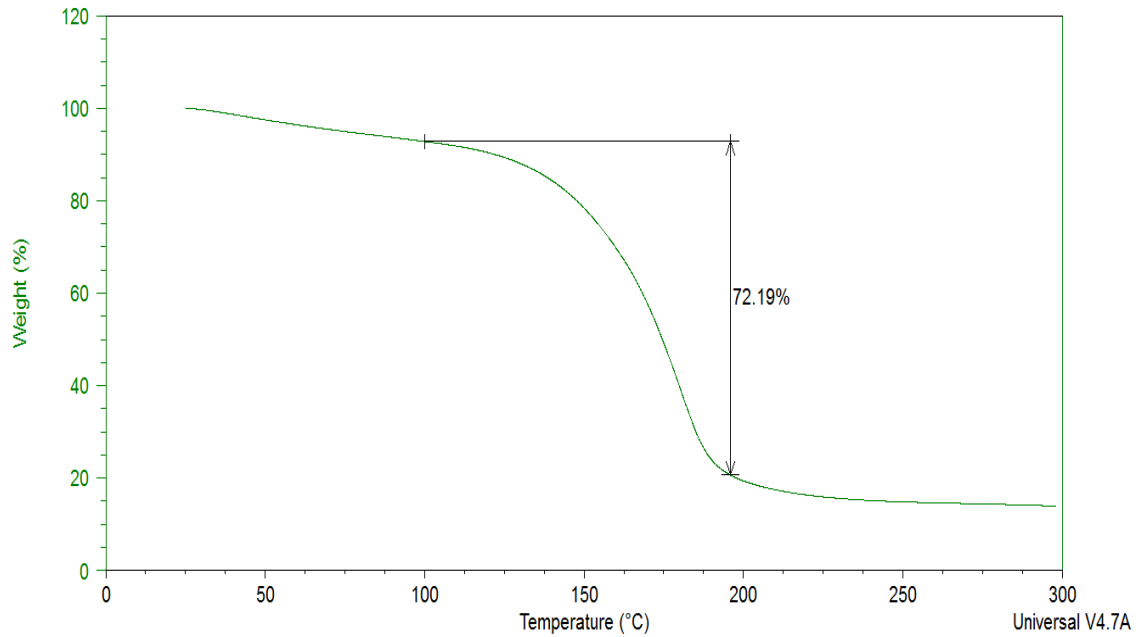
## ANALISIS DE RESULTADOS, PUREBA DE 24 HORAS Y 100 MINUTOS.

RELACIÓN	% H (24 HORAS)	% H (100 MIN)
1:0,21	395	363
1:0,64	491	482
1:1,07	496	355
1:1,28	555	446
1:1,71	1202	435
1:1,9	1211	306

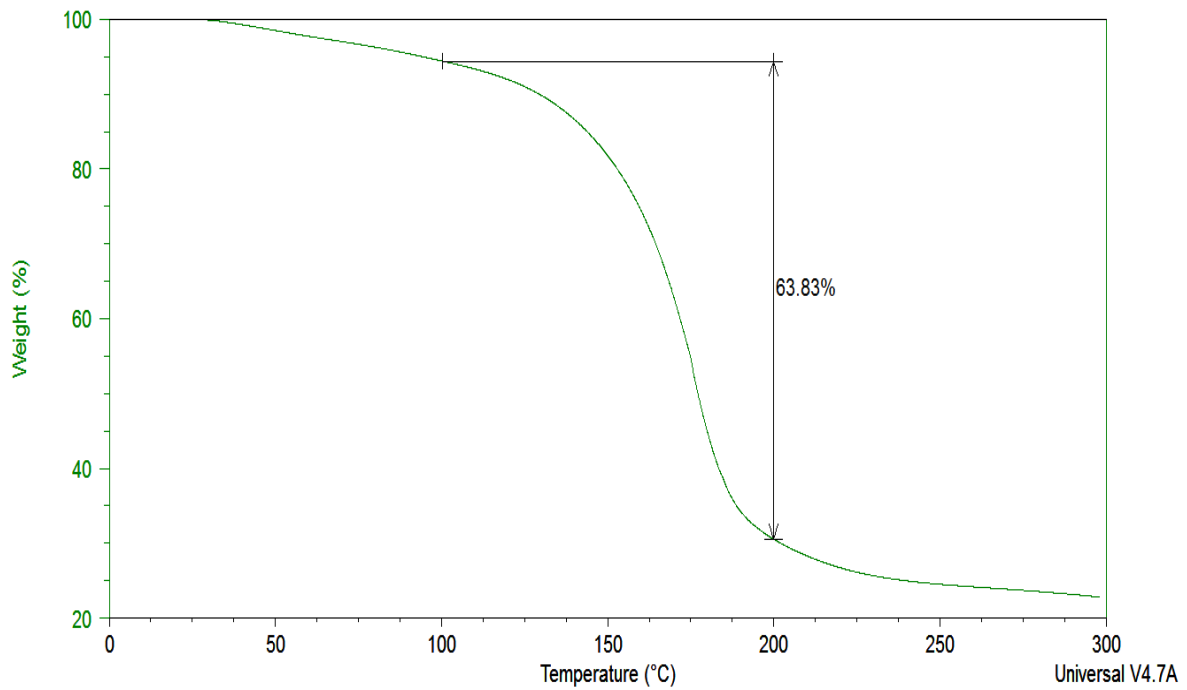


## ANEXO F. Termogramas elementos precursores del PGE.

### FIGURA F1. TERMOGRAMA DEL GLICEROL



### FIGURA F2. TERMOGRAMA DEL POLIGLICEROL



**FIGURA F3. TERMOGRAMA DEL ÁCIDO CÍTRICO**

