

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL
USANDO ÁCIDO SÓRBICO COMO AGENTE ESTERIFICANTE**

**JHON CARLOS SUÁREZ CETINA
BEATRIZ MARCELA MOYA CHICA**

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

2017

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL
USANDO ÁCIDO SÓRBICO COMO AGENTE ESTERIFICANTE**

**JHON CARLOS SUÁREZ CETINA
BEATRIZ MARCELA MOYA CHICA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD**

Codirector:

**JORGE RAMÍREZ BELTRÁN
Ingeniero Químico**

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

2017

DEDICATORIA

A mis padres Carlos Suárez Y María Cetina, este título es de ustedes, por tantos años de duro trabajo en el campo con el deseo siempre de que sus hijos tuviesen un futuro mejor.

Gracias papás, le pido a Dios que nos dé salud y me alcance la vida para compensar el esfuerzo invaluable que han hecho por mí. Por el apoyo, acompañamiento y amor con el que me han formado como persona. Siempre estaré muy agradecido, trabajaron mucho y nunca me negaron la oportunidad de estudiar a pesar de las duras circunstancias de la vida. Por todo esto se merecen lo mejor.

A mi hermana Mary Milena por sus palabras de aliento, por sus oraciones y apoyo incondicional sobre todo en los momentos más críticos de mí vida estudiantil, muchas gracias, este triunfo también es tuyo.

A mi hermano Néstor por sus buenos deseos y apoyo cuando más lo necesité en el transcurso de mí carrera, muchas gracias.

A mis sobrinas Mishell y Alexandra, por ser parte de mi motor vital, las quiero mucho mocosas.

A Alexander Hernández por su apoyo junto con el de mi hermana, muchas gracias.

Gracias y mil gracias a mi gran familia, dedicado a ustedes.

Dios bendiga a mí familia.

JHON

DEDICATORIA

Primero doy Gracias Dios por permitirme llegar a este gran logro de mi vida y darme esa persona tan incondicional como mi madre Miledys Chica Mejía que me ha acompañado durante todos mis triunfos, momentos difíciles, quien me brindo un apoyo incondicional, perseverancia y valor constante para siempre seguir adelante.

A mi hermana Alejandra por ser ejemplo de mujer luchadora perfectamente constante a través del tiempo.

Todo este trabajo, enseñanzas y empeño de superación se hicieron posible gracias a ellas.

A German Salas Madera gracias por brindarme su comprensión, cariño y compañía, tú también eres mi papá.

A mis sobrinos Juan Pablo López Moya y Juan Felipe López Moya quienes con su cariño han sido un motor de motivación, inspiración y constante felicidad.

Gracias también a mis queridas amigas Sandra Johanna León y Yully Paola Álvarez por sus consejos, por apoyarme a retomar mi camino cuando lo necesite en las buenas y en las malas son una pieza clave en mi vida.

MARCELA

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos en primera medida a Dios, por acompañarnos en las dificultades que se nos presentaron en nuestro camino, a nuestros padres por su infinito amor y apoyo incondicional.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por la formación brindada como personas y profesionales.

Al Doctor Gustavo Ramírez por aceptarnos en el grupo de Investigación en Polímeros brindando confianza y apoyo en todo el proceso de trabajo.

A los laboratorios de la sede Guatiguará y de la Escuela de Ingeniería Química por la prestación de sus servicios.

A Don Eduardo, Don Guillermo, Don Wilson, por su paciencia, dedicación y apoyo en el desarrollo de nuestro proyecto.

A nuestro amigo y compañero José Mauricio García, por su orientación, apoyo y amistad durante todo el proceso. A ti Mauricio, Muchas Gracias.

A Martica y Linita muchas gracias por su amabilidad y respaldo durante el proceso de nuestra carrera.

De igual manera agradecemos a todos aquellos que fueron parte de este proceso y nos brindaron su apoyo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
1.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
1.1.1 Reactivos y materiales.	21
1.1.2 Etapa de polimerización.	23
1.1.3 Etapa de esterificación.	23
1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	24
1.2.1 Etapa de lavado	25
1.2.2 Etapa de secado.	26
1.3. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL OBTENIDO	26
1.3.1 Capacidad de absorción o hinchamiento.	26
1.3.1.1 Absorción cada 10 minutos durante 1 hora	26
1.3.1.2 Absorción 24 horas de proceso.	26
1.3.2 Espectroscopia infrarroja (IR).	27
1.3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).	27
1.3.4 Análisis térmico.	28
1.3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).	28
1.3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	28
2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	30
2.1 HIDROGEL OBTENIDO	30
2.2 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN O HINCHAMIENTO	33
2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	35
2.4 ANALISIS MECANICO DINAMICO (DMA).	38

2.5 ANALISIS TÉRMICO	41
2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).	41
2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	42
3. CONCLUSIONES	44
4. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura del glicerol	16
Figura 2. Estructura del ácido sórbico.....	17
Figura 3. Desarrollo experimental para la síntesis y caracterización de un hidrogel de poliglicerol utilizando ácido sórbico como agente esterificante.	21
Figura 4. Montaje para la polimerización y esterificación de glicerol.	22
Figura 5. Tiempo promedio de gel para cada relación molar (PG: AS).....	31
Figura 6. Porcentaje de hinchamiento promedio de las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) durante 60 minutos.	34
Figura 7. Capacidad de hinchamiento en función de la relación molar (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), durante 60 minutos y 24 horas.	35
Figura 8. Espectros IR de la muestra de relación molar (1PG:0,07AS) a diferentes tiempos de reacción.	36
Figura 9. Espectros IR de la muestra de relación molar (1PG:0,14AS) a diferentes tiempos de reacción.	37
Figura 10. Análisis DMA para los hidrogeles sintetizados: Porcentaje de deformación.	39
Figura 11. Análisis DMA para los hidrogeles sintetizados: Porcentaje de recuperación de la deformación.....	40
Figura 12. Termograma de hidrogeles sintetizados a relaciones molares de entrecruzante (1PG:0,14AS) Y (1PG:0,07AS).	41
Figura 13. Termogramas obtenidos por DSC de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) de agente esterificante para analizar temperaturas de transición vítrea.....	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de síntesis para etapas de polimerización y esterificación.....	24
Tabla 2. Diseño experimental	25
Tabla 3. Especificaciones de los discos formados en cada relación.....	28
Tabla 4. Hidrogeles lavados según relación molar	32
Tabla 5. Xerogeles obtenidos según relación molar.	32
Tabla 6. Comparación de las propiedades físicas según relación de (PG:AS).....	33

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Protocolo de polimerización	57
Anexo B. Cálculo de las relaciones molares (1PG:0,14AS) propuestas del desarrollo experimental.	58
Anexo C. Pruebas preliminares	62
Anexo D. Protocolo de esterificación del poliglicerol con ácido sórbico.	66
Anexo E. Protocolo de lavado.	67
Anexo F. Protocolo de Secado	69
Anexo G: Tablas y graficas de las pruebas de absorción de las relaciones molares trabajadas.	71

ABREVIATURAS

AS	Ácido sórbico
PG	Poliglicerol
PGE	Poliglicerol éster
AE	Agente Esterificante
IR	Espectroscopia Infrarroja
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
ATR	Reflexión Total Atenuada
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
Desvest	Desviación estándar
Prom	Promedio

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL USANDO ÁCIDO SÓRBICO COMO AGENTE ESTERIFICANTE*

AUTORES: JHON CARLOS SUÁREZ CETINA
BEATRIZ MARCELA MOYA CHICA**

PALABRAS CLAVES: Hidrogel, poliglicerol, glicerol, ácido sórbico, polimerización, esterificación, agente esterificante.

DESCRIPCIÓN:

Los hidrogeles son materiales poliméricos de red tridimensional entrecruzada, que presentan la característica de albergar significativas cantidades de agua dentro de su estructura sin disolverse. Poseen una gran importancia por su amplio campo de aplicaciones en la industria y la biotecnología. El presente trabajo se orienta en la síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de poliglicerol (PG), siendo esterificado mediante ácido sórbico a diferentes relaciones molares.

Se investigó la síntesis de hidrogeles con glicerol como monómero por medio de la polimerización por etapas, para ello se utilizó 4.8% p/p de ácido sulfúrico como catalizador a tres relaciones molares entre los grupos funcionales hidroxilos (OH) del poliglicerol y el grupo funcional carboxilo (COOH) del ácido sórbico: (1PG:0,14AS), (1PG:0,07AS) y (1PG:0,28AS), con el fin de realizar la esterificación presentando un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Las reacciones propuestas se confirmaron por espectroscopia infrarroja (IR) y la caracterización de los hidrogeles incluyó la medición del tiempo en su punto de gelificación, la medición del porcentaje de hinchamiento para las diferentes relaciones molares, las propiedades mecánicas, como la capacidad de deformación y recuperación de la deformación ante un esfuerzo de compresión por medio de la técnica (DMA) y por último las propiedades térmicas, tales como la pérdida de peso en función de la temperatura y la temperatura de transición vítrea, mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), respectivamente.

Se obtuvo un hidrogel que absorbe aproximadamente 2 veces su peso en agua a temperatura ambiente. Se determina que la relación (1PG:0,07AS) presenta mejores propiedades mecánicas, térmicas y mayor capacidad de hinchamiento, lo cual se atribuye a la cantidad de agente esterificante.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Jorge Enrique Ramírez Beltrán.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HYDROGEL FROM POLYGLYCEROL USING SORBIC ACID ESTERIFYING AGENT*

AUTHORS: JHON CARLOS SUÁREZ CETINA
BEATRIZ MARCELA MOYA CHICA**

KEYWORDS: HYDROGEL, POLYGLYCEROL, GLYCEROL, SORBIC ACID, POLYMERIZATION, ESTERIFICATION, ESTERIFYING AGENT

DESCRIPTION:

Hydrogels are three-dimensional biopolymer materials cross-linked network, have the characteristic of accommodating significant amounts of water within its structure without dissolving. They have a great importance for its wide range of applications in industry and biotechnology. This work focuses on the synthesis and characterization of hydrogels from polyglycerol (PG), being esterified by sorbic acid at different molar ratios.

The synthesis of hydrogel has been investigated using glycerol as monomer through stepwise polymerization in stages for that 4.8% w / w sulfuric acid was used as catalyst to three molar ratios between the hydroxyl functional groups (OH) of the polyglycerol and the carboxyl functional group (COOH) of sorbic acid: (1PG:AS), (1PG:0,5AS) and (1PG: 2AS), In order to carry out the esterification by presenting a cross-linking of the polymer chains. The proposed reactions were confirmed by infrared spectroscopy (IR) and characterization of the hydrogels included time measurement at the point of gelation, the measurement of percent swell for different molar ratios, the mechanical properties by means of the technique (DMA) and finally the thermal properties by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

A hydrogel was obtained absorbs about 2 times its weight in water at room temperature. It is determined that the ratio (1PG: 0,07AS) has better mechanical, thermal and swelling properties increased capacity, which is the amount of esterifying agent.

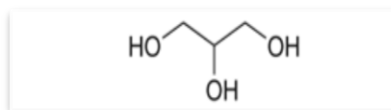
* Project of grade

** Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Engineering Chemical Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Jorge Enrique Ramírez Beltrán.

INTRODUCCIÓN

El interés por la búsqueda de nuevas fuentes de energías renovables y amigables con el medio ambiente que reemplacen a los combustibles fósiles, ha llevado a la producción de los biocombustibles, una forma de energía más limpia. Los combustibles fósiles son energías no renovables que contribuyen en mayor medida a la contaminación atmosférica por sus emisiones de gases de efecto invernadero, producto de la combustión de los hidrocarburos derivados del petróleo [1]. Mientras que, los biocombustibles provenientes de biomasa son una fuente de energía ecológica y sustentable, que reducen significativamente el calentamiento global [2]. Cerca del 90% de la producción de biocombustibles está representado por bioetanol y el 10% restante por biodiésel [3]. El biodiésel se obtiene de la reacción de aceites vegetales o grasas animales con un alcohol a través de un proceso denominado transesterificación donde se produce el biodiésel y como subproducto glicerol, compuesto alcohólico muy llamativo por ser biodegradable, no tóxico e higroscópico que presenta tres grupos –OH (hidroxilos) en su estructura (ver figura 1) [4].

Figura 1. Estructura del glicerol

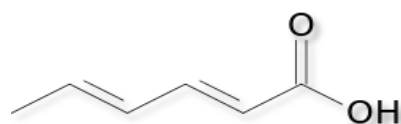


Con la creciente producción mundial de biodiésel, ha venido aumentando proporcionalmente la cantidad de glicerol como subproducto principal, aproximadamente el 10% en peso de la masa total de biodiésel. Esta sobreoferta ha impulsado el aprovechamiento del glicerol en la refinación o transformación de derivados como hidrogeles, oilgeles, éteres, polioles, entre otros. Un ejemplo son

los polímeros biodegradables a partir de glicerol como materia prima tales como los hidrogeles, materiales poliméricos de estructura hidrófila, capaces de contener grandes cantidades de agua en sus redes tridimensionales [5, 6,7]. Los polímeros súper absorbentes de agua o nieve en polvo, se clasifican como hidrogeles cuando reticulan y absorben soluciones acuosas a través de enlaces de puente de hidrógeno con las moléculas del agua. Los polímeros con altas densidades de reticulación exhiben menor capacidad absorbente, aunque su resistencia de gel es más firme e incluso puede mantener la forma de las partículas bajo presiones moderadas. Estos polímeros son generalmente sales sódicas de poliácido acrílico entrecruzado, copolímeros de este ácido y almidón [8].

En el presente proyecto se llevó a cabo el estudio de la síntesis de hidrogeles a partir de glicerol como monómero base resaltando su biodegradabilidad, abundancia y bajo costo, como también el ácido sórbico que cumple las condiciones para ser un nuevo agente esterificante debido a la presencia de dos insaturaciones y un grupo funcional carboxilo en su estructura (ver figura 2). El agente esterificante proporciona mayor estabilidad mecánica al material polimérico al provocar una estructura de red tridimensional que no permite que el material se disuelva en agua y además pueda albergar mayor cantidad de agua dentro de su estructura. Teniendo en cuenta también que, a mayor cantidad de agente esterificante la estructura se compacta presentando menor cantidad de volumen libre lo que no sería favorable, es por eso que se evaluó los efectos del ácido sórbico a diferentes relaciones molares para poder concluir a qué relación molar sería más favorable sintetizar hidrogeles con buena resistencia mecánica y alta capacidad de absorción.

Figura 2. Estructura del ácido sórbico



El ácido sórbico se encuentra en forma natural en las bayas inmaduras del árbol conocido como “serbal de cazadores”, *sorbus aucuparia*, de la familia de las Rosáceas de donde se obtiene inicialmente. Industrialmente se produce con la fermentación de carbohidratos por los microorganismos del rumen y se utiliza como inhibidor de los contaminantes aeróbicos en los alimentos fermentados o acidificados [9].

De tal modo el objetivo principal fue evaluar el comportamiento del ácido sórbico como agente esterificante en la síntesis de hidrogeles. Resaltando el amplio campo de aplicaciones de los hidrogeles en áreas como la biomedicina, farmacéutica, agricultura, productos de higiene, entre otras [10]. Por tanto, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de poliglicerol, producto de la polimerización directa de glicerol. Para ello, se estudió los efectos en las propiedades fisicoquímicas del material, usando diferentes relaciones molares entre los grupos funcionales hidroxilos del poliglicerol y el grupo funcional carboxilo del ácido sórbico tales como, (1PG:0,28AS), (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), evaluando la actividad del ácido sórbico como agente esterificante en las propiedades finales del hidrogel sintetizado. Al igual que en la mayoría de los estudios llevados a cabo en el GIP Grupo de Investigación en Polímeros, se realizó la síntesis del poliglicerol mediante la polimerización por etapas del glicerol, con el objetivo de formar cadenas largas de unidades monoméricas de glicerol que contengan dos o más grupos funcionales, formándose diglicerol y, por último, el poliglicerol para el estudio en cuestión [11]. Para tal fin, se utilizó ácido sulfúrico como catalizador, el cual aumenta la conversión de grupos hidroxilo, ya que presenta buena actividad a temperaturas altas, según Salehpour [4].

Posteriormente, se efectuó la reacción de esterificación entre el poliglicerol y el ácido sórbico. La reacción de esterificación se da entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un ácido inorgánico como catalizador, en este caso el ácido sulfúrico. Este proceso de síntesis presenta un entrecruzamiento por medio

de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas formando una red tridimensional cuando se utilizan monómeros multifuncionales [12]. Como resultado, se obtiene poliglicerol éster, el cual puede llegar a poseer en sus cadenas estructuras con grupos funcionales hidrófilos tales como OH, COOH, entre otros. De ahí que exista afinidad con solventes polares y puedan responder a estímulos ambientales, tales como pH, temperatura o a la presencia de algunos productos químicos [13]. Por consiguiente, se estudió la implementación de un nuevo ácido carboxílico para efectuar la esterificación del poliglicerol, determinando la capacidad de absorción, propiedades térmicas y mecánicas de estos nuevos materiales, para evaluar la viabilidad de su aplicación. Para ello, se ejecutó un diseño experimental donde se estudiaron los efectos de las relaciones molares entre los grupos funcionales hidroxilos (OH) del poliglicerol y carboxílico (COOH) del ácido sórbico, obteniéndose como variable de respuesta la capacidad de hinchamiento del hidrogel sintetizado. Sin embargo, fue necesario establecer las condiciones de operación de esta síntesis, ya que no existen reportes en la literatura que relacionen el ácido sórbico en particular.

Inicialmente, se identificó el tiempo de gelificación para cada relación molar a determinadas condiciones de operación, previamente establecidas. Este punto está definido como una transformación de rápida acción e irreversible, en la que el material pasa de un estado líquido viscoso hasta un estado de gel elástico, que marca el inicio de la aparición del retículo. Además, es crítico en la manipulación de los materiales termoestables, ya que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. La formación del gel es gradual. Coexisten al principio la fase sol y la fase gel, y se van incorporando cadenas de la fase sol al gel, comenzando por las de menor tamaño [14-15].

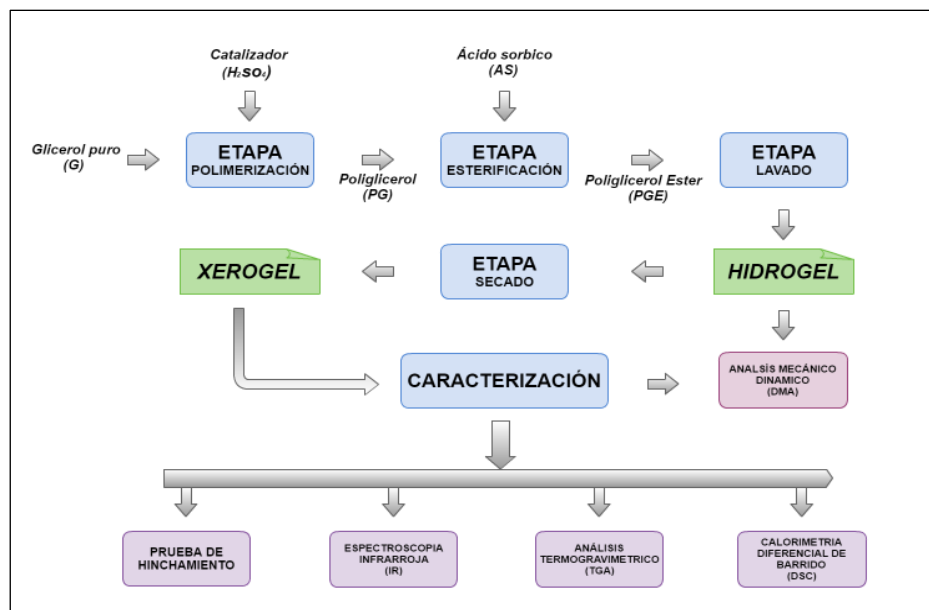
Para la caracterización de este material se llevaron a cabo pruebas de hinchamiento a diferentes tiempos. Así mismo, se analizó el hidrogel obtenido por medio de espectroscopia de infrarrojo medio, análisis termogravimétrico (TGA),

calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecánico dinámico (DMA). Por último, se presentan los anexos que contienen las pruebas preliminares realizadas y los cálculos más destacados durante la realización de este proyecto.

1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En la Figura 3 se resume la experimentación desarrollada, donde se muestra tanto los reactivos utilizados como los pasos necesarios que se llevaron a cabo para lograr la síntesis del material polimérico esterificado con ácido sórbico.

Figura 3. Desarrollo experimental para la síntesis y caracterización de un hidrogel de poliglicerol utilizando ácido sórbico como agente esterificante.



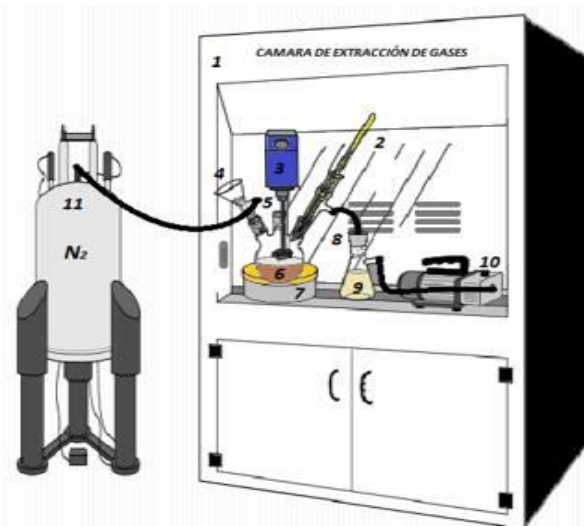
1.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1.1 Reactivos y materiales. En el desarrollo de la síntesis del hidrogel se empleó glicerol Grado USP, ácido sulfúrico (95% de pureza de Merck) como catalizador. El reactivo usado en la esterificación fue el ácido sórbico comercial (Laboratorios León). En la primera etapa, se parte del glicerol como monómero, al

que se le añade el ácido sulfúrico como catalizador efectuándose la reacción de polimerización para obtener como resultado poliglicerol (PG). Finalizado este paso, se lleva a cabo la reacción de esterificación, agregando al poliglicerol el ácido sórbico como agente esterificante, obteniendo de esta manera el poliglicerol éster. El mismo montaje se utilizó para llevar a cabo la polimerización y esterificación como se muestra en la figura 4. El reactor es en vidrio de 250 ml de capacidad, con 5 boquillas en su tapa; en una de ellas se incorpora un burbujeador para la entrada de nitrógeno que garantiza una atmósfera inerte. Por otra entrada se introduce una termocupla para registrar la temperatura de la reacción, por la boquilla central de la tapa se introduce un agitador mecánico que garantiza una agitación constante que mantendrá la mezcla homogénea. En la cuarta entrada se adicionan los reactivos, el catalizador. La última salida está conectada a una trampa de condensación, que a su vez está acoplada a una bomba de vacío trabajando a una presión de 23 inHg. El vacío proporcionado por la bomba permite retirar el agua, subproducto de las reacciones de polimerización y esterificación, permitiendo que el equilibrio de la reacción tienda hacia los productos principales y la velocidad de reacción aumente [1].

Figura 4. Montaje para la polimerización y esterificación de glicerol.

1. Cámara de extracción de gases
2. Termocupla
3. Agitador Magnético
4. Alimentación, reactivos y catalizador
5. Entrada de nitrógeno
6. Reactor de vidrio de 250 ml de capacidad
7. Manta de calentamiento de aceite mineral
8. Salida hacia la trampa de condensación
9. Condensador
10. Bomba de vacío
11. Bala de Nitrogeno



1.1.2 Etapa de polimerización. Se polimerizó el glicerol utilizando ácido sulfúrico como catalizador, manejando una agitación de 170 rpm, intermedia en relación a lo reportado por Salehpour [4]. Retirando continuamente el agua producida en la reacción por medio de un condensador que es adaptado a una bomba de vacío. **(Ver protocolo etapa de polimerización. Anexo A).**

1.1.3 Etapa de esterificación. Al Poliglicerol (PG) obtenido en la etapa anterior se le adicionó ácido sórbico (AS) como agente esterificante (AE), para obtener Poliglicerol Ester (PGE). Cabe resaltar que el ácido sulfúrico sigue actuando como catalizador para favorecer la velocidad de reacción [16].

La cantidad de ácido sórbico (AS) se determinó por medio de una relación molar de grupos hidroxilos del poliglicerol: grupo carboxilo de ácido sórbico (PG: AS). Por lo tanto, se tuvo en cuenta las moles del grupo hidroxilo del poliglicerol en base a una prueba de índice de hidroxilo (IH) realizada a un poliglicerol anteriormente sintetizado en el Grupo de Investigación de Polímeros (GIP), donde se reporta un índice de hidroxilo de $1370 \text{ mg KOH/g de muestra}$ para un tiempo de 12 minutos de reacción de polimerización. Las relaciones molares que fueron trabajadas en el estudio fueron (1PG:0,28AS), (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), **(ver cálculos de las relaciones propuestas del desarrollo experimental anexo B).**

Debido a que no hay reportes en la literatura de la síntesis de hidrogeles utilizando ácido sórbico en el proceso de esterificación, fueron necesarias pruebas preliminares con el fin de observar, analizar y definir el tiempo de reacción de esterificación donde ocurre la gelificación para las diferentes relaciones molares, como también las características durante dicho proceso [17]. El ácido sórbico cumple con ser un compuesto multifuncional, ya que presenta dos dobles enlaces polimerizables y un grupo funcional reactivo con dicho monómero, lo que lo hace atractivo para producir hidrogeles, razón por la cual es importante realizar su estudio [18]. Para este fin, se utilizó el montaje de la etapa anterior, bajo las

mismas condiciones de presión y temperatura, mientras la agitación se incrementó hasta 230 rpm, dato cercano a las reportadas por Salehpour, favoreciendo la homogenización debido a que el ácido sórbico es un polvo puede reducir en menor tiempo el tamaño original de las partículas garantizando la disolución [19]. **(Ver pruebas preliminares Anexo C) (Ver protocolo de esterificación Anexo D).**

1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se presentan las condiciones de operación durante las reacciones de polimerización y esterificación, respectivamente, y los tiempos de punto de gelificación obtenidos durante la reacción de esterificación se muestran en la Tabla 2, para cada relación molar.

Tabla 1. Condiciones de síntesis para etapas de polimerización y esterificación.

CONDICIONES	
ETAPA POLIMERIZACIÓN	VALOR
Cantidad de glicerol (ml)	100
Presión de vacío (in Hg)	23
Agitación (rpm)	170
Temperatura (°C)	160
Cantidad de catalizador H ₂ SO ₄ (%p/p)	4,8
Tiempo de reacción (min)	12
ETAPA ESTERIFICACIÓN	VALOR
Presión de vacío (in Hg)	23
Agitación (rpm)	230
Temperatura (°C)	160

Tabla 2. Diseño experimental

Relación molar de grupos hidroxilo del poliglicerol y el grupo carboxilo del agente esterificante (OH:COOH)	Síntesis	Tiempo de punto de gelificación (min)
1PG: 0,14AS	E1	38
	E2	35
	E3	36
1PG:0,07AS	E4	35
	E5	28
	E6	32
1PG:0,28AS	E7	50
	E8	58
	E9	52

Donde E1, E2, E3 corresponden a la relación molar (1PG:0,14AS), E4, E5, E6 a la relación molar (1PG:0,07AS) y E7, E8, E9 a la relación (1PG:0,28AS). Con la síntesis de los materiales poliméricos se concluye así que la variación del punto de gelificación en cada relación molar puede influir en la capacidad de hinchamiento posteriormente a realizar.

1.2.1 Etapa de lavado. Debido a que se usaron ácido sulfúrico como catalizador y ácido sórbico en la etapa de esterificación, es necesario cambiar gran parte del carácter ácido del hidrogel. Para tal fin, se requirió realizar un lavado con agua destilada de los hidrogeles sintetizados, hasta obtener un pH=5,5 aproximadamente (**Ver Protocolo de lavado Anexo E**). En esta etapa se descarta la síntesis de relación molar (1PG:0,28AS) para pruebas posteriores, ya que no fue posible eliminar su carácter ácido y también no presenta una buena textura física que garantice una resistencia mecánica, sino que al contrario se diluye fácilmente en agua.

1.2.2 Etapa de secado. Una vez retirado el ácido sulfúrico del hidrogel, es secado el poliglicerol éster húmedo, hasta obtener un xerogel o polímero completamente seco, esto con el fin de preparar las muestras en su totalidad para el proceso de caracterización. **(Ver protocolo de secado anexo F).**

1.3. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL OBTENIDO

1.3.1 Capacidad de absorción o hinchamiento. La finalidad de esta caracterización es determinar la expansividad o aumento en el volumen de cada hidrogel obtenido según las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), este hinchamiento libre mide la capacidad de absorción con respecto al tiempo que sufre los hidrogeles al ser sumergidos en agua. El porcentaje de hinchamiento se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación [4].

$$\%H = \frac{W_h - W_s}{W_s} * 100\% \quad (1)$$

Donde W_h es el peso de la muestra hinchada, y W_s es el peso de la muestra seca.

1.3.1.1 Absorción cada 10 minutos durante 1 hora. Las muestras del diseño experimental que se obtuvieron de la etapa de secado denominados “Xerogeles”, se pesan y se sumergen en 20 ml de agua destilada. Se pesan cada diez minutos y se sumergen hasta completar una hora donde el peso de la muestra hinchada es casi constante.

1.3.1.2 Absorción 24 horas de proceso. De manera semejante, se realizaron pruebas de absorción durante 24 horas, donde se tomó una muestra seca, la cual fue pesada y sumergida en agua destilada. Transcurridas las horas de proceso se retira el exceso de agua que queda en la superficie de la muestra por medio de

papel absorbente para posteriormente registrar su peso que ha ganado por absorción.

Para las pruebas siguientes se escogieron las muestras E1 y E6 que representan a las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) respectivamente.

1.3.2 Espectroscopia infrarroja (IR). Esta prueba se realizó en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS5, por medio de la técnica ATR obteniéndose un espectro en modo de absorbancia en un rango de longitud de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, para las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados debido a las vibraciones de los enlaces que constituyen a los grupos funcionales.

1.3.3 Análisis Mecánico Dinámico (DMA). Se efectuó esta prueba en el equipo TA instruments Q800, con el propósito de estudiar las propiedades mecánicas viscoelásticas de los hidrogeles sintetizados en las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), respectivamente hinchadas. Con este análisis se estimó un comportamiento de los hidrogeles, trabajando isotérmicamente a 35°C , en un clamp de compresión-sumersión para el hidrogel. Se aplicó el método de *Creep* en sumersión para medir el porcentaje de deformación del material durante 20 minutos con un esfuerzo de compresión constante y posteriormente una relajación de esfuerzos para medir la recuperación de fluencia del material en 20 minutos. Con el fin de determinar si los hidrogeles sintetizados en las diferentes relaciones molares presentan una rigidez y elasticidad considerable para mantener su forma. Los discos formados del hidrogel para cada síntesis en las respectivas relaciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Especificaciones de los discos formados en cada relación.

RELACIÓN	Diámetro (mm)	Espesor (mm)
(1PG:0,14AS)	5	8
(1PG:0,07AS)	5	8

1.3.4 Análisis térmico. Se realizó para las relaciones expuestas en el diseño experimental E1 (1PG:0,14AS) y E6 (1PG:0,07AS) una vez culminaron la etapa de secado.

1.3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA). Este análisis se efectuó en el analizador termogravimétrico de serie Discovery TA Instruments, con el fin de determinar y conocer las propiedades térmicas de los hidrogeles sintetizados, mediante el seguimiento periódico de la medición en la pérdida de la masa con respecto al aumento de la temperatura en el proceso bajo una atmósfera controlada. Para ello, se pesaron 12,8 mg y 13,3 mg de E1 y E6 respectivamente, los cuales se depositaron en el porta muestras. Se empleó un rango de temperatura de 10 °C a 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno a razón de 50 ml/m.

1.3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). El respectivo estudio se realizó en un equipo de calorimetría diferencial de barrido Discovery TA instruments de serie DSC1-0237. Se analizaron los hidrogeles en su estado seco de las relaciones molares expuestas en el diseño experimental E1 y E6, para establecer la temperatura de transición vítrea (T_g) examinando la influencia del grupo carboxilo presente en el agente esterificante y los grupos hidroxilos presentes en el poliglicerol para cada relación trabajada. Se inició con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, seguido de un enfriamiento hasta -90°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y por último con calentamiento hasta 350°C

a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para este proceso se utiliza un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

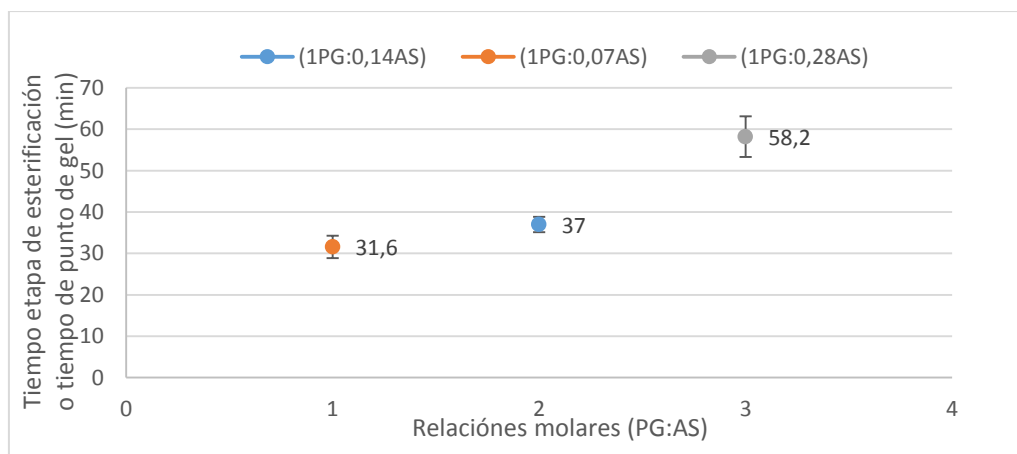
2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

2.1 HIDROGEL OBTENIDO

En primera medida, para la obtención de estos polímeros en las distintas relaciones molares fue necesario conocer el tiempo promedio de gelificación durante la reacción de esterificación para cada una de ellas obtenidos de las pruebas preliminares, ya que no existen estudios sobre la actividad del ácido sórbico como agente esterificante para la síntesis de hidrogeles.

Como se muestra en la figura 5, según las pruebas preliminares se determinó que a medida que se incrementa la relación molar de ácido sórbico (AS) el tiempo de gelificación aumenta, esto puede deberse a la concentración presente en la reacción, ya que mayor será la presencia del grupo carboxilo e insaturaciones disponibles para reaccionar con los grupos hidroxilos del polímero. En otras palabras, cuanto mayor sea la cantidad de ácido sórbico (AS), mayor será el tiempo de reacción de los grupos funcionales del ácido con los grupos hidroxilos libres del poliglicerol previamente sintetizado.

Figura 5. Tiempo promedio de gel para cada relación molar (PG: AS).



Las muestras de hidrogeles sintetizados se muestran a continuación. En la Tabla 4 se presentan los hidrogeles luego de la etapa de lavado o neutralización donde la relación molar (1PG:0,28AS) fue imposible neutralizar razón por la cual se descarta para etapas posteriores. Además en la Tabla 5 se presentan las muestras de polímeros completamente secos o “xerogeles” con la relación molar (1PG:0,28AS) ya descartada.

Tabla 4. Hidrogeles lavados según relación molar

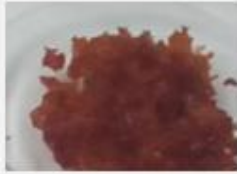














E1: 1PG:0,14AS	E2: 1PG:0,14AS	E3: 1PG:0,14AS
		
E4: 1PG:0,07AS	E5: 1PG:0,07AS	E6: 1PG:0,07AS
		
E7: 1PG:0,28AS	E8: 1PG:0,28AS	E9: 1PG:0,28AS
		

Tabla 5. Xerogeles obtenidos según relación molar.

E1: 1PG:0,14	E2: 1PG:0,14	E3: 1PG:0,14
		
E4: 1PG:0,07AS	E5: 1PG:0,07AS	E6: 1PG:0,07AS
		

Se obtuvieron hidrogeles con distintas características para cada relación molar de grupos hidroxilo presentes en el poliglicerol y el grupo carboxilo del ácido sórbico utilizado como agente esterificante (OH: COOH). Estas diferencias se deben a la

cantidad de agente esterificante utilizado, por ejemplo, en la relación molar (1PG:0,14AS) se observan polímeros con estructuras más definidas y compactas, mientras con la relación molar (1PG:0,07AS) se obtienen hidrogeles frágiles y quebradizos. Cabe resaltar que ambas relaciones molares tuvieron un hinchamiento considerable como se puede observar en la tabla 6.

Tabla 6. Comparación de las propiedades físicas según relación de (PG:AS).

PROPIEDADES FÍSICAS SEGÚN RELACIÓN MOLAR (OH:COOH)	
E1:E2:E3: (1PG:0,14AS)	E5:E6:E7: (1PG:0,07AS)
Estructura compacta con tonalidad café clara en comparación a la relación con menos esterificante.	Estructura frágil con tonalidad café oscura en comparación a la relación con mayor esterificante.
	

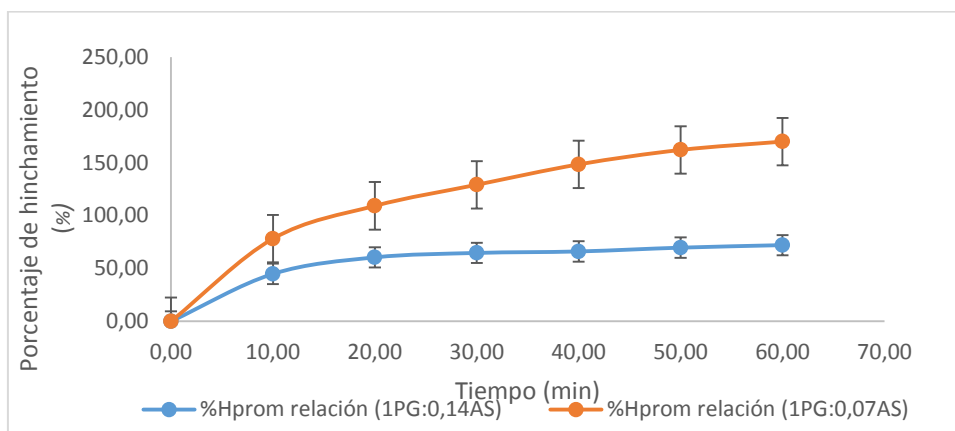
Los hidrogeles sintetizados con relación molar (1PG:0,07AS), presentan una mayor capacidad de absorción debido a su baja concentración de esterificante, por lo que pueden albergar mayor cantidad de agua en los espacios que generan entre los enlaces. Sin embargo, puede decirse que la relación molar (1PG:0,14AS), en comparación con la (1PG:0,07AS), presenta mayor densidad de agente esterificante sin saturación de la molécula, lo que genera redes poliméricas más rígidas, de ahí que su apariencia física sea más estable y compacta [20].

2.2 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN O HINCHAMIENTO

Como se puede observar en la figura 6 se presenta los promedios de la capacidad de absorción para las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), donde se evidencia que la relación molar con menor proporción de agente esterificante presenta mayor volumen de hinchamiento con capacidad de absorción de 160%

aproximadamente, en comparación con la relación molar (1PG:0,14AS), la cual se encuentra en un bajo rango de absorción en cualquier instante de tiempo. Con lo que se concluye, que el alto número de grupos hidroxilos libres procedentes del poliglicerol que no reaccionaron con el grupo carboxilo del ácido sórbico, le proporcionan al poliglicerol éster un carácter hidrofílico [21-22].

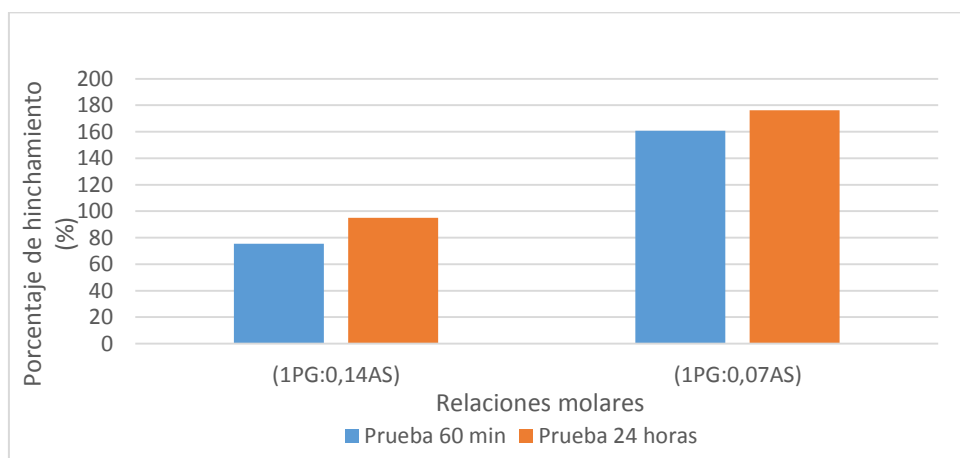
Figura 6. Porcentaje de hinchamiento promedio de las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) durante 60 minutos.



Se evidencia en términos generales, que el hidrogel sintetizado en las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) poseen una baja capacidad de absorción en comparación con los hidrogeles sintetizados con agentes esterificantes, tales como, ácido oleico y ácido cítrico, los cuales reportan en relaciones molares 1:0,64 y 1:1,01, capacidades de absorción de 395% y 496% respectivamente, estos últimos estudiados en el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander. Esta característica, puede deberse a la funcionalidad del ácido sórbico, debido a que su funcionalidad es baja en comparación a los ácidos mencionados anteriormente, es decir, que a menor funcionalidad, menor grupos carboxilos existen disponibles para entrecruzar a los grupos hidroxilos [23]. Cuando un hidrogel entra en contacto con un solvente termodinámicamente compatible, éste tiende a hincharse, puesto que el solvente penetra dentro de la red polimérica provocando que las mallas elásticas de la red

empiecen a expandirse permitiendo el paso de otras moléculas del solvente a la red polimérica del hidrogel. Sin embargo, este proceso de hinchamiento puede generarse sólo si se garantiza la homogeneidad del material final y un entrecruzamiento no saturado de la estructura [24].

Figura 7. Capacidad de hinchamiento en función de la relación molar (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), durante 60 minutos y 24 horas.



Se evidencia la figura 7, la capacidad de absorción a los 60 minutos y 24 horas no presenta un porcentaje de cambio considerable. Este pequeño cambio se debe tal vez a una lenta difusión del solvente por el volumen libre de la estructura del material polimérico. Lo que quiere decir, que probablemente a los 60 minutos de proceso la estructura aún no ha sido saturada en su totalidad, y al permanecer en agua durante 24 horas el volumen libre todavía permite el paso por difusión del agua [25].

2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Se obtuvo información de los grupos funcionales presentes en el material sintetizado por medio de la espectroscopia infrarroja (IR) debido a las vibraciones

de los enlaces de los diferentes grupos funcionales presentes [26]. Para tal fin se escogieron dos hidrogeles representativos de las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) y, a su vez, para cada relación se tomaron muestras a los 7,14 y 21 minutos de reacción de esterificación y al final del tiempo de reacción para cada relación molar trabajada, a las cuales se les realizó el análisis por infrarrojo. A continuación en las figuras 8 y 9 se muestra el comportamiento de las diferentes señales que representan las vibraciones de los enlaces que forman a los grupos funcionales presentes, a medida que transcurre la reacción, de acuerdo a lo reportado en literatura [27].

Figura 8. Espectros IR de la muestra de relación molar (1PG:0,07AS) a diferentes tiempos de reacción.

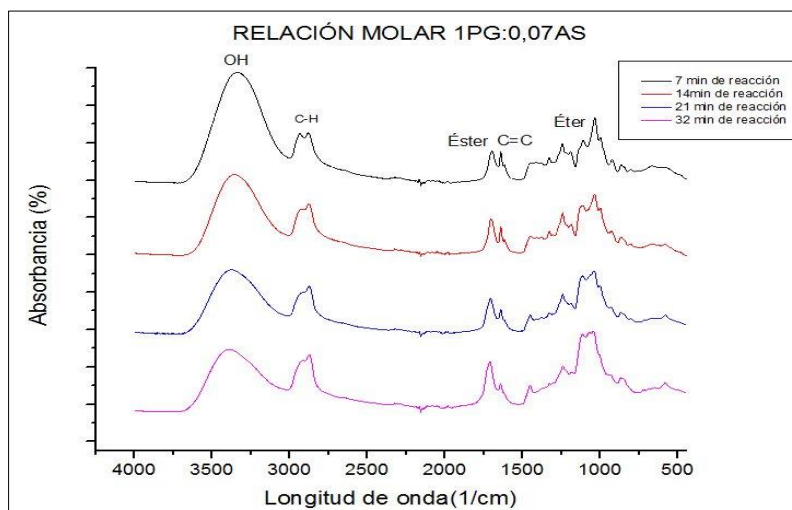
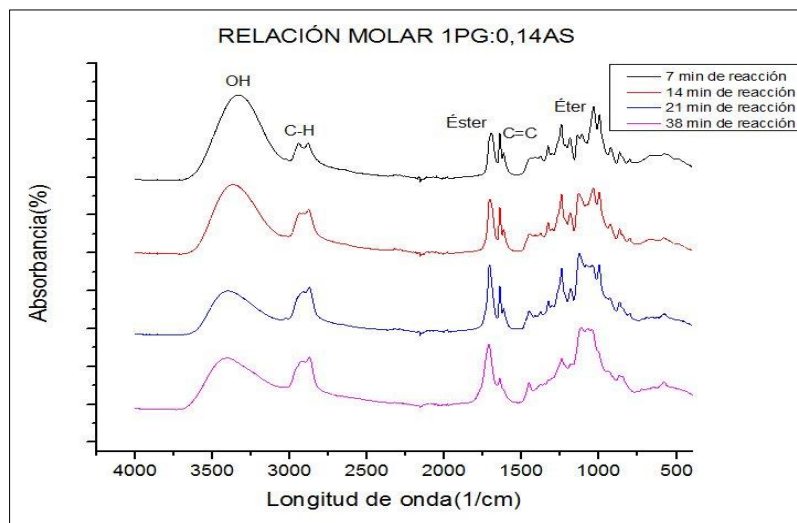


Figura 9. Espectros IR de la muestra de relación molar (1PG:0,14AS) a diferentes tiempos de reacción.



En las figuras 8 y 9 se pueden observar una banda entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ que representa el grupo funcional hidroxilo (OH) que se le atribuye al poliglicerol formado, se observa que la intensidad de dicha banda va disminuyendo con el tiempo de reacción, lo que se debe a que los grupos hidroxilos del poliglicerol reaccionan con el grupo carboxilo del ácido sórbico. Además, si comparamos la relación molar (1PG:0,07AS) con (1PG:0,14AS), se evidencia que a medida que aumenta la cantidad molar del grupo carboxilo (COOH) se presenta una disminución moderada de esta banda, debido a que mayor será la cantidad de grupos (OH) del poliglicerol que van a reaccionar, por tanto, quedará poca cantidad de hidroxilos libres en el polímero sintetizado.

Entre los $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, aparece una banda que representa a los enlaces (C-H) propia de las cadenas hidrocarbonadas presentes. Entre $1680-1750\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda que aumenta de intensidad con el paso del tiempo en ambas relaciones molares, y se atribuye a la vibración del enlace (C=O) correspondiente al grupo funcional éster que se va formando a medida que transcurre la reacción entre el grupo carboxilo del ácido sórbico y los grupos

hidroxilos del poliglicerol. Si comparamos las relaciones molares, se observa que la banda es mayor en la relación (1PG:0,14AS) en todos los tiempos ya que al haber mayor proporción de agente esterificante, mayor cantidad del grupo carboxilo van a reaccionar con grupos (OH) del poliglicerol para formar enlaces tipo éster.

La señal que se encuentra alrededor de 1650 cm^{-1} representa al enlace C=C de la insaturación del ácido sórbico y no cambia considerablemente con el tiempo, lo cual indica que el entrecruzamiento que ocurre en la etapa de esterificación es en mayor medida físico, debido al enredamiento de las cadenas poliméricas. Comparando su intensidad entre relaciones molares se nota que a medida que aumenta la relación su intensidad es mayor, precisamente porque hay mayor cantidad de agente esterificante, o sea mayor cantidad de insaturaciones.

Cerca de 1100 cm^{-1} la señal corresponde al enlace C-O-C del grupo funcional éter que con el paso del tiempo de reacción su intensidad aumenta levemente. Posiblemente sea porque la reacción de polimerización se siga dando paralelamente con la reacción de esterificación.

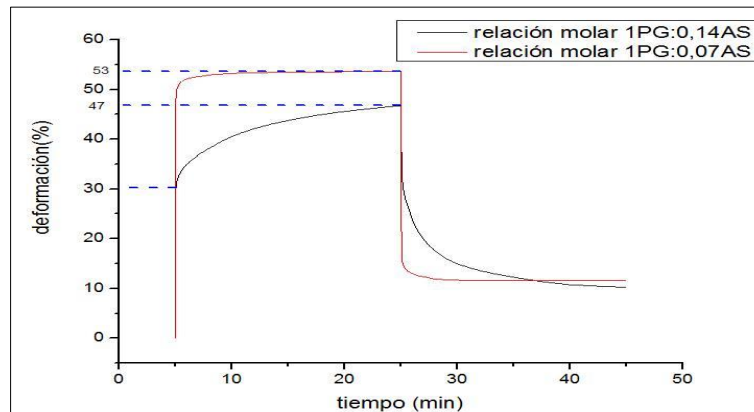
2.4 ANALISIS MECANICO DINAMICO (DMA).

Para realizar la prueba primero se hinchó el hidrogel por 24 horas y luego de cinco minutos donde se estabiliza el equipo se le aplica a la muestra un esfuerzo de compresión durante 20 min e inmediatamente se le retira el esfuerzo al material donde este comienza a recuperarse físicamente de la deformación. Cuando se somete al esfuerzo de compresión las cadenas poliméricas del hidrogel sufren un reordenamiento donde tratan de alinearse, presentándose una deformación instantánea elástica y enseguida una deformación en el tiempo, característica de un material viscoelástico amorfo. Al retirar el esfuerzo, las cadenas se reordenan y

se presenta una recuperación instantánea o recuperación de deformación, seguido de una relajación de esfuerzos a lo largo del tiempo hasta completar 20 minutos [28].

En la figura 10 se presenta los resultados de deformación de las muestras de los hidrogeles en las diferentes relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS), al aplicar el esfuerzo de compresión los hidrogeles presentaron un porcentaje de deformación instantánea aproximadamente del 30% y 50% respectivamente. Al cabo de los 20 minutos, finalizan con una deformación del 47% y 53%. Se aprecia que la muestra de la relación molar (1PG:0,14AS) aumenta su deformación con el tiempo, incluso puede seguir deformándose después de transcurrido el tiempo de compresión establecido. Sin embargo, la muestra de relación molar (1PG:0,07AS) se deforma aproximadamente en los primeros cinco minutos de haber aplicado la compresión.

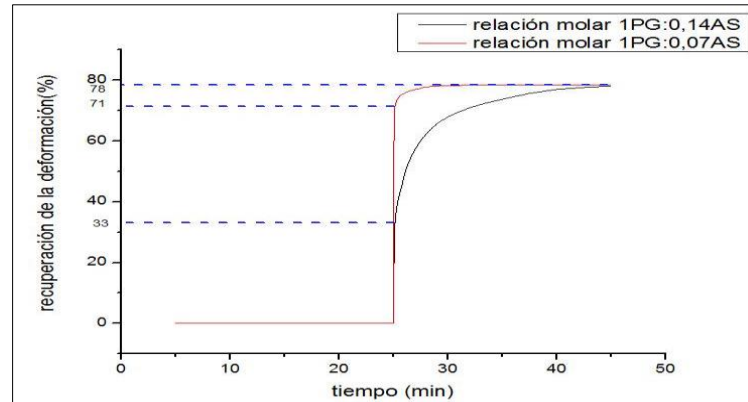
Figura 10. Análisis DMA para los hidrogeles sintetizados: Porcentaje de deformación.



En la figura 11 se observa que inmediatamente retirado el esfuerzo compresión el material presenta una recuperación instantánea a la deformación aproximadamente del 33% y del 70% para la relación molar (1PG:0,14AS) Y (1PG:0,07AS) respectivamente. Se observa que la muestra de relación molar de

(1PG:0,07AS) logra recuperarse de la deformación, en los primeros cinco minutos de relajación. Mientras la muestra de relación molar (1PG:0,14AS) tarda más tiempo en recuperarse.

Figura 11. Análisis DMA para los hidrogeles sintetizados: Porcentaje de recuperación de la deformación.

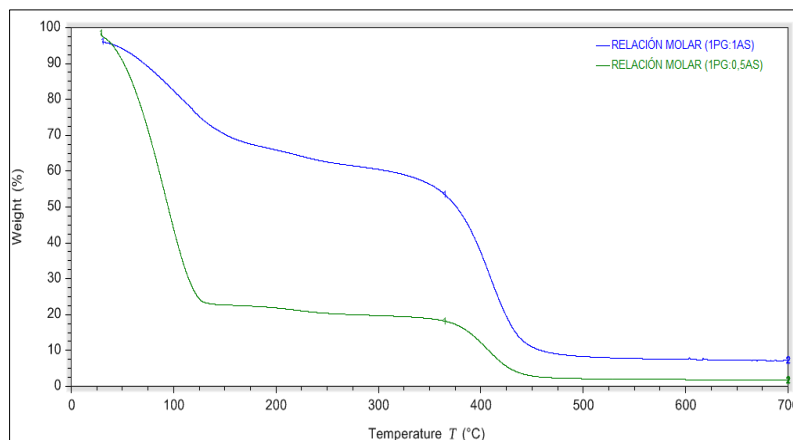


Se demuestra así que para el tiempo de prueba establecido la muestra de relación molar (1PG:0,07AS) presentó un mayor porcentaje de deformación y mayor recuperación a la deformación en menor tiempo con respecto al esfuerzo de compresión aplicado, en comparación a la muestra de relación molar (1PG:0,14AS). Por lo tanto, se presume que el material sintetizado a una relación molar (1PG:0,07AS) resulta ser menos rígido a la compresión y más elástico en comparación a la relación molar (1PG:0,14AS), razón por la cual sustenta su mayor capacidad de hinchamiento en las pruebas de absorción “hidrogel”. El estudio de las propiedades mecánicas de los hidrogeles a partir de poliglicerol, aporta mucho a la hora de decidir la viabilidad en las diferentes aplicaciones que se le pueda dar, como por ejemplo, en la absorción y liberación controlada de agua lluvia en cultivos [29], entre otras aplicaciones que requieran una alta resistencia mecánica.

2.5 ANALISIS TÉRMICO

2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA). Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico para comparar la estabilidad térmica del material en las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS). En la figura 12 se aprecia la pérdida de peso en función de la temperatura, representada por los cambios de pendiente en las curvas del termograma originado por el Analizador Termogravimétrico de serie Discovery TA Instruments.

Figura 12. Termograma de hidrogeles sintetizados a relaciones molares de entrecruzante (1PG:0,14AS) Y (1PG:0,07AS).



En los termogramas anteriormente presentados se observa que la cantidad de agente esterificante posiblemente afecta las propiedades térmicas del hidrogel, ya que se evidencia una diferencia notable en las curvas para cada relación molar.

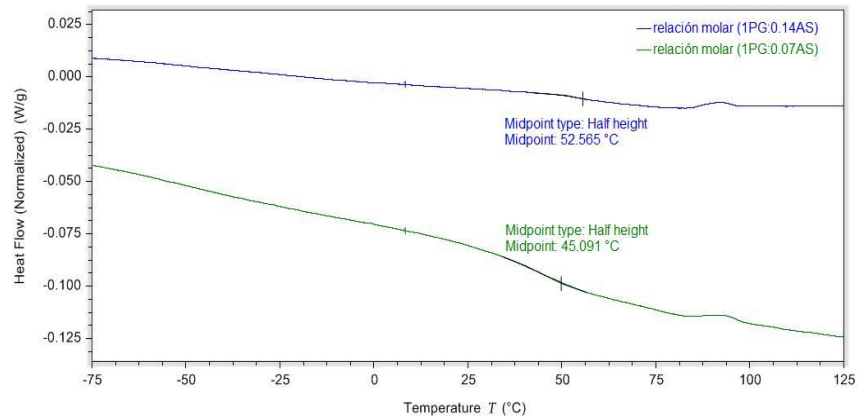
Los termogramas muestran la pérdida de peso del material en 3 etapas para las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS). La primera etapa inicia desde la temperatura ambiente hasta los 100°C y corresponde a la pérdida de peso por agua que contenía cada material y fue del 18% y 56% para la relación molar (1PG:0,14AS) Y (1PG:0,07AS) respectivamente. La segunda etapa que inicia en 100°C hasta los 250°C, donde se presentó una pérdida de peso que se atribuye a

la descomposición del glicerol fue alrededor del 20% y 23% respectivamente. Por último, entre los 250°C y 450°C donde se dio una pérdida de peso cercana al 51% y 18% respectivamente debido a la degradación del hidrogel. El 11% y 3% de material restante en las relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) se descompone a temperaturas superiores a 450°C dándose la degradación total a partir de los 500°C.

Como se evidencia en las curvas anteriores, la relación molar (1PG:0,07AS) tiene la capacidad de albergar mayor cantidad de agua en su estructura en comparación a la relación (1PG:0,14AS), ya que en la primera etapa pierde casi un 60% de su peso debido al proceso de neutralización que se realizó previamente.

2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es una técnica de análisis térmico aplicado en procesos en los que se produce una variación de entalpía, por ejemplo es posible determinar calores específicos, puntos de ebullición y de fusión, entalpías de reacción, entre otras transiciones de primer y segundo orden. La técnica DSC se lleva a cabo entre intervalos de temperatura de -195°C a 600°C. Los materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura son principalmente los polímeros. Por tanto, el DSC se emplea para caracterizar polímeros determinando la temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión en las diferentes relaciones [30]. La figura 13 se presentan los termogramas obtenidos por DSC de las relaciones molares trabajadas para analizar su temperatura de transición vítrea.

Figura 13. Termogramas obtenidos por DSC de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS) de agente esterificante para analizar temperaturas de transición vítrea.



Se analizaron dos muestras de hidrogel representativas para la relación (1PG:0,07AS) y (1PG:0,14AS), las cuales presentan una temperatura de transición vítrea alrededor de 45 °C y 53°C respectivamente. Por tanto, los hidrogeles presentan diferentes temperaturas de transición vítrea, debido a la cantidad molar del grupo carboxilo presente en el agente esterificante. A mayor entrecruzamiento se reduce la movilidad de los segmentos poliméricos lo que conlleva a un aumento de la temperatura de transición vítrea. Además, se esperaría que los hidrogeles tengan mayor capacidad de absorción por encima de su temperatura de transición vítrea, ya que sus moléculas presentarían una característica elástica que facilitaría la absorción de solventes polares como el agua en su red tridimensional.

3. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis y caracterización de un hidrogel por medio de una reacción de esterificación a partir ácido sórbico, obteniendo una red tridimensional en las diferentes relaciones molares trabajadas. Donde se comprobó, que dependiendo de la cantidad de ácido sórbico en el proceso de esterificación, las propiedades son diferentes. La relación molar (1PG:0,07AS) presenta mayor capacidad de absorción debido a que su densidad de entrecruzamiento es menor en comparación a la relación molar (1PG:0,14AS). En pruebas preliminares se determinó que no se recomienda realizar síntesis en relaciones molares con cantidades altas de este agente esterificante, debido a que la densidad de entrecruzamiento aumenta, disminuyendo de esta manera el espacio intersticial de la red tridimensional polimérica del hidrogel.

Se evidenció que el ácido sórbico a pesar de presentar una capacidad de hinchamiento considerable en sus relaciones molares, presenta un bajo rendimiento en comparación a los entrecruzantes trabajados en el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP), ya que su estructura cuenta con un sólo grupo funcional carboxilo (COOH), presentando como consecuencia una funcionalidad igual a uno, por tanto, sólo posee un grupo carboxilo en su estructura para llevar a cabo el proceso de esterificación y por consiguiente lograr un entrecruzamiento de la molécula con un grupo funcional hidroxilo (OH) del poliglicerol.

Tanto la estructura química como las reacciones de esterificación fueron confirmadas por espectroscopia infrarroja (IR), su análisis térmico por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y un Análisis Mecánico Diferencial (DMA). Donde se determina que las dos relaciones molares estudiadas son térmicamente estables, además presentan buena

resistencia mecánica. No obstante, la relación molar (1PG:0,07AS) en comparación con la relación molar (1PG:0,14AS) presenta mayor porcentaje de deformación y mayor porcentaje de recuperación, de ahí que pueda volver a su estado original después de un proceso de hinchamiento.

4. RECOMENDACIONES

Este trabajo de investigación es el comienzo del estudio de ácido sórbico como agente esterificante en la síntesis de hidrogeles, por tal motivo se recomienda ampliar en el estudio de su actividad, características y propiedades en dicha reacción.

- Realizar la etapa de esterificación variando la presión y la temperatura como condiciones de operación, debido a que el principio de Chatelier enuncia que en un sistema en equilibrio cuando se modifica algún factor, el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación. Además se ha comprobado en pruebas experimentales, que al aumentar la presión de vacío en el sistema la velocidad de reacción aumenta eliminando el agua producida durante la reacción de entrecruzamiento y como consecuencia se reduce el tiempo de gelificación del hidrogel.
- Realizar la síntesis con relaciones molares (OH: COOH) menores a las trabajadas, para garantizar el rompimiento de los dobles enlaces pertenecientes al ácido sórbico.
- Realizar pruebas de absorción por encima de la temperatura de transición vítrea, ya que por encima de esta los hidrogeles presentan una característica elástica que facilita absorción de solventes polares en sus espacios intersticiales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARG, A., VISHWANATHAN, S., and AVASHIA, V., *Life cycle greenhouse gas emission assessment of major petroleum oil products for transport and household sectors in India*. Energy Policy, 2013.
- [2] SALINAS, E. & GASCA, V., Los biocombustibles. En: Revista El Cotidiano, septiembre-octubre, 2009 pp. 75-82.
- [3] ESPINOZA W., GODDARD M., GUTIÉRREZ C. & BONFIL C.. Los biocombustibles. ¿cómove? En: Revista de Divulgación de la Ciencia de la UNAM, enero 22 2009 N°123, PP.10-14.
- [4] SALEHPOUR S. Synthesis Of stimuli-responsive hydrogels from glycerol. Ottawa, Canada: university of Ottawa, Department of Chemical and Biological Engineering. 2012
- [5] FOLLOS F. Nuevas salidas para el Glicerol. junio 22,2016, de La calidad Ambiental [en línea] disponible en:<http://ferfollos.blogspot.com.co/2013/10/nuevas-salidas-para-el-glicerol.html>.
- [6] CARRAZO, P. M., GONZÁLEZ ESTÉVEZ, V., & PICCHIO, M. L. (). Evaluación de procesos de transformación de glicerina. En: Universidad Tecnológica Nacional. Rosario, Argentina. 2008
- [7] AIMARETTI, N., INTILÁNGELO, L., CLEMENTZ, A., ANSALDI, J., & YORI, J. C. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. Invenio: En: Revista de investigación académica, 2008 (20), 137-144.

[8] MARTÍNEZ, Darío Fernando, Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificantes de PVC. Tesis de maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, 2010. 109 p.

[9] BRISTHAR. Ácido Sórbico [En línea]. Disponible en: <http://www.bristhar.com.ve/acidosor.html>

[10] AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. En: Journal of Advanced Research, Julio, 2013

[11] LOPEZ, Francisco. Fundamentos de polímeros. VI Escuela Venezolana para la enseñanza de la química, [en línea] [Citado el 20 de enero de 2015] disponible en: (<http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/16700/1/polimeros.pdf>).

[12] VIJAYAKUMA B. *et al.* Direct esterification of carboxylic acids with p-cresol catalysed by acid activated Indian bentonite. En: Cheminform, 2006. Vol. 37.p. 1950-1953.

[13] DRAGAN, Ecaterina. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. En: Chemical Engineering Journal, 2014. P. 572-500.

[14] VIJAYAKUMA B. *et al.* Direct esterification of carboxylic acids with p-cresol catalysed by acid activated Indian bentonite. En: Cheminform, 2006. Vol. 37.p. 1950-1953.

[15] BLANCO F. Síntesis de polímeros. Polimerización. [En línea]. Disponible en <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema1.Anexo2.SintesisPOLIMEROS.pdf>

[16] Seymour, R.B., & Carraher, C.E. (1995). Introducción a la química de los polímeros. Reverté.

[17] GARG, Amit., VISHWANATHAN, Saritha., and AVASHIA, VIDHEE., Life cycle greenhouse gas emission assessment of major petroleum oil products for transport and household sectors in India. Energy Policy, 2013.

[18] ESPINOZA de Aquino Wendy GODDARD Juárez Mónica., GUTIÉRREZ Arellano Claudia. & BONFIL Sanders, María del Consuelo. Los biocombustibles. ¿cómo ves? En: Revista de Divulgación de la Ciencia de la UNAM, enero 22 2009, N°123, PP.10-14.

[19] ZURIAGA María Ángeles. Biocombustibles, la alternativa al petróleo. Junio 22,2016, En: UNED de Periodismo Científico y Comunicación Científica. 2011. [En línea]. Disponible en <http://e-ciencia.com/blog/divulgacion/biocombustibles-la-alternativa-al-petroleo/>.

[20] ECHEVERRI Claudia Elena, VALLEJO Catalina y LONDOÑO Marta Elena. Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas En: Revista EIA, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia). Diciembre 2009 ISSN 1794-1237 Número 12, p. 59-66.

[21] SAEZ, Virginia; HERNANDEZ, Estibaliz y SANZ, Lucio. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles; En: Revista iberoamericana de polímeros, 2003. Vol. 4, no. 1, p. 21-91.

[22] GANJI, F.; VASHEGHANI, E.; Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. En: Iranian Polymer journal, 2010, p. 375-398.

- [23] NIBERLEJ, Hyperbranched polyglycerols as building blocks for complex amphiphilic structures: synthesis, characterization and applications. Trabajo de grado (Doctor en ciencias). Mainz. Universidad Johannes Gutenberg. 2008. P.184.
- [24] PATEL A., MEQUANINT K. Hydrogel Biomaterials. En: Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges. 1ra Ed. Rijeke, Croatia. Reza Fazel.
- [25] 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.
- [26] WADE, J., Whitman College. Química Orgánica.Always learning. En: Pearson.Volumen 1. Septima edición. México, 2011. P. 510-516.
- [27] Stuart B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Wiley. 2005. Chapter 4. Organic Molecules, p. 71-93.
- [28] MCCRUM, N.; BUCKLEY, C. y BUCKNALL, C. Principles of polymer engineering. En: Viscoelasticity. 2 ed. Estados Unidos. Oxford University Press Inc, 2011. p 117-159.
- [29] AHMED, E. M. (2013). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. En: Journal of Advanced Research, Julio, 2013.
- [30] ALDANA, A. S., SANDOVAL, E, R, & QUINTERO, A, F. (2005). Aplicación del Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidon application of analysis by differential. Dyna, 72(146), 45-53.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. En: Journal of Advanced Research, Julio, 2013

AIMARETTI, N., INTILÁNGELO, L., CLEMENTZ, A., ANSALDI, J., & YORI, J. C. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. Invenio: En: Revista de investigación académica, 2008 (20), 137-144.

ANASTAS, PT; WARNER, JC Química Verde: Teoría y Práctica, Oxford University Press: Nueva York, 1998, p.30.

ARDILA Carolina. Synthesis, characterization and properties evaluation of valueadded polymer materials from glycerol poliglicerol, hydrogels and oil-gels. Tesis de maestria. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingenieria Quimica, 2014. 162 p.

BARBUCCI, R.; Hydrogels: biological properties and Applications. Editorial Springer – Verlag, 2009.

BOONKHAM, Sasikan et al. Preparation and physic-chemical properties of hydrogels from carboxymethyl cassava starch crosslinked with citric acid: En: international conference on experimental mechanics 2013 and twelfth Asian conference of Experimental Mechanics, 2014.

BRAVO, Cesar y SOLANO, leidy. Sintesis y caracterización de hidrogelos de poliglicerol utilizando una mezcla de acido citricio y ácido oleico como agente

entrecruzante. Tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 37 p.

BRISTHAR. Ácido Sórbico [En línea]. Disponible en: <http://www.bristhar.com.ve/acidosor.html>

BROSTOW, Witold, *et al.* Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. En: Materials Letters, 2008, vol. 62, p. 3152–3155.

CARRAZO, P. M., GONZÁLEZ ESTÉVEZ, V., & PICCHIO, M. L. (). Evaluación de procesos de transformación de glicerina. En: Universidad Tecnológica Nacional. Rosario, Argentina. 2008

Clacens, J.M., Y. Pouilloux, and J. Barrault, Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. En: Applied Catalysis A: General, 2002. **227**(1–2): p. 181-190

CONTRERAS, D. Evaluación de la capacidad de absorción y liberación de calcio, fósforo y fertilizante (nPK) en hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en suelos ácidos. Tesis Cumará, Universidad de Oriente, núcleo de sucre, escuela de ciencias, departamento de química. 2012

CURSCHELLAS, C., NAGY, K., WINDHAB, E., LIMBACH, H.; Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. En: Revista Elsevier, 2013, p. 182-191.

DRAGAN, Ecaterina. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. En: Chemical Engineering Journal, 2014. P. 572-500.

Ebdo, T.O.H., *Polyglycerol and production thereof*, U. USA: Patent, Editor 2008:

ECHEVERRI Claudia Elena, VALLEJO Catalina y LONDOÑO Marta Elena. Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas En: Revista EIA, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia). Diciembre 2009 ISSN 1794-1237 Número 12, p. 59-66.

ESPINOZA W., GODDARD M., GUTIÉRREZ C. & BONFIL C.. Los biocombustibles. ¿cómo? En: Revista de Divulgación de la Ciencia de la UNAM, enero 22 2009 N°123, PP.10-14.

F. NIELEN, Michel W. MALDI time of flight mass spectrometry of synthetic polymers. AKZO Nobel Chemicals Research, P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem. Mass Spectrometry Reviews, 1999, 18, p. 309-344.

FOLLOS F. Nuevas salidas para el Glicerol. junio 22,2016, de La calidad Ambiental [en línea] disponible en: <http://ferfollos.blogspot.com.co/2013/10/nuevas-salidas-para-el-glicerol.html>.

GADEA, J. L., CESTEROS, L., KATIME, I.; Chemical–physical behavior of hydrogels of poly(vinyl alcohol) and poly(ethylene glycol). En: Revista Elsevier, 2013, p. 3582-3589.

GANJI, Fariba; VASHEGHANI-FARAHAN, Samira y VASHEGHANI-FARAHANI, Ebrahim. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. En: Iranian Polymer Journal, 2010, vol. 19, no. 5, p. 375-398.

GARG, A., VISHWANATHAN, S., and AVASHIA, V., *Life cycle greenhouse gas emission assessment of major petroleum oil products for transport and household sectors in India*. Energy Policy, 2013.

HONEY PRIYA, James, *et al.* Smart polymers for the controlled delivery of drugs – a concise overview. En: Acta Pharmaceutica Sinica B. Febrero, 2014.

KATRYNIOK, B., *et al.*, Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. En: Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2079-2098.

LEMKE, Daniel Wayne. Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters. U.S. Patent No 6,620,904, 16 Sept. 2003.

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.

LOPEZ, Francisco. Fundamentos de polímeros. VI Escuela Venezolana para la enseñanza de la química, [en línea] [Citado el 20 de enero de 2015] disponible en: (<http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/16700/1/polimeros.pdf>).

MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de pvc. Bogotá. Tesis Magister en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. 2010.

MARTÍNEZ, Anyelo y URIBE, Dora. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol con ácido cítrico como agente entrecruzante. Tesis Pregrado Ingeniero Químico. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2014.

MCCRUM, N.; BUCKLEY, C. y BUCKNALL, C. Principles of polymer engineering. En: Viscoelasticity. 2 ed. Estados Unidos. Oxford University Press Inc, 2011. p 117-159.

MUÑOZ A, Gustavo y ZULUAGA Fabio. Síntesis de hidrogeles a partir de acrilamida y ácido alilmalónico y su utilización en la liberación controlada de fármacos. En: Rev. Acad. Colomb. Cienc, Diciembre, 2009, vol. XXXIII, no. 129.

NIBERLEJ, Hyperbranched polyglycerols as building blocks for complex amphiphilic structures: synthesis, characterization and applications. Trabajo de grado (Doctor en ciencias). Mainz. Universidad Johannes Gutenberg. 2008. P.184.

NOUREDDINI, H., W. DAILEY, and B. HUNT, Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiesel production. 1998

OUDSHOORN, M.; RISSMANN, R.; BOUWSTRA, J.; HENNINK, W.; synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. En: Revista HOFFMAN A. Adv. Drug. Deliver. Rev. 2002; 54 (1): 3-12.

PATEL A., MEQUANINT K. Hydrogel Biomaterials. En: Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges. 1ra Ed. Rijeke, Croatia. Reza Fazel.

POSADA, John. DUQUE, Carlos Ariel Cardona-Alzate Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel.

Química Física de Polimeros. Diapositiva Tema 6. Polimerización por pasos. Características de los Termoestables. p.3

SAEZ, Virginia; HERNANDEZ, Estibaliz y SANZ, lucio. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles; En: Revista iberoamericana de polímeros, 2003. vol. 4, no. 1, p. 21-91.

SALEHPOUR Somaieh. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol. Ottawa, Canada: University of Ottawa, Department of Chemical and Biological Engineering. 2012. No. 12, p.1284-1293.

SALINAS, E. & GASCA, V., Los biocombustibles. En: Revista El Cotidiano, septiembre-octubre, 2009 pp. 75-82.

STUART B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Wiley. 2005. Chapter 4. Organic Molecules, p. 71-93.

WADE, J., Whitman College. Química Orgánica. Always learning. En: Pearson. Volumen 1. Séptima edición. México, 2011. P. 510-516.

ZURIAGA María Ángeles. Biocombustibles, la alternativa al petróleo. junio 22, 2016, En: UNED de Periodismo Científico y Comunicación Científica. 2011. [En línea]. Disponible en <http://e-ciencia.com/blog/divulgacion/biocombustibles-la-alternativa-al-petroleo/>.

ANEXOS

Anexo A. Protocolo de polimerización

Tabla A1. Condiciones de polimerización

1. El reactor se sumerge en la manta de calentamiento donde se encuentra el aceite mineral, se utiliza soportes y pinzas para su estabilización, colocando el agitador mecánico y adaptando la entrada de nitrógeno, salida hacia la bomba y termocupla respectivamente.
2. Se calienta el aceite mineral hasta una temperatura considerable con el fin de garantizar la transferencia de calor necesaria para la etapa de polimerización.
3. Se añade 100 ml de glicerol puro previamente pesado, llevándolo a una temperatura de 160 °C, manteniendo el flujo de nitrógeno y la bomba encendida con el propósito de mantener una atmosfera inerte y retirar el agua presente en el glicerol por medio de vacío.
4. Se introduce el ácido sulfúrico como catalizador a 4, 8% p/p cuando la temperatura es estabilizada en 160 °C, para proceder a polimerizar. Apagando la bomba y cerrando el paso de nitrógeno, para agregar el ácido sórbico y posteriormente abrimos el paso de nitrógeno y encendemos la bomba para seguir con la reacción.
5. Se deja reaccionar durante 12 minutos, para alcanzar una viscosidad considerable de poliglicerol, lo que indica un crecimiento de las cadenas poliméricas y garantiza la efectividad de la etapa de esterificación siguiente.

Anexo B. Cálculo de las relaciones molares (1PG:0,14AS) propuestas del desarrollo experimental.

Glicerol inicial: 121 g

Previamente en el Grupo de Investigación de Polímeros (GIP) se realizó una prueba experimental para la determinación del índice de hidroxilo del poliglicerol a diferentes tiempos de reacción, de los cuales se determinó por interpolación que el índice de hidroxilo para un tiempo de polimerización del glicerol a 12 minutos es de 1370 mg KOH/g de muestra.

$$\#moles OH = \frac{\text{gramos de poliglicerol} * \text{índice de hidroxilo} \left[\frac{mg KOH}{g poliglicerol} \right]}{56,1 \frac{g KOH}{mol} * 1000 \frac{mg KOH}{g KOH}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$$\text{gramos de poliglicerol} = \text{gramos de glicerol} - \text{gramos de agua eliminada (W)}$$

$$\text{gramos de poliglicerol} = 121 (g) - W(g) \quad \text{Ec. 2}$$

Reemplazando:

$$\#moles OH = \frac{121 (g) - W(g) * \text{índice de hidroxilo} \left[\frac{mg KOH}{g poliglicerol} \right]}{56,1 \frac{g KOH}{mol} * 1000 \frac{mg KOH}{g KOH}} \quad \text{Ec. 3}$$

El número de moles de hidroxilo es igual:

$$\begin{aligned} &\#moles\ OH\ en\ el\ poliglicerol \\ &= \#moles\ OH\ en\ el\ glicerol \\ &- \#moles\ OH\ que\ reaccionaron\ por\ la\ producción\ de\ agua \end{aligned}$$

$$\#moles\ de\ glicerol = 121\ g\ glicerol * \frac{1\ mol\ glicerol}{92\ g\ glicerol} = 1,315\ moles$$

En su estructura el glicerol presenta 3 moles de (OH):

$$\#moles\ OH\ en\ el\ glicerol = 1,315\ moles\ glicerol * \frac{3\ moles\ OH}{1\ mol\ glicerol}$$

$$\#moles\ OH\ en\ el\ glicerol = 3,945\ moles\ OH$$

Por cada mol de agua producida reaccionaron 2 moles de OH. El agua producida es retirada mediante una bomba de vacío.

$$\#moles\ OH\ que\ reaccionaron = 2 * \#moles\ de\ agua\ producida$$

$$\#moles\ de\ agua\ producida = \frac{W}{18,02\ \frac{g\ H_2O}{mol}}$$

Entonces:

$$\#moles\ OH\ que\ reaccionaron = 2 * \frac{W}{18,02\ \frac{g\ H_2O}{mol}} \quad \text{Ec. 4}$$

Igualando la Ec. 3 y Ec. 4 se obtiene W:

$$3,945 \text{ moles OH} - \frac{2W}{18,02 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{mol}}} = \frac{[121\text{g glicerol} - W] * 1370 \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g poliglicerol}} \right]}{56,1 \frac{\text{g KOH}}{\text{mol}} * 1000 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g KOH}}}$$

$$W = 11,45 \text{ g H}_2\text{O eliminados}$$

Reemplazando en la Ec. 2:

$$\text{gramos de poliglicerol} = 121\text{g} - 11,45 \text{ g}$$

$$\text{gramos de poliglicerol} = 109,55 \text{ g}$$

Reemplazando en la Ec. 1 se obtiene:

$$\# \text{moles OH} = \frac{109,55\text{g poliglicerol} * 1370 \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g poliglicerol}} \right]}{56,1 \frac{\text{g KOH}}{\text{mol}} * 1000 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g KOH}}}$$

$$\# \text{moles OH} = 2,675 \text{ moles}$$

De esta manera, para obtener una relación molar (OH/COOH) (1PG:0,14AS) se requieren 0,377 moles de ácido sórbico:

$$\text{moles A.S} = 2,675 \text{ moles OH} * \frac{0,14 \text{ moles COOH}}{1 \text{ mol OH}}$$

$$\text{moles A.S} = 0,377 \text{ moles}$$

$$\text{moles A.S} = \frac{\text{g A.S} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{gramos A.S} = \frac{\text{moles A.S} * \text{peso molecular A.S}}{\text{funcionalidad}}$$

Donde:

Peso molecular (A.S) = 112 g/mol

Funcionalidad=1, debido a que el ácido sórbico solo tiene un grupo funcional carboxilo (COOH).

$$\text{gramos A.S} = \frac{0,377 \text{ moles} * 112 \frac{\text{g A.S}}{\text{mol}}}{1}$$

$$\text{gramos A.S} = 42,224 \text{ g}$$

De esta manera, para la relación molar (1PG:0,14AS) la cantidad requerida de ácido sórbico es de 42,224 g para 121 g de glicerol inicial.

Realizando el procedimiento anterior, se determina que para la relación molar (1PG:0,07AS) y (1PG:0,28AS) la cantidad requerida de ácido sórbico es 21,112 g y 84,448 g respectivamente.

Anexo C. Pruebas preliminares

Se realizaron las pruebas preliminares sintetizando poliglicerol con ácido sórbico (AS) como agente esterificante (AE) a diferentes relaciones molares (1PG:0,14AS), (1PG:0,07AS) y (1PG:0,28AS), con el fin de establecer el tiempo donde la reacción llega al punto de gelificación.

Una vez obtenido el poliglicerol, se esterificó con ácido sórbico, el cual fue pesado previamente dependiendo su cantidad de la relación molar trabajada. Se trabajaron 30 pruebas preliminares donde se establecieron condiciones de reacción y los intervalos de tiempo de punto de gelificación para cada relación.

1. Inicialmente se trabajó la relación (1PG:0,14AS), para determinar el punto de gelificación, para ello se realizaron 10 pruebas donde se determinaron tiempo de gel y se analizó la estructura del material final dando como resultado una estructura rígida y porosa.
2. En segunda instancia, se esterifica el poliglicerol con una relación molar (1PG:0,07AS) para determinar su tiempo de punto de gel considerando por literatura una disminución, para ello se realizaron 5 pruebas dando una estructura frágil.
3. De igual manera, se esterifica el poliglicerol con una relación molar (1PG:0,28AS), para determinar su tiempo de punto de gel, considerando por literatura un aumento en el tiempo de reacción, para ello se realizaron 5 pruebas, presentando estructura pegajosa, poco rígida.
4. Una vez determinados los tiempos de punto de gel con las condiciones establecidas para las etapas de reacción (polimerización y esterificación), se realizaron pruebas preliminares de absorción sin neutralizar las muestras, con el propósito de hacer una estimación de la capacidad de absorción en cada

una de las relaciones molares, y observar su estructura. Para ello, se sumergió en agua destilada durante 20 horas, con el fin de medir el peso final de la muestra y realizar el análisis.

5. Una vez terminada la etapa preliminar de absorción se escogieron las 5 mejores pruebas para cada relación con las respectivas condiciones de reacción en cada etapa.

Tabla C1. Tiempo de punto de gel y porcentaje de absorción de las pruebas preliminares para cada relación (1PG:0,14AS), (1PG:0,07AS), (1PG:0,28AS).

Relación molar (PG:AS)	Condiciones	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5	Promedio tiempo (min)	Intervalo
(1PG:0,14AS)	Tiempo de punto de gel (min)	38	35	39	35	38	37	[35-38]
	Porcentaje de hinchamiento a 20 horas (%)	290	268	310	286	278	286	[260-310]
(1PG:0,07AS)	Tiempo de punto de gel (min)	35	28	32	30	33	31	[28-35]
	Porcentaje de hinchamiento a 20 horas (%)	350	355	399	318	374	359	[310-400]
(1PG:0,28AS)	Tiempo de punto de gel (min)	50	60	60	58	63	58	[50-63]
	Porcentaje de hinchamiento a 20 horas (%)	162	181	125	114	142	144	[110-181]

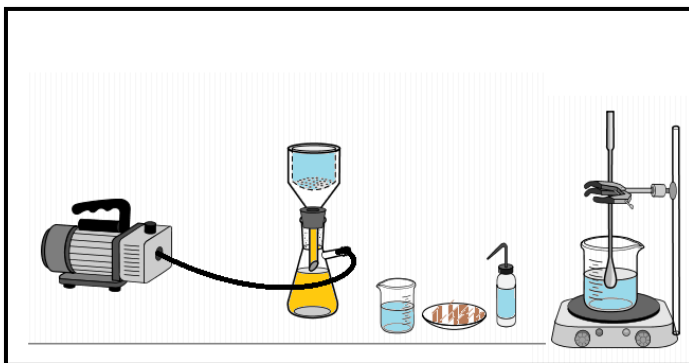
En Consecuencia a las pruebas preliminares de absorción realizadas a las síntesis, se descarta la relación (1PG:0,28AS) para fines de este proyecto, ya que presenta una estructura blanda y pegajosa de color blanco que evita la salida del ácido sulfúrico, además de disolverse en las 20 horas de absorción. Se estima que la baja absorción de esta relación, se debe a que gran parte del agua quedaba adherida a la superficie de la capa blanca sin penetrar su estructura.

Anexo D. Protocolo de esterificación del poliglicerol con ácido sórbico.

1. Una vez obtenido el poliglicerol (PG), se apaga la bomba y se cierra la válvula que genera el paso de flujo de nitrógeno.
2. Se agrega el ácido sórbico por una de las bocas del reactor, previamente pesado según la relación (PG:AS). Este ácido se agrega colocando en la boquilla un embudo de pasta que garantiza que el ácido llegue hasta el fondo del reactor y entre en contacto rápidamente con el poliglicerol, además se utiliza un embudo adicional de papel filtro que facilita la adhesión en el embudo de pasta con el fin de que no se pierda cantidad de ácido sórbico. Cabe resaltar que existe una continua agitación en el proceso.
3. Una vez finaliza la adicción del ácido sórbico, se tapa la boquilla y dejamos actuar la agitación por 2 minutos aproximadamente para que se homogenice la mezcla.
4. Se abre la válvula de nitrógeno y se enciende la bomba nuevamente.
5. Se espera hasta que la reacción finalice. Este tiempo de reacción depende de la cantidad de ácido sórbico utilizado según la relación molar.
6. Cuando el Poliglicerol éster (PGE) es obtenido en su punto de gelificación para cada relación molar manejada, se apaga la bomba y se cierra la válvula del flujo de nitrógeno.

Anexo E. Protocolo de lavado.

Figura E1. Esquema de etapa lavado



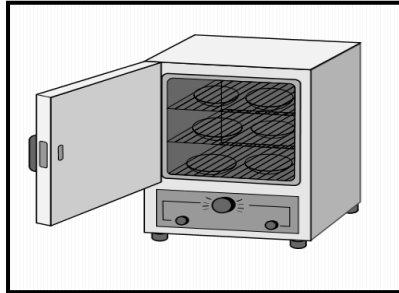
1. Se pesa una cantidad considerable del Poliglicerol éster (PGE) en las diferentes síntesis obtenidas.
2. Se deposita la cantidad pesada en un recipiente vacío.
3. Se añade agua destilada, dejándola actuar por periodos de tiempo de 3 horas. Este proceso se realiza durante 48 horas.
4. Posteriormente, se prepara el montaje para el lavado mediante el proceso de filtración por vacío.
5. Se deposita la muestra en un embudo buchner.
6. Se toma 250 ml de agua destilada previamente calentada a 40°C, la cual es suministrada al embudo con la respectiva bomba encendida.
7. Se toma 40 ml de agua lavada proveniente de la trampa y medimos pH cada 3 lavados.
8. Se purga la trampa, vasos precipitados y cambiamos papel filtro cada 6 etapas de lavado.
9. Este proceso se realiza hasta que el pH se estabilice en 5,5.

Nota:

A medida que se retira el ácido sulfúrico en el proceso, el poliglicerol éster empieza a hincharse, tomando una apariencia gelatinosa (hidrogel).

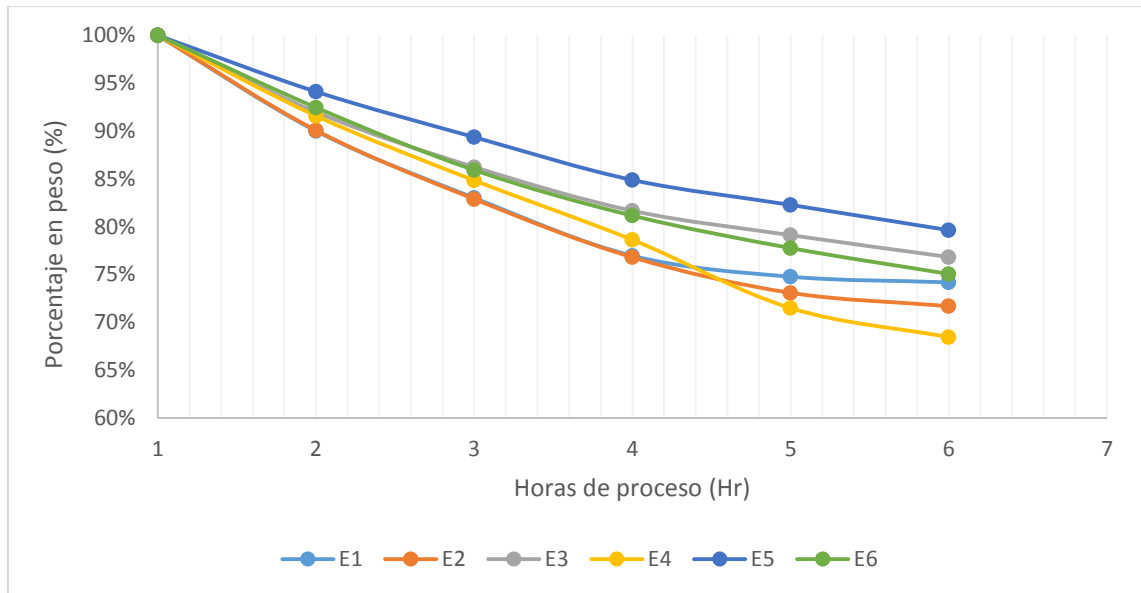
Anexo F. Protocolo de Secado

Figura F1. Esquema de Secado



1. Se toma cierta cantidad de poliglicerol éster neutralizado (hidrogel) y lo colocamos en un vidrio reloj.
2. Se pesa la cantidad de poliglicerol neutralizado en una balanza.
3. Posteriormente, se introduce en un horno Buchner a una temperatura de 25 °C con recirculación de aire durante 5 horas.
4. Se mide la pérdida de peso del poliglicerol cada hora, hasta que su peso se estabilice, obteniendo una muestra seca con poco tamaño, denominado xerogel.

Grafica F1: Pérdida de peso de las relaciones (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS).



Anexo G: Tablas y graficas de las pruebas de absorción de las relaciones molares trabajadas.

Tabla G1: Pruebas de absorción para las síntesis de la relación molar (1PG:0,14AS) a 60 minutos.

		Síntesis E1					Síntesis E2					Síntesis E3					Promedio	
Minuto	Prueba 1	Prueb a 2	Prueb a 3	Promedio 1		Prueba 1	Prueb a 2	Prueb a 3	Promedio 1		Prueb a 1	Prueb a 2	Prueb a 3	Promedio 1				
Tiempo	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE1	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE2	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE3	Peso (g)	%Hpro m	
0	1,00	1,01	1,04	1,02	0,00	1,01	1,02	1,06	1,03	0,00	1,01	1,07	1,06	1,05	0,00	1,03	0,00	
10	1,53	1,70	1,50	1,57	54,71	1,32	1,39	1,45	1,39	34,63	1,44	1,61	1,52	1,52	45,26	1,49	44,87	
20	1,89	2,07	1,67	1,87	84,23	1,40	1,51	1,48	1,46	41,86	1,60	1,65	1,64	1,63	55,43	1,66	60,51	
30	2,07	2,09	1,68	1,95	91,31	1,41	1,55	1,50	1,49	44,59	1,61	1,70	1,67	1,66	58,26	1,70	64,72	
40	2,08	2,10	1,69	1,96	92,30	1,42	1,56	1,50	1,49	44,92	1,63	1,71	1,73	1,69	61,15	1,71	66,12	
50	2,11	2,14	1,70	1,98	94,89	1,43	1,61	1,52	1,52	47,45	1,67	1,72	1,85	1,75	66,84	1,75	69,72	
60	2,12	2,14	1,70	1,99	95,38	1,44	1,61	1,52	1,52	47,60	1,78	1,80	1,88	1,82	73,33	1,78	72,10	

Grafica G1: Pruebas de absorción para las síntesis de la relación molar (1PG:0,14AS).

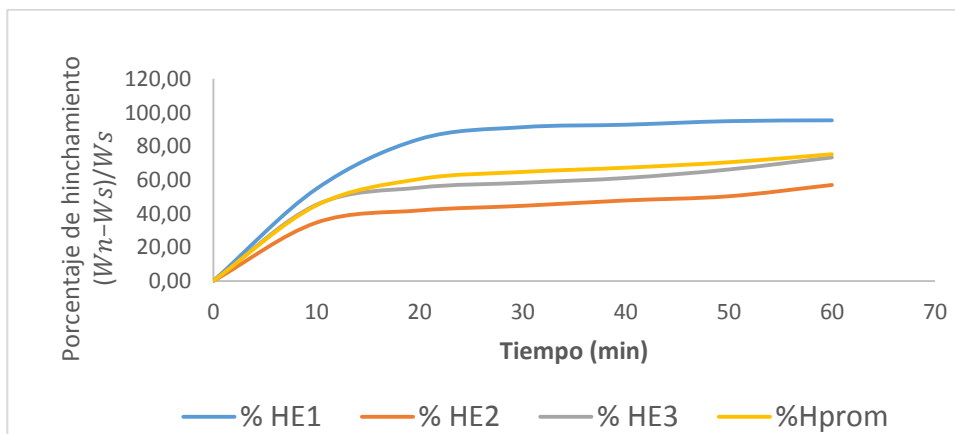


Tabla G2: Pruebas de absorción para las síntesis de la relación molar (1PG:0,07AS).

Minuto	Síntesis E4					Síntesis E5					Síntesis E6				Promedio		Desviación estándar	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio 1		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio 1		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio 1				
Tiempo	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE4	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE5	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	% HE6	Peso (g)	%Hprom	Desvest
0	1,08	1,17	1,12	1,12	0,00	1,07	1,04	1,04	1,05	0,00	1,04	1,02	1,04	1,03	0,00	1,07	0,00	0,00
10	1,92	1,73	2,00	1,88	85,19	1,68	1,61	1,65	1,65	59,74	1,84	1,93	2,19	1,99	89,54	1,84	78,16	16,10
20	2,27	2,07	2,32	2,22	118,07	1,92	1,91	1,91	1,98	91,79	2,28	2,26	2,32	2,29	117,93	2,16	109,26	15,13
30	2,45	2,23	2,43	2,37	133,21	2,25	2,20	2,32	2,26	119,18	2,15	2,47	2,79	2,47	135,28	2,37	129,22	8,76
40	2,50	2,46	2,65	2,54	149,28	2,61	2,48	2,45	2,51	143,91	2,50	2,62	2,82	2,65	152,33	2,56	148,50	4,26
50	2,62	2,62	2,74	2,66	161,59	2,71	2,63	2,73	2,69	161,23	2,67	2,73	2,89	2,77	163,71	2,71	162,17	1,34
60	2,74	2,80	2,81	2,78	173,45	2,78	2,72	2,76	2,75	167,29	2,73	2,87	2,88	2,83	169,50	2,79	170,08	3,12

Grafica G2: Pruebas de absorción para las síntesis de la relación molar (1PG:0,07AS).

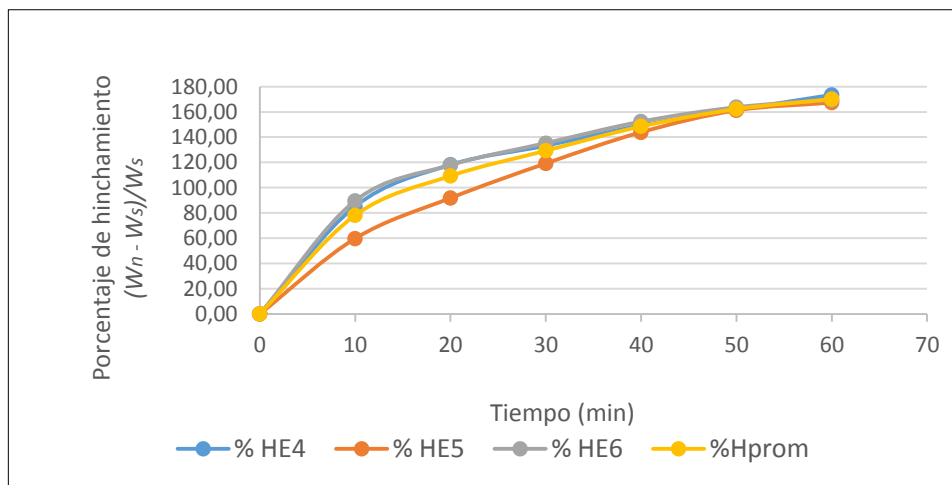


Tabla G4: Prueba de absorción 24 horas para cada relación (1PG:0,14AS) y (1PG:0,07AS).

PRUEBA DE ABSORCIÓN 24 HORAS											
RELACIONES MOLARES		Prueba 1			Prueba 2			Prueba 3			% Promedio total
		Peso Inicial (g)	Peso final (g)	% H1	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	% H2	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	% H3	
Relación (1PG:0,14AS)	Síntesis E1	1,00	2,24	124,00	1,01	2,56	153,47	1,04	2,11	102,88	126,78
	Síntesis E2	1,01	1,77	75,25	1,06	1,82	71,70	1,06	1,73	63,21	70,05
	Síntesis E3	1,01	1,89	87,13	1,07	1,98	85,05	1,05	2,02	92,38	88,19
Relación (1PG:0,07AS)	Síntesis E4	1,08	2,92	170,37	1,17	2,89	147,01	1,12	3,01	168,75	162,04
	Síntesis E5	1,07	2,84	165,42	1,04	2,81	170,19	1,04	2,80	169,23	168,28
	Síntesis E6	1,04	2,87	175,96	1,02	3,21	214,71	1,04	3,16	203,85	198,17

Tabla G5: Capacidad de hinchamiento en función de la relación molar de esterificante a 60 minutos.

Relación molar	% H1 Promedio	% H2 Promedio	% H3 Promedio	% H Definitivo
(1PG:0,14AS)	95,71	57,08	73,39	75,39
(1PG:0,07AS)	148,26	162,77	160,83	160,83

Tabla G6: Capacidad de hinchamiento en función de la relación molar de esterificante a 24 horas.

Relación molar	% H1 Promedio	% H2 Promedio	% H3 Promedio	% H Definitivo
(1PG:0,14AS)	126,78	70,05	88,19	95,01
(1PG:0,07AS)	162,04	168,28	198,17	176,16

ANALISIS DE RESULTADOS, PRUEBA DE 1 HORA Y 24 HORAS.

Tabla G7: Comparación de la capacidad de absorción a 1 hora y 24 horas de proceso para cada relación molar

Relación	% H (24 horas)	% H (60 min)
(1PG:0,14AS)	95,01	75,39
(1PG:0,07AS)	176,16	160,83