

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS MEDIANTE  
EL ENTRECRUZAMIENTO DEL POLIGLICEROL CON AGENTES  
ENTRECRUZANTES BIODEGRADABLES**

**LEIDY CAROLINA SOLANO DELGADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2018**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS MEDIANTE  
EL ENTRECRUZAMIENTO DEL POLIGLICEROL CON AGENTES  
ENTRECRUZANTES BIODEGRADABLES**

**LEIDY CAROLINA SOLANO DELGADO**

**Trabajo de investigación presentado para obtener el título de:  
*Magíster en Ingeniería Química***

**Director:**

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero  
Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

**Codirectora:**

**Andrea Juliana Garzón Sanabria  
Doctora en Ingeniería Biológica y Agrícola**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2018**

*Primero que nada gracias a Dios por darme el entendimiento y la salud para conseguir este logro que dedico a mi papí, a mi mamá, a mis hermanos y a mi "Nati". Mi familia fue siempre mi fortaleza y apoyo.*

*Nunca podría haber llegado a la meta final sin la persona más importante de mi vida a mi lado, mi Awí. ¡Esto fue por tí!*

*A NDL y a mis amigos les digo "gracias por acompañarme y apoyarme en esta travesía"*

## AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Gustavo Ramírez y Andrea Garzón por brindarme su, confianza, colaboración y orientación para poder desarrollar este trabajo.

Al profesor Enrique Mejía por sus valiosos aportes, dedicación de su tiempo y apoyo a través del laboratorio de espectrometría de masas. Asimismo, a los laboratorios de Microscopia SEM y de Resonancia Magnética Nuclear del Parque Tecnológico Guatiguará.

A Carito “C” y a Belkysilla por ser las mejores amigas y compañeras que en un laboratorio de investigación alguien podría encontrar.

*Al Grupo de Investigación en Polímeros* y a mis estudiantes por darme la oportunidad de guiarlas en sus respectivos trabajos de investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por contribuir en mi formación tanto profesional como personal.

A todas las personas del Parque Tecnológico Guatiguará por su colaboración. Paolita, la mejor. Un ejemplo a seguir como persona y trabajadora.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>OBJETIVOS</b> .....	20
Objetivo general .....	20
Objetivos específicos .....	20
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b><i>Estudio de la estructura química del poliglicerol modificado con pentaeritritol al variar las condiciones de reacción</i></b> .....	24
1.1 Introducción .....	24
1.2 Desarrollo Experimental.....	26
1.2.1 Síntesis de los poligliceroles. ....	26
1.2.2 Métodos para la caracterización de los poligliceroles obtenidos. ....	27
1.3 Resultados y discusión.....	29
1.3.1 Identificación de los grupos funcionales. ....	29
1.3.2 Evaluación del uso de la rampa de calentamiento sin adición de pentaeritritol.....	31
1.3.3 Distribución del peso molecular.....	33
1.3.4 Efecto de las condiciones de síntesis sobre el número de hidroxilo de los poligliceroles.....	36
1.3.5 Selección del poliglicerol a emplear como material base para la posterior síntesis de los hidrogeles. ....	37
1.4 Conclusiones.....	40
Referencias .....	40

## CAPÍTULO 2

### ***Entrecruzamiento del poliglicerol modificado con pentaeritritol empleando tres diferentes ácidos orgánicos***.....42

2.1 Introducción.....42

2.2 Desarrollo Experimental .....46

2.2.1 Síntesis de los hidrogeles.....46

2.2.2 Métodos para la caracterización de los hidrogeles obtenidos. ....47

2.2.2.1 Identificación de los grupos funcionales. ....47

2.3 Resultados y discusión.....50

2.3.1 Identificación de los grupos funcionales. ....50

2.3.2 Efecto de la relación molar y del tipo de agente entrecruzante sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles.....52

2.3.3 Análisis de la relación entre la temperatura de transición vítrea de los hidrogeles y sus condiciones de entrecruzamiento. ....55

2.3.4 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA). ....56

2.3.5 Estudio de la pérdida de peso y descomposición de los hidrogeles en función de la temperatura.....58

2.3.6 Identificación de la porosidad de los hidrogeles. ....59

2.4 Conclusiones.....60

Referencias .....61

## CAPÍTULO 3

### ***Estudio de las variables críticas al emplear los hidrogeles como aditivos agrícolas***.....64

3.1 Introducción.....64

3.2 Desarrollo Experimental .....	67
3.2.2 Métodos para la caracterización preliminar de los hidrogeles como reservorios de agua para la agricultura. ....	67
3.3 Resultados y discusión.....	69
3.3.1 Identificación del tiempo de desorción de agua de los hidrogeles.....	69
3.3.2 Estudio de la variación del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.....	70
3.3.3 Análisis gravimétrico del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.....	73
3.3.4 Análisis de la variación del pH del suelo cuando éste es acondicionado con hidrogel.....	75
3.4 Conclusiones.....	75
Referencias .....	76
<b>4. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>77</b>
<b>5. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>78</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Espectro FT-IR de glicerol, PTR y dos poligliceroles sintetizados uno sin PTR y otro con PTR. Los picos representativos están resaltados.....	29
<b>Figura 1.2</b> Zoom de 1000-1150 $\text{cm}^{-1}$ del espectro FT-IR de glicerol y del PTR .....	30
<b>Figura 1.3</b> Espectro cuantitativo $^{13}\text{C}$ -RMN de PGs sintetizados con 4.8% p/p de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A) Sin rampa de calentamiento y (B) con rampa de calentamiento.....	32
<b>Figura 1.4</b> Espectro de masa MALDI-TOF de poliglicerol obtenido por rampa de calentamiento y con una concentración de 4.8 %p/p de catalizador.....	34
<b>Figura 1.5</b> Espectro de masas MALDI-TOF de poliglicerol obtenido por rampa de calentamiento, a 4.8 %p/p de catalizador y con adición de PTR en relación molar 1:1.....	35
<b>Figura 1.6</b> Índices de hidróxilo de poligliceroles con relación molar 1:0.5 de PTR, a diferentes concentraciones de catalizador y tiempos de adición del PTR.....	36
<b>Figura 1.7</b> Índices de hidróxilo de poligliceroles con relación molar 1:1 de PTR, a diferentes concentraciones de catalizador y tiempos de adición del PTR.....	37
<b>Figura 1.8</b> Efectos principales de la (a) concentración de catalizador, (b) relación PG:PTR y (c) tiempo de adición del PTR sobre la variable respuesta: Índice de hidroxilo.....	38
<b>Figura 1.9</b> Interacción de los efectos (concentración de catalizador, relación PG:PTR y tiempo de adición del PTR) sobre la variable respuesta: Índice de hidroxilo.....	39

<b>Figura 2.1.</b> Proceso de hinchamiento de un hidrogel.....	43
<b>Figura 2.2</b> Ciclo de calentamiento-enfriamiento para identificar la transición vítrea.....	49
<b>Figura 2.3</b> Espectro FT-IR del poliglicerol con PTR, del ácido cítrico, del ácido sebácico y de un hidrogel sintetizado con ácido cítrico y ácido sebácico.....	50
<b>Figura 2.4</b> Zoom de $2200\text{ cm}^{-1}$ a $3400\text{ cm}^{-1}$ del Espectro FT-IR del ácido sebácico.....	51
<b>Figura 2.5</b> Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados.....	53
<b>Figura 2.6</b> Temperaturas de transición vítrea de diferentes hidrogeles sintetizados.....	55
<b>Figura 2.7</b> Creep de submersion-compresión en DMA para diferentes hidrogeles representativos del diseño experimental.....	56
<b>Figura 2.8</b> Creep de submersion-compresión en DMA para diferentes hidrogeles representativos del diseño experimental.....	57
<b>Figura 2.9</b> Curvas termogravimetricas del hidrogel que más absorbió agua de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) y del hidrogel que menos absorbió agua de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO).....	58
<b>Figura 2.10</b> (A) Micrografía SEM del hidrogel de relación molar 1:0.05 (50%AC-50%AS) (B) Micrografía SEM del hidrogel de relación molar 1:0.05 (20%AC-80%AO).....	60
<b>Figura 3.1.</b> Posible distribución espacial del hidrogel seco y de las partículas de tierra: (a) Hidrogel en estado seco “xerogel”, (b) Hidrogel hinchado. Modificado de Sanino <i>et al</i> [1].....	64

<b>Figura 3.2</b> (A) Noción del tamaño de partícula para tres diferentes suelos [7]. (B) Triángulo de textura del suelo según el departamento de Agricultura de los Estados Unidos. Modificado de BAYAT, Hossein y EBRAHIM ZADEH, Golnaz [8].....	66
<b>Figura 3.3</b> Liberación de agua en el tiempo del hidrogel que más absorbió agua de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) y del hidrogel que menos absorbió agua de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO).....	70
<b>Figura 3.4</b> Monitoreo del contenido de humedad del suelo control y del suelo con 3% del hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS).....	71
<b>Figura 3.5</b> Registro gravimétrico de contenido de humedad del suelo control y del suelo con 1% y 3% del hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS).....	74

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Diseño de experimentos para la polimerización del glicerol.....	27
<b>Tabla 1.2</b> Números de hidroxilo evaluados por triplicado de poligliceroles obtenidos con y sin rampa de calentamiento.....	31
<b>Tabla 1.3</b> Cuantificación de las unidades de área para cada carbono de la estructura de los poligliceroles sintetizados con y sin rampa de calentamiento.....	33
<b>Tabla 1.4</b> Pesos moleculares promedio en masa (Mw), en número (Mn) y polidispersidad de poligliceroles sintetizados a 4.8% p/p de catalizador .....	36
<b>Tabla 1.5</b> Análisis estadístico del efecto de los factores sobre la variable respuesta.....	39
<b>Tabla 2.1</b> Diseño de experimentos para el entrecruzamiento de los hidrogeles...46	
<b>Tabla 2.2</b> Relaciones porcentuales de ácidos para la síntesis de los hidrogeles..47	

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Promedio y desviación de las absorciones de agua.....	85
<b>Anexo B.</b> Termogramas de las materias primas en la síntesis de los hidrogeles..	88

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS MEDIANTE EL ENTRECruzAMIENTO DEL POLIGLICEROL CON AGENTES ENTRECruzANTES BIODEGRADABLES\*

**AUTOR:** Solano-Delgado, Leidy Carolina \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Hidrogel, poliglicerol, entrecruzamiento, hinchamiento.

### DESCRIPCIÓN:

Se sintetizó poliglicerol obtenido a partir de la polimerización por etapas del glicerol, empleando una rampa de temperatura y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico como catalizador. Además, se modificó el poliglicerol con el fin de obtener una estructura más funcional que sirvió de material base para la obtención de hidrogeles. Cuando la rampa de temperatura y el pentaeritritol fueron usados durante la polimerización, los índices hidroxilo de los poligliceroles aumentaron en relación a los índices de hidroxilo de los poligliceroles obtenidos a temperatura constante y sin pentaeritritol.

Posteriormente, se entrecruzó el poliglicerol con ácidos orgánicos biodegradables como el ácido cítrico, oleico y sebácico, usando diferentes relaciones molares. Lo anterior con el objetivo de obtener hidrogeles que presentaran una alta capacidad de hinchamiento. El polímero sintetizado que presentó la mayor capacidad de hinchamiento pudo retener hasta un 545.08% de agua dentro de su estructura. La deformación de este material cuando se le aplicó una fuerza de compresión de 0.007 MPa fue de un 54.30% y la temperatura de transición vítrea de 35.5°C. Este hidrogel fue evaluado como reservorio de agua teniendo en mente una aplicación agrícola, obteniéndose que el contenido de humedad del suelo aumentaba cuando estaba mezclado con el polímero. Además, no se evidenció cambio en el pH del suelo después de estar acondicionado con el hidrogel.

---

\* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez, PhD. Codirectora: Andrea Juliana Garzón Sanabria, Ph.D

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS OBTAINED BY CROSSLINKING POLYGLYCEROL WITH BIODEGRADABLE CROSSLINKERS\*

**AUTOR:** Solano-Delgado, Leidy Carolina \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Hydrogel, polyglycerol, crosslinking, swelling.

### DESCRIPTION:

Polyglycerol was synthesized by glycerol step-growth polymerization reaction using a temperature ramp with different concentrations of sulfuric acid as catalyst. Moreover, polyglycerol was modified with pentaerythritol to obtain a more functional structure as building block for hydrogels synthesis. It was observed that when a temperature ramp and pentaerythritol was used during the polymerization reaction, polyglycerol hydroxyl numbers were higher in relation to hydroxyl numbers of polyglycerol obtained at constant temperature and without pentaerythritol.

The next step in this study was to crosslink polyglycerol with biodegradable organic acids such as citric, oleic and sebacic acid using different molar ratios in order to obtain hydrogels with high absorption. The polymer with the highest swelling degree could hold up to 545.08% of water within its structure. The strain of this material was 54.30% when a compresión stress was applied. The glass transition was 35.5°C. This hydrogel was evauated as water reservoir taking into account a agriculture application. It was obtained that the soil moisture increased when the polymer was mixed with the soil. Moreover, a change in soil pH after it was aconditionated with the hydrogel was not observed. In conclusion, novel polyglycerol-based hydrogels was synthesized and evaluated as water reservoirs for agricultural applications.

---

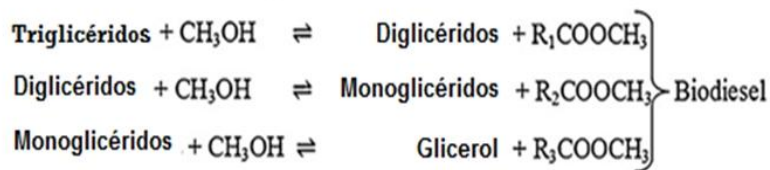
\* Graduate research work. Maester in Chemical Engineering

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Advisor: Gustavo E. Ramírez. Co-advisor: Andrea Juliana Garzón Sanabria, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial los procesos industriales están enmarcando el diseño y la síntesis de los productos químicos dentro de lo que se conoce como “química verde”, es decir, se están desarrollando con alternativas más limpias debido principalmente a la preocupación que ha surgido en los últimos años por la contaminación ambiental [1]. Es ésta la razón que ha motivado el reemplazo de combustibles derivados del petróleo como fuentes de energía, por el uso de combustibles más amigables con el medio ambiente, como el biodiesel, obtenido a partir de biomasa como materia prima [2].

La producción de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales catalizada por bases (hidróxido de sodio o potasio), es una alternativa prometedora ante los problemas ambientales generados por el diesel convencional y ante la disminución de las reservas de petróleo [3]. Sin embargo, actualmente hay una sobreproducción de este biocombustible, la cual ha conllevado a que exista una sobreoferta de glicerol por ser éste el principal subproducto del proceso [4]. En la estequiometría de la reacción, ver Figura 1, por cada 3 moles de ésteres metílicos producidos se genera un mol de glicerol, resultando en una producción aproximada del 10% en peso de este subproducto [5], lo cual ha originado una disminución drástica en su precio y posibles efectos negativos en el medio ambiente [6].



\* Donde  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  son cadenas hidrocarbonadas que contienen de 15 a 21 átomos de carbono

**Figura 1.** Formación del glicerol crudo mediante el proceso de transesterificación [5].

Con el fin de darle un valor agregado al glicerol, buscando contrarrestar la sobreoferta generada y aprovechando su bajo costo, éste ha sido empleado en industrias como la farmacológica, la cosmética y la de alimentos [7]. No obstante, otra alternativa interesante es polimerizarlo para obtener poliglicerol, polímero con una alta funcionalidad que sirve como material base para el desarrollo de materiales de alto valor agregado como emulsificantes [8], oilgeles [9, 10], hidrogeles [11-13], entre otros.

Los hidrogeles son materiales poliméricos hidrofílicos y entrecruzados que tienen la capacidad de hincharse al absorber agua, y de liberarla dependiendo de las condiciones de síntesis y del medio circundante [14]. Estos materiales han sido desarrollados con características específicas para diferentes aplicaciones [15-18]. En la agricultura, la función potencial de los hidrogeles es regular la humedad del suelo, la cual se ha visto fuertemente afectada por las altas temperaturas [19], actuando como reservorios de agua para posteriormente liberarla de forma controlada y que de esta manera la planta pueda tomarla por las raíces, evitándose una pérdida rápida por evaporación o drenaje [20]. Así mismo, se ha estudiado el uso de estos materiales absorbentes como medio para la liberación de nutrientes [21], ayudando al crecimiento de las plantas. Sin embargo, los hidrogeles comercialmente disponibles son sintetizados en general a partir de acrilamida o de otros materiales no biodegradables [22, 23].

De acuerdo a lo anterior, se planteó en este trabajo como carácter novedoso la síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de poliglicerol como material base, partiendo de la modificación de este polímero con pentaeritritol (PTR), compuesto orgánico con cuatro grupos OH unidos cada uno a un carbono primario. La modificación del poliglicerol se propuso con el fin de obtener un material base con mayor funcionalidad [24-26] que un poliglicerol sin modificar y así obtener hidrogeles que presentaran un mayor grado de hinchamiento. Para formar la red polimérica absorbente se empleó como entrecruzante base el ácido cítrico [27], pero debido a la estructura quebradiza de los hidrogeles resultantes,

se decidió utilizar un entrecruzante secundario, el cual se agregó junto con el ácido cítrico. Con este fin fueron usados el ácido oleico [28] y el ácido sebácico [29]. Finalmente, se planteó el estudio de las variables críticas que se deberían tener en cuenta al emplear los hidrogeles como reservorios de agua en la agricultura [20].

Los resultados obtenidos de la presente investigación se presentan en tres capítulos:

En el primero, *Estudio de la estructura química del poliglicerol modificado con pentaeritritol al variar las condiciones de reacción*, se analizó el efecto de emplear una rampa de calentamiento en la polimerización del glicerol a tres diferentes concentraciones de catalizador, así como la modificación de este polímero con pentaeritritol.

En el segundo, *Entrecruzamiento de poliglicerol modificado con pentaeritritol empleando tres diferentes agentes entrecruzantes*, se evaluó la absorción y las propiedades mecánicas de estos polímeros absorbentes en función de los diferentes agentes entrecruzantes empleados, partiendo del poliglicerol como material base para la obtención de los hidrogeles.

En el tercer capítulo, *Estudio de las variables críticas al emplear los hidrogeles como aditivos agrícolas*, se evaluó el cambio en la capacidad de retención de agua y en el pH del suelo cuando éste se acondicionó con hidrogel.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Estudiar el efecto de las condiciones de síntesis de hidrogeles biodegradables a partir de glicerol sobre sus propiedades finales y evaluar las variables críticas de estos materiales como aditivos potenciales en la agricultura.

### **Objetivos específicos**

- Determinar el efecto de las condiciones de síntesis en la estructura química del poliglicerol modificado con pentaeritritol, con el fin de conocer las condiciones más favorables para la obtención del polímero.
- Estudiar las características finales de los hidrogeles obtenidos variando las condiciones de reacción y el agente entrecruzante.
- Evaluar las variables críticas a tener en cuenta en una posible aplicación de los hidrogeles como aditivos agrícolas.

## Referencias

1. ANASTAS, Paul T. y Warner, Jhon C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. 2000: Oxford University Press.
2. QUISPE, César A. G.; CORONADO, Christian J. R. y CARVALHO Jr, João A. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. 27: p. 475-493.
3. ASHRAFUL, A. M., et al. *Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review*. Energy Conversion and Management. 2014. 80: p. 202-228.
4. YANG, Fangxia; HANNA, Milford A. y SUN, Runcang. *Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production*. Biotechnol Biofuels. 2012. 5: p. 13.
5. AYOUB, Muhammad y ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. 16(5): p. 2671-2686.
6. WARWEL, Siegfried, et al. *Polymers and surfactants on the basis of renewable resources*. Chemosphere. 2001: p. 39-48.
7. KATRIONIK Benjamin, et al. *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol* Green Chemistry. 2010. 12: p. 2079-2098.
8. SZELĄG, Halina, et al. *Emulsifiers from renewable materials: an eco-friendly synthesis and properties*. Polish Journal of Chemical Technology. 2013. 15.
9. CASTELLANOS HERNÁNDEZ, Paola Andrea y GÓMEZ LEÓN, Lilibet. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
10. TORRES JIMENEZ, Carlos Mario y SILVA SUPELANO, Sandra Lorena. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
11. FREY, Holger y HAAG, Rainer. *Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material*. Rev Mole Biotech. 2002. 90: p. 257-267.
12. BRAVO SANABRIA, César Augusto y SOLANO DELGADO, Leidy Carolina. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
13. SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. y DUBÉ, Marc A. *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. 114(1): p. 92-99.
14. KOETTING, Michael C., et al. *Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. 93: p. 1-49.

15. SAXENA, Amulaya K. *Synthetic biodegradable hydrogel (Pleura Seal) sealant for sealing of lung tissue after thoracoscopic resection*. The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery 2008.
16. HAMIDI, Mehrdad; AZADI, Amir y RAFIEI, Pedram. *Hydrogel nanoparticles in drug delivery*. Adv Drug Deliv Rev. 2008. 60(15): p. 1638-49.
17. CUI, Hong Wei, et al. *Poly Acrylic Acid Superabsorbent Hydrogel for Hygiene Materials*. Advanced Materials Research. 2014. 1002: p. 7-10.
18. KASHYAP, N.; KUMAR, Neeraj y RAVI KUMAR, M. N. V. *Hydrogels for Pharmaceutical and Biomedical Applications*. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems. 2005. 22(2): p. 107-150.
19. INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). *Condiciones hidroclimáticas actuales y predicción climática para los próximos meses*. Noviembre 09 de 2015.
20. DEMITRI, Christian, et al. *Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture*. International Journal of Polymer Science. 2013. 2013: p. 1-6.
21. TEODORESCU, Mircea, et al. *Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers*. Industrial and Engineering Chemical Research. 2009: p. 6527–6534.
22. AKHTER, J., et al. *Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea*. Plant Soil Environ. 2004. 50(10): p. 463-469.
23. VUNDAVALLI, Ramesh, et al. *Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources*. Procedia Materials Science. 2015. 10: p. 548-554.
24. ALEXANDRATOS, Spiro D. y ZHU, Xiaoping. *Functionalization of Polymer-Supported Pentaerythritol as a General Synthesis for the Preparation of Ion-Binding Polymers*. Journal of Applied Polymer Science. 2012.
25. CHUNG, Yong-Chan; CHO, Tae Keun y CHUN, Byoung Chul. *Flexible cross-linking by both pentaerythritol and polyethyleneglycol spacer and its impact on the mechanical properties and the shape memory effects of polyurethane*. Journal of Applied Polymer Science. 2009. 112(5): p. 2800-2808.
26. VALERO, Manuel F., et al. *Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane from Pentaerythritol-Modified Castor Oil and Polystyrene: Structure-Property Relationships*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2009. 86(4): p. 383-392.
27. MARTÍNEZ COLMENARES, Anyelo Alexander y URIBE SANTOS, Dora Lucía. *Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
28. GONZÁLEZ TÉLLEZ, Carlos Steven y ZEA BALLESTEROS, Daira Tatiana. *Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de*

- poliglicerol con ácido oleico*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
29. KIM, Jinku, *et al.* *Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethylene glycol) and sebacic acid as tissue engineering Scaffolds*. *Biomacromolecules*. 2008. 9: p. 149-157.

# **CAPÍTULO 1**

## ***Estudio de la estructura química del poliglicerol modificado con pentaeritritol al variar las condiciones de reacción***

### **1.1 Introducción**

Polimerizar el glicerol es una alternativa que permite darle un valor agregado al glicerol y así obtener poliglicerol (PG), polímero con una estructura central inerte, donde los grupos hidroxilos son altamente reactivos y que al encontrarse expuestos, pueden ser modificados [1-3]. Debido a que industrialmente el poliglicerol se produce a partir de glicidol [4-6], monómero tóxico y peligroso para el medio ambiente, se ha estudiado la síntesis de poligliceroles ramificados y de alto peso molecular por medio de la polimerización del glicerol [7, 8] con el fin de evitar el uso del glicidol.

Diferentes condiciones de reacción pueden emplearse en la producción de poliglicerol, obteniendo en cada uno de los casos, polímeros con diferente estructura. Se ha estudiado, por ejemplo, el uso de catalizadores heterógenos aprovechando su alta selectividad y fácil remoción, no obstante, la conversión de éstos en la producción de poliglicerol es baja, formando oligómeros de bajo peso molecular [9, 10]. Salehpour y Dubé [7] compararon la conversión de grupos OH que se obtenía al utilizar catalizadores homogéneos como el hidróxido de calcio, el carbonato de calcio y el ácido sulfúrico. Los autores encontraron que, con una concentración de 4.8%p/p de ácido sulfúrico se obtenían poligliceroles con una conversión de grupos hidroxilos 7 veces mayor a utilizar los otros dos catalizadores, además de presentar un alto peso molecular.

Ardila-Suárez *et al* [8] sintetizaron poliglicerol a partir de la polimerización directa del glicerol y evaluaron el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador sobre el peso molecular, la polidispersidad y el número de hidroxilo (IH) del poliglicerol sintetizado, siendo este último un índice del contenido de grupos OH del polímero. Ellos encontraron que al aumentar la temperatura aumentaban las cadenas polieter del poliglicerol y disminuía el número de hidroxilo, indicando que los grupos hidroxilo estaban eterificándose a un mayor grado a temperaturas más altas.

Con el fin de obtener un polímero con mayor grupos OH colgantes que le confieran una mayor funcionalidad al poliglicerol, se ha estudiado el uso de Pentaeritritol (PTR), compuesto orgánico con cuatro grupos hidroxilo unidos cada uno a un carbono primario. Requiniva y Sierra [11] sintetizaron poliglicerol modificado con PTR, obteniendo polímeros con mayor número de ramificaciones y número de hidroxilo que los poligliceroles sin modificar. Lo anterior, posiblemente porque al tener el PTR cuatro grupos OH en su estructura, éstos reaccionaron por medio de reacciones de eterificación con los grupos OH del glicerol creando una estructura más funcional.

El presente capítulo está enfocado en el estudio de la concentración de catalizador, la cantidad y tiempo de adición del PTR en la polimerización del glicerol, empleando un diseño experimental. La temperatura de reacción no fue constante puesto que se empleó una rampa de calentamiento esperando obtener un polímero con una estructura más ordenada. El objetivo de esta sección de la investigación fue poder identificar las condiciones de reacción que permitieran obtener el poliglicerol con un mayor índice de hidroxilo (y un peso molecular considerable) a fin de emplearlo como material base para la posterior obtención de hidrogeles. La identificación de los grupos funcionales de los polímeros se realizó por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), los grupos OH libres se determinaron por la prueba de índice de hidroxilo, la distribución de peso molecular se obtuvo mediante desorción/ionización láser asistida por matriz

acoplada a tiempo de vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés) y finalmente, la estructura química de los materiales se analizó por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

## 1.2 Desarrollo Experimental

**1.2.1 Síntesis de los poligliceroles.** Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 250 ml que contaba con una tapa de cuatro entradas: una para el burbujeo de nitrógeno con el fin de evitar la oxidación del glicerol y para mantener una atmósfera inerte, la segunda para la termocupla que monitoreaba la temperatura de la mezcla reaccionante, la tercera para el ingreso del catalizador y del PTR y la cuarta para el condensador que se encontraba unido a una bomba de vacío (22 in Hg) cuya función era eliminar el agua condensada que se iba produciendo en la reacción.

Con el fin de obtener poliglicerol (PG) con un alto número de hidroxilo, la reacción de polimerización se llevó a cabo por medio de una rampa de calentamiento, empleando un baño de aceite, iniciando en 130 °C y a medida que iba avanzando la reacción, se fue aumentando la temperatura en 15 °C hasta terminar en 160 °C. Este intervalo de temperaturas (130 °C-145 °C-160 °C) está basado en las diferentes temperaturas de polimerización empleadas por Salehpour [9], que iban de 100 °C hasta 180 °C. La hipótesis planteada al realizar la rampa fue que al comenzar la reacción a una temperatura baja de polimerización como lo es 130 °C, van a reaccionar primero los dos hidroxilos primarios del glicerol por ser más reactivos dejando para el final la reacción del hidroxilo secundario cuando la temperatura se incrementa [9], logrando así que no se ramifique tanto el poliglicerol y que en cambio contenga más grupos OH.

En la Tabla 1.1 se presenta el diseño de experimentos para la obtención del poliglicerol. Para las tres concentraciones de catalizador se tomó como base la

mayor concentración trabajada por Salehpour [9] y para los otros dos niveles se trabajó una disminución de 1% p/p. Se propuso, para la relación molar Poliglicerol:Pentaeritritol (PG:PTR), un nivel sin pentaeritritol para comparar con los otros dos niveles que sí llevaban la adición de este compuesto. Se varió además, el tiempo de adición del PTR.

**Tabla 1.1** Diseño de experimentos para la polimerización de glicerol

Factor	Niveles
% p/p H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.8
	3.8
	4.8
Relación molar PG:PTR	0
	0.5
	1
Tiempo adición PTR	Inicio
	Mitad
	Final*

\* Hace referencia a 5 minutos antes de finalizar la reacción

**1.2.2 Métodos para la caracterización de los poligliceroles obtenidos.** Para la polimerización del glicerol se empleó glicerol (85%) y ácido sulfúrico (95%) de Merck. Antes de emplearlo en la reacción, el glicerol fue rotoevaporado con el fin de eliminar el agua.

*1.2.2.2 Identificación de los grupos funcionales.* Los principales grupos funcionales de los poligliceroles obtenidos fueron identificados por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros fueron tomados en modo de transmitancia en un espectrómetro Thermo Scientific (Nicolet 1550 FT- IR).

*1.2.2.1 Evaluación del uso de la rampa de calentamiento.* Se sintetizaron poligliceroles a 2.8, 3.8 y 4.8% p/p de catalizador, con y sin rampa de calentamiento (temperatura constante de 160 °C) con el fin de evaluar si el uso de

la rampa efectivamente aumentaba los grupos OH colgantes. Además, no se agregó PTR, puesto que inicialmente se quería analizar el efecto de la rampa sobre la estructura del poliglicerol. Para ello se determinó el índice de grupos hidroxilo libres (IH) presentes en los polímeros con la norma ASTM D 4274-11. Las muestras fueron acetiladas con una solución de anhídrido acético y piridina, al igual que un blanco, el cual no llevaba muestra. El reactivo de acetilación que no reaccionó se hidrolizó posteriormente con agua y el ácido acético se tituló con solución de 0.5 N de hidróxido de sodio. El índice de hidroxilo se calculó a partir de la diferencia en la titulación entre la muestra y el blanco.

La estructura química de los poligliceroles se determinó con espectros cuantitativos de  $^{13}\text{C}$ -RMN por medio del equipo Bruker Untrashield 400 MHz (Avance III, 400). Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en agua deuterada a una concentración final de 250 g/L.

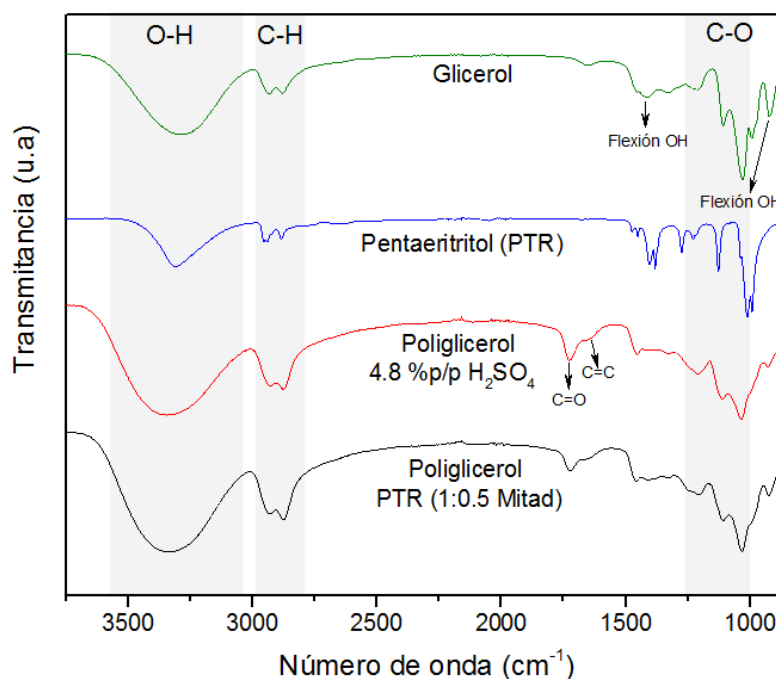
*1.2.2.3 Distribución del peso molecular.* Se empleó la técnica de desorción/ionización láser asistida por matriz acoplada a tiempo de vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés) para obtener las distribuciones de pesos moleculares de los poligliceroles. La matriz utilizada fue el ácido 2,5-dihidroxi benzoico (DHB, por sus siglas en inglés) en una concentración de 20 mg/ml en una solución de TA30 (acetonitrilo/agua en relación 70:30 % v/v. El agua contenía 0.1% v/v de ácido trifluoroacético). Como agente ionizante se usó una solución 0.5 M de cloruro de litio en agua. Las muestras de polímero fueron disueltas en agua a una concentración de 1 mg/ml. En el "target" se dispuso primero 1  $\mu\text{l}$  de matriz, 0.8  $\mu\text{l}$  de LiCl y finalmente, sin dejar secar, 0.2  $\mu\text{l}$  de polímero.

*1.2.2.4 Efecto de las condiciones de síntesis sobre el número de hidroxilo.* Los índices de hidroxilo para todos los poligliceroles (PG) según el diseño de experimentos de la Tabla 1.1 se realizaron siguiendo la misma metodología de la norma ASTM D 4274-11 que se enunció anteriormente.

1.2.2.5 Selección del Poliglicerol a emplear como material base para la posterior síntesis de los hidrogeles. Se realizó un análisis estadístico de los índices de hidroxilo obtenidos de los poligliceroles modificados con PTR, con el fin de identificar las condiciones de síntesis que permitan obtener el polímero con el mayor IH, el cual servirá de material base para la obtención de los hidrogeles.

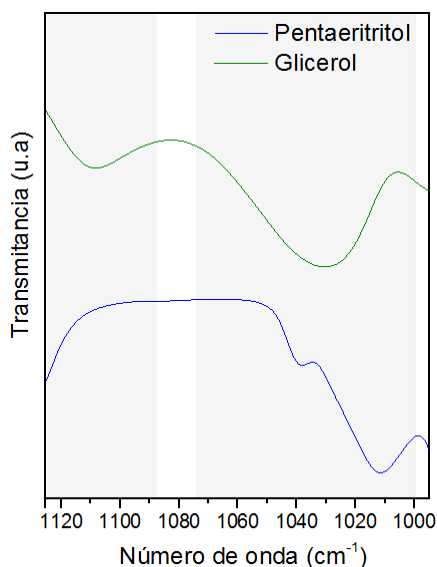
### 1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Identificación de los grupos funcionales. En la Figura 1.1 se presentan los espectros infrarrojo del glicerol, el PTR, una muestra representativa de PG sin PTR y una muestra representativa de PG con PTR en relación 1:0.5 agregado a la mitad de la reacción.



**Figura 1.1.** Espectro FT-IR de glicerol, PTR y dos poligliceroles sintetizados uno sin PTR y otro con PTR. Los picos representativos están resaltados

La grafica muestra, tanto para los dos poligliceroles como para los dos precursores de éstos, la banda de grupos hidroxilo en  $3050-3600\text{ cm}^{-1}$ , indicando los grupos O-H referente a los alcoholes en los materiales. El estiramiento de la banda del grupo alquilo (C-H) que se observó de  $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ , también está presente en las cuatro muestras indicando sus cadenas carbonadas. Para los dos poligliceroles, las absorciones en el rango de  $1680\text{ a }1780\text{ cm}^{-1}$  y de  $1620\text{ a }1680\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con los grupos C=O y C=C, respectivamente, pertenecientes a la formación de la acroleína como producto indeseado de la polimerización [9]. Razón por la cual estas bandas no están presentes en el glicerol como tampoco en el PTR. El pico en  $1455\text{ cm}^{-1}$  que se observa en todas las muestras corresponde a la flexión OH y  $\text{CH}_2$ . Finalmente, en  $1000-1250\text{ cm}^{-1}$  se observó el estiramiento del grupo C-O relacionado con los alcoholes presentes en las cuatro muestras, así como a los grupos éteres en las dos muestras de poliglicerol. De hecho, en la Figura 1.2 pueden distinguirse la vibraciones C-O correspondientes a los alcoholes primarios y secundarios pertenecientes al glicerol en  $1050\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Mientras que en el PTR sólo aparecen los primarios puesto que este compuesto no posee hidroxilos secundarios en su estructura.



**Figura 1.2.** Zoom de  $1000-1150\text{ cm}^{-1}$  del espectro FT-IR de glicerol y del PTR

**1.3.2 Evaluación del uso de la rampa de calentamiento sin adición de pentaeritritol.** A medida que avanza la polimerización, por cada enlace éter formado se libera una molécula de agua, lo cual hace que el índice de hidroxilo disminuya comparado con el del glicerol (1800 mg KOH/g) [12]. En este trabajo, todos los materiales se sintetizaron hasta que alcanzaran el mismo punto de polimerización, observado de forma empírica a través de su apariencia física, contemplando características como color y fluidez. Los resultados de la prueba de IH de los poligliceroles con y sin rampa de calentamiento se muestran en la Tabla 1.2.

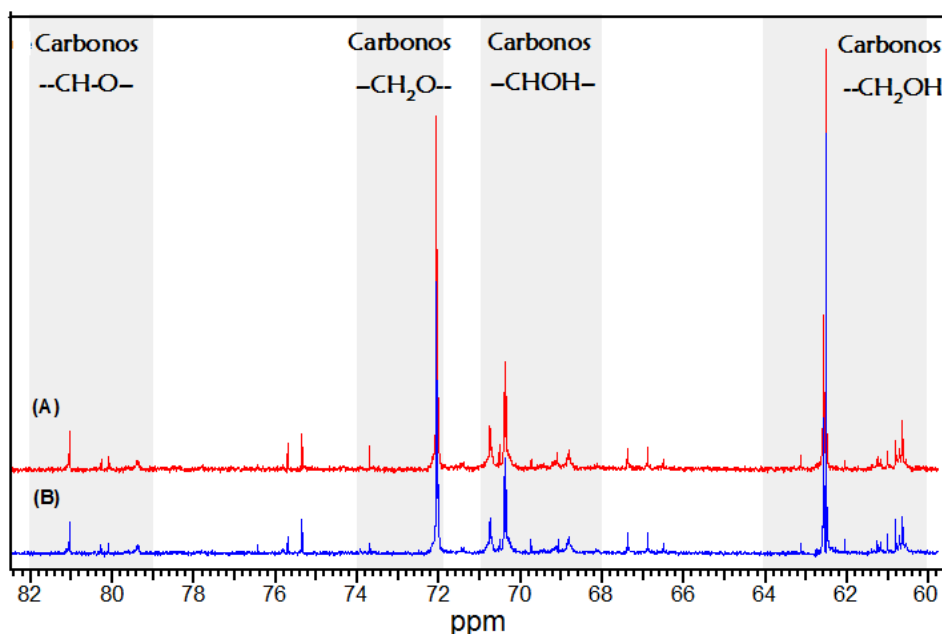
**Tabla 1.2.** Números de hidroxilo evaluados por triplicado de poligliceroles obtenidos con y sin rampa de calentamiento

	Concentración de catalizador (%p/p)	Tiempo de reacción (min)	Índice de Hidroxilo promedio (mg KOH/g)	Desviación (%)
<b>Sin Rampa de calentamiento (constante a 160°C)</b>	2.8	58	682.70	12.57
	3.8	37	697.50	11.88
	4.8	23	728.02	10.92
<b>Con Rampa de calentamiento (130°C-145°C-160°C)</b>	2.8	87	839.70	10.71
	3.8	76	790.74	15.86
	4.8	61	839.01	20.10

Se observa en la tabla anterior que variar la concentración de catalizador no tuvo un efecto considerable en el IH, puesto que se obtuvieron valores muy cercanos para las tres diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cuando los poligliceroles se sintetizaron sin rampa de calentamiento, el IH alcanzó valores promedio de 702 mg KOH/g y cuando se sintetizaron con ésta, valores alrededor de 823 mg KOH/g. Por tanto, a pesar de que no hubo variación considerable entre los IH al variar la concentración de catalizador, sí se evidenció un efecto al comparar los IH de los poligliceroles sintetizados sin rampa a los sintetizados con rampa, presentándose un aumento en estos últimos de 120 mg KOH/g. Luego, al

emplear la rampa de calentamiento se incrementó el IH. Por otra parte, al aumentar la concentración de catalizador, el tiempo de reacción sí se vio afectado considerablemente, ya que, al aumentar la concentración de catalizador aumenta la velocidad de reacción de polimerización y en consecuencia, disminuye el tiempo de reacción.

Además de analizar el cambio en el IH al utilizarse la rampa de calentamiento, se estudió también el efecto de ésta en la estructura del PG. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, Figura 1.3, se pueden identificar en la región comprendida entre 60-64 ppm, la presencia de los carbonos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  relacionados con los grupos OH terminales del PG (alcoholes primarios). De 68-71 ppm se observaron los carbonos  $-\text{CHOH}-$ , los cuales son grupos OH colgantes (alcoholes secundarios). En la región comprendida entre 72 a 74 ppm se encuentran los carbonos  $-\text{CH}_2\text{O}-$  relacionados con las cadenas poliéter. Finalmente, la presencia de las ramificaciones correspondientes a los carbonos  $-\text{CH}-\text{O}-$  están en la franja de 79 a 82 ppm [8, 9].



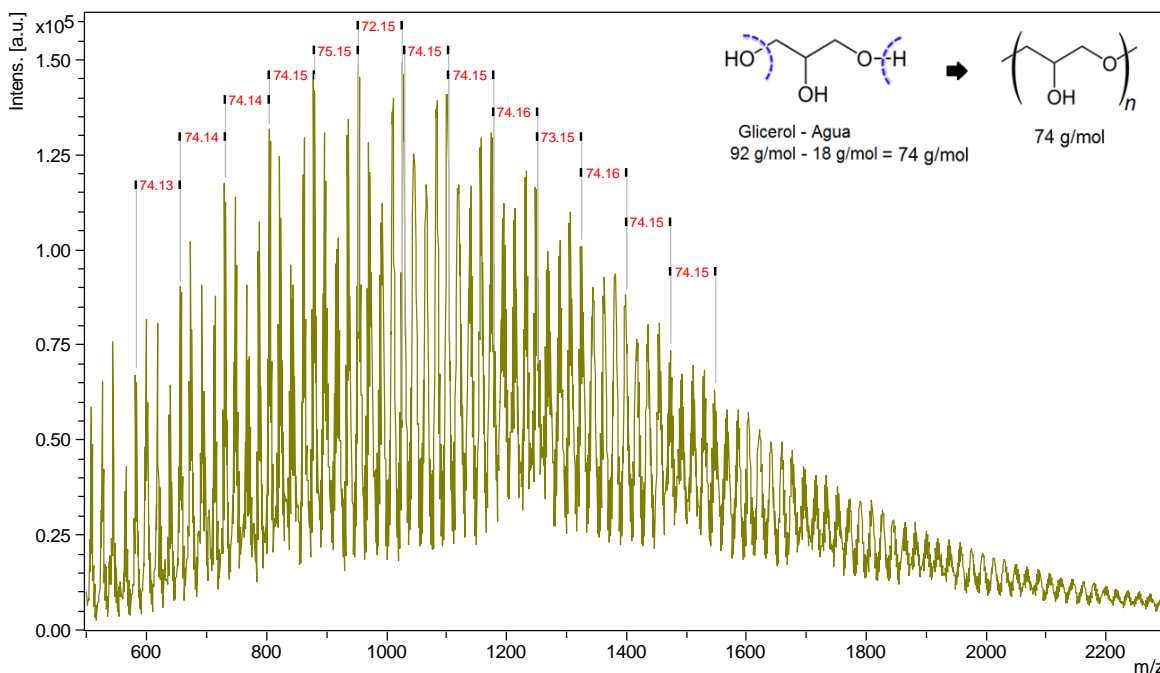
**Figura 1.3.** Espectro cuantitativo  $^{13}\text{C}$ -RMN de poligliceroles sintetizados con 4.8% p/p de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A) Sin rampa de calentamiento y (B) con rampa de calentamiento

La cuantificación de los carbonos identificados en la Figura 1.3 se presenta en la Tabla 1.3. Los resultados muestran que al sintetizar el PG con rampa hay una disminución en el porcentaje de ramificaciones del material y un aumento en el porcentaje de grupos OH colgantes, lo cual se puede traducir en que la rampa logró una mayor disponibilidad de los grupos OH libres. Lo anterior, debido a que la polimerización se llevó a cabo de forma que posiblemente primero reaccionaron los dos hidroxilos primarios del glicerol por ser más reactivos dejando para el final la reacción del hidroxilo secundario cuando la temperatura se incrementó [9]. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos previamente para el IH.

**Tabla 1.3.** Cuantificación de las unidades de área para cada carbono de la estructura de los PGs sintetizados con y sin rampa de calentamiento

Poliglicerol	% Grupos OH terminales (-CH <sub>2</sub> OH)	% Grupos OH colgantes (-CHOH-)	% Cadenas polieter (-CH <sub>2</sub> O-)	% Ramificaciones (-CH-O-)
	60-64 ppm	68-71 ppm	72-74 ppm	79-82 ppm
(A) 160°C sin Rampa	39.97	19.12	34.00	6.90
(B) 160°C con Rampa	42.00	29.08	26.15	2.78

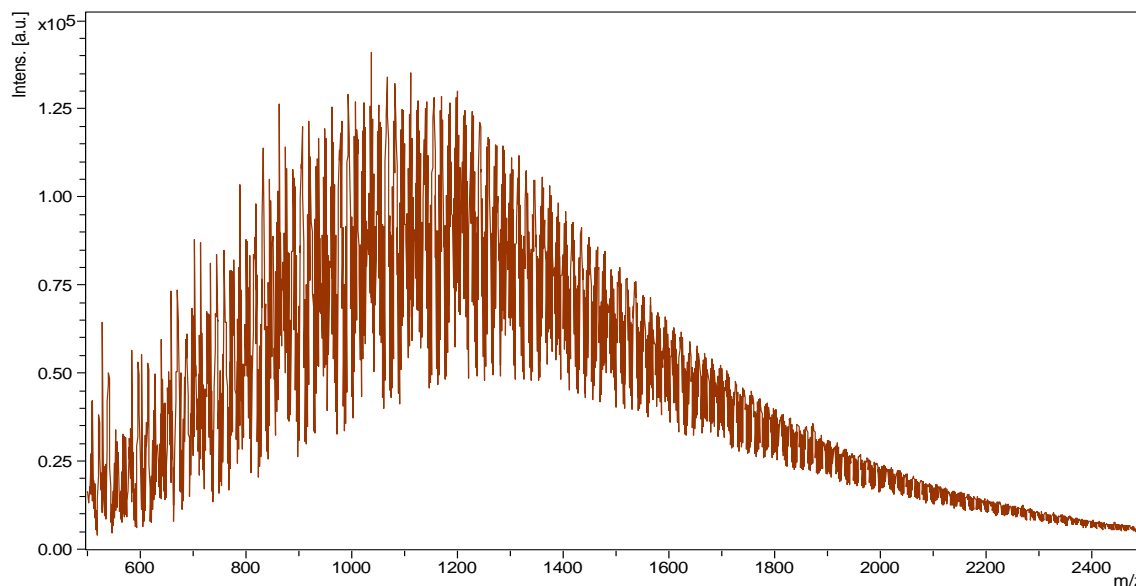
**1.3.3 Distribución del peso molecular.** Con el fin de conocer la distribución de peso molecular y caracterizar la estructura de los poligliceroles, muestras seleccionadas del diseño de experimentos de la Tabla 1.1 fueron sometidas a un análisis MALDI-TOF. La Figura 1.4 es el espectro MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado con rampa de calentamiento y sin adición de PTR.



**Figura 1.4.** Espectro de masa MALDI-TOF de poliglicerol obtenido por rampa de calentamiento y con una concentración de 4.8 %p/p de catalizador

Lo primero que se puede notar es que a pesar de que no hay una alta resolución debido posiblemente a dificultades en la ionización de la muestra, se evidencia una distribución Gaussiana marcada. Además, se puede distinguir la separación de los picos por 74 unidades de masa que corresponden al peso molecular de las unidades glicerol [13, 14], confirmando que el polímero obtenido es poliglicerol. Con el conocimiento de la distribución del peso molecular de un poliglicerol sin PTR, se procedió al análisis de una muestra representativa de poliglicerol con adición de PTR, ver Figura 1.5, teniendo en cuenta la mayor relación molar establecida en el diseño de experimentos de la Tabla 1.1, es decir, la relación molar 1:1. Esto, con el fin de identificar el efecto de la adición de la mayor cantidad de PTR en el peso molecular del polímero. Si se compara la Figura 1.5 con la Figura 1.4, es fácil notar nuevamente la distribución Gaussiana de peso molecular de la muestra, así como la baja resolución del espectro, posiblemente porque la adición de PTR conllevó a una mayor dificultad en la

ionización de la muestra y por tanto no se pudo distinguir claramente la separación entre picos.



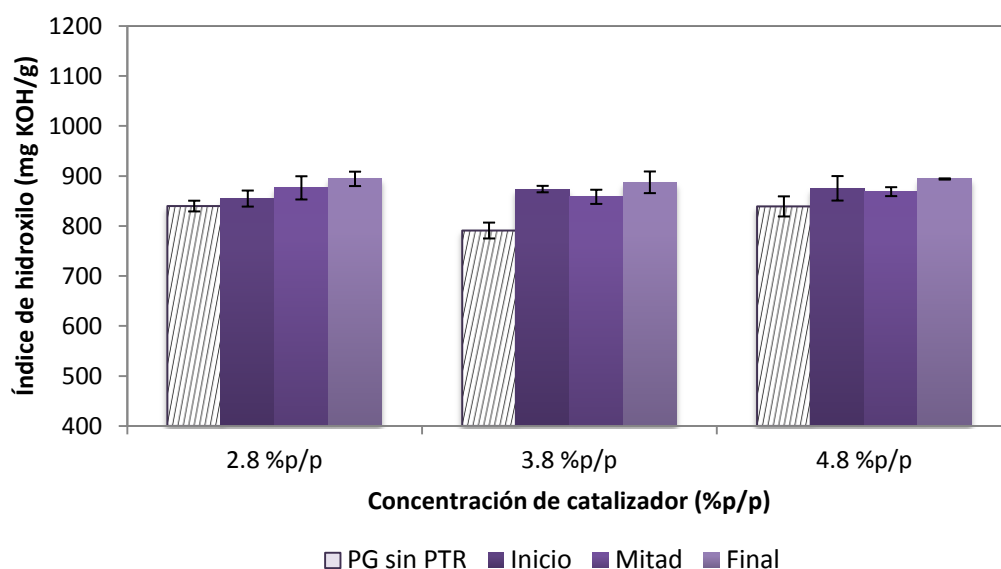
**Figura 1.5.** Espectro de masas MALDI-TOF de poliglicerol obtenido por rampa de calentamiento, a 4.8 %p/p de catalizador y con adición de PTR en relación molar 1:1

Los pesos moleculares promedio en masa ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ), así como el índice de polidispersidad de muestras seleccionadas, se presentan en la Tabla 1.4. Puede inferirse a partir de los resultados que tanto en el peso molecular como en la polidispersidad de las muestras no se ve el efecto de sintetizar el poliglicerol con rampa o sin ella, con la adición de 1:0.5 molar de PTR ni con la de 1:1 molar. Se debe notar además, que los pesos moleculares se encuentran en el rango de los obtenidos por Requiniva y Sierra [11] quienes también emplearon MALDI-TOF y reportaron valores de 1400 a 1600 Da. Sin embargo, son menores a los obtenidos por Salehpour y Dubé [7] por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés). Por lo anterior, se hace necesario complementar el estudio de la distribución de peso molecular obtenido de los espectros MALDI-TOF con otras técnicas como GPC, sobretodo porque una de las limitaciones al emplear MALDI-TOF es su falla al proveer valores correctos de peso molecular para polímeros polidispersos (polidispersidad  $> 1.2$ ).

**Tabla 1.4.** Pesos moleculares promedio en masa ( $M_w$ ), en número ( $M_n$ ) y polidispersidad de poligliceroles sintetizados a 4.8% p/p de catalizador

Poliglicerol	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	Polidispersidad
Sin Rampa (160°C)	1435.458	1397.265	1.027
Rampa (Sin PTR)	1318.831	1272.799	1.036
Rampa y PTR (1:0.5)	1337.883	1294.664	1.033
Rampa y PTR (1:1)	1233.929	1190.760	1.036

**1.3.4 Efecto de las condiciones de síntesis sobre el número de hidroxilo de los poligliceroles.** Los resultados de los IH para los poligliceroles según la Tabla 1.1 se presentan en las Figuras 1.6 y 1.7, donde se comparan además con los IH obtenidos para las 3 diferentes concentraciones de catalizador sin emplear PTR.

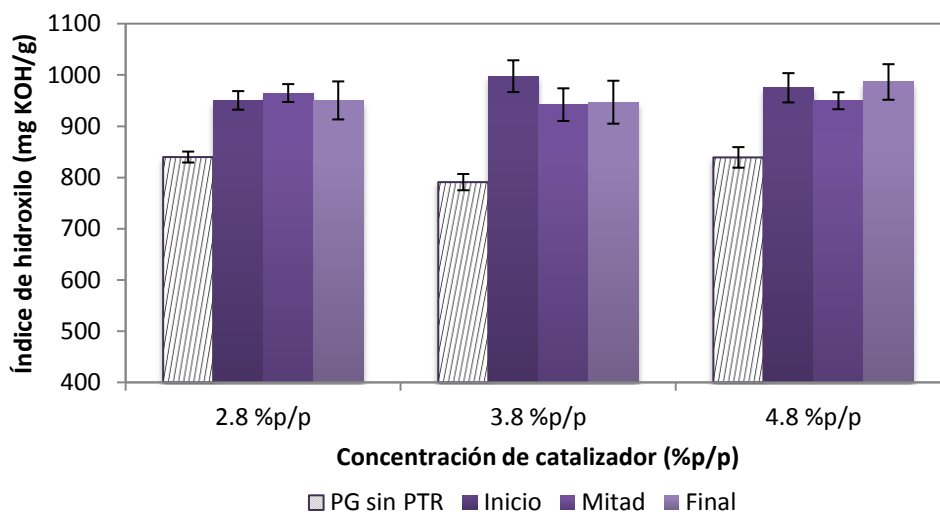


**Figura 1.6.** Índices de hidróxilo de poligliceroles con relación molar 1:0.5 de PTR, a diferentes concentraciones de catalizador y tiempos de adición del PTR

Puede verse en la Figura 1.6 que variar la concentración de catalizador no afecta significativamente el IH, así como tampoco lo hace agregar PTR en una relación 1:0.5 con el PG, pues se obtienen valores parecidos al PG sin PTR,

aproximadamente de 860 mg KOH/g. Posiblemente, todos los grupos OH del PTR que se están agregando a la reacción se eterifican con el PG, por tanto el tiempo en que se está adicionando el PTR tampoco está afectando, ya que el IH no cambia considerablemente.

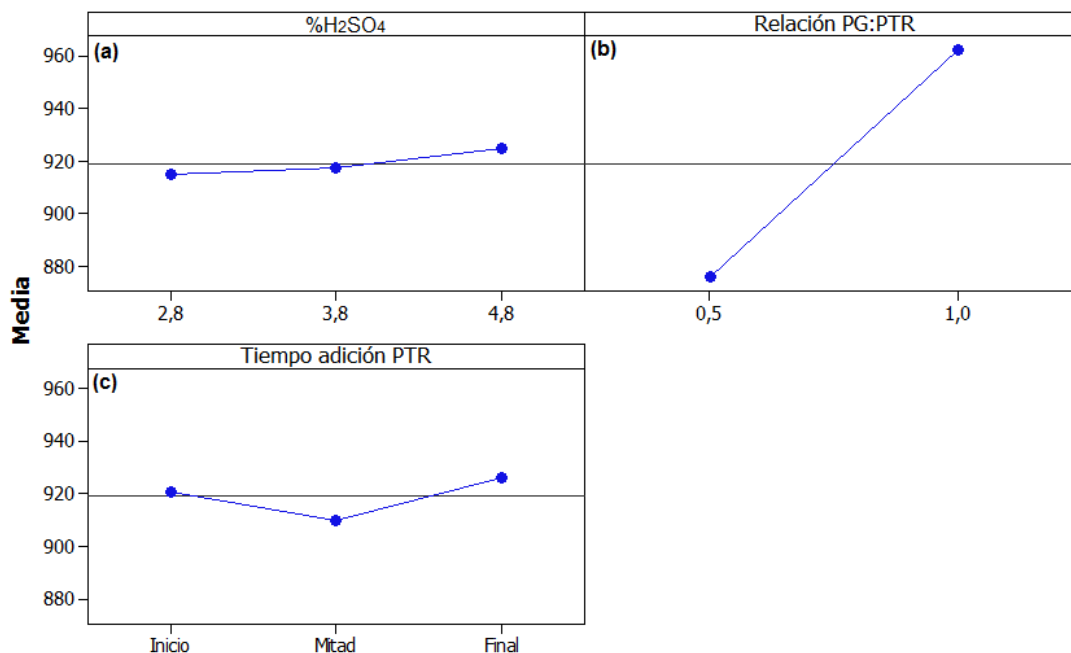
No obstante, agregar PTR en relación 1:1 con el PG incrementó el índice de hidroxilo en 110 mg KOH/g en relación al PG sin PTR y al PG con relación molar 1:0.5 de PTR, ver Figura 1.7. Esto indica que con la relación 1:1 sí están quedando grupos OH del PTR libres en la estructura del poliglicerol, lo cual posiblemente se deba a que la cantidad de PTR que se agrega con la relación 1:1 provee un exceso de grupos OH que no se eterifican, contrario a la relación 1:0.5 donde al parecer sí hay una eterificación total. Nuevamente, el tiempo de adición del PTR, ya sea al inicio, a la mitad o al finalizar la reacción, no influye de manera significativa en los IH obtenidos.



**Figura 1.7** Índices de hidróxilo de poligliceroles con relación molar 1:1 de PTR, a diferentes concentraciones de catalizador y tiempos de adición del PTR

**1.3.5 Selección del poliglicerol a emplear como material base para la posterior síntesis de los hidrogeles.** Según la Figura 1.8, de los tres efectos

principales, la relación PG:PTR es la que ejerce un efecto significativo sobre el índice de hidroxilo.



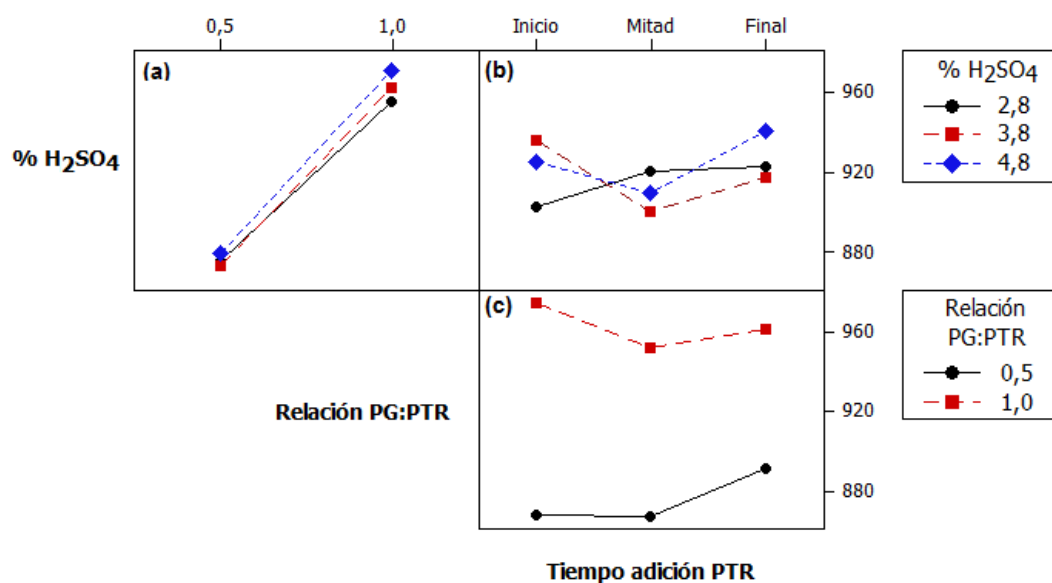
**Figura 1.8.** Efectos principales de la (a) concentración de catalizador, (b) relación PG:PTR y (c) tiempo de adición del PTR sobre la variable respuesta: Índice de hidroxilo

El análisis estadístico ANOVA realizado se resume en la Tabla 1.5. Los factores que presentaron un valor  $p < 0.05$  son los de mayor efecto sobre la variable respuesta, en este caso, la relación PG:PTR fue la que mayor efecto presentó como se observó en la Figura 1.8. La interacción entre la concentración de catalizador y el tiempo de adición fue el segundo factor que más influyó en el índice de hidroxilo.

**Tabla 1.5.** Análisis estadístico del efecto de los factores sobre la variable respuesta

EFEECTO	VALOR-P
% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.430
Relación PG:PTR	0.000
Tiempo adición PTR	0.103
%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * Relación PG:PTR	0.751
%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * Tiempo adición PTR	0.053
Relación PG:PTR * Tiempo adición PTR	0.066
%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * Relación PG:PTR * Tiempo adición PTR	0.549

Analizando específicamente la interacción mencionada anteriormente, ver Figura 1.9.b, se puede notar que se consiguió el valor más alto de IH a 4.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> agregando el PTR casi al finalizar la reacción.



**Figura 1.9.** Interacción de los efectos (concentración de catalizador, relación PG:PTR y tiempo de adición del PTR) sobre la variable respuesta: Índice de hidroxilo

No obstante, no hay mucha diferencia entre ese valor con el del IH encontrado a 3.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> agregando el PTR al inicio. Teniendo en cuenta que se seleccionará sólo una de las condiciones de los polímeros sintetizados para emplearlo en el desarrollo de los hidrogels, se compararon entonces los tiempos de reacción, determinándose así que el poliglicerol con 4.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> requería de menor tiempo de polimerización, conllevando a un ahorro energético. Por tanto, con base en todo lo anterior, las condiciones de síntesis que se seleccionaron del PG que se modificará para la obtención de los hidrogels son: 4.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en relación 1:1 y agregando el PTR al final.

#### 1.4 Conclusiones

Se alcanzó un aumento en el índice de hidroxilo del poliglicerol (mayor cantidad de OH libres al interior del polímero) cuando se empleó una rampa de calentamiento para la polimerización directa del glicerol, adicionando PTR como modificador de cadena en relación molar 1:1. Así mismo, al variar la concentración de catalizador se obtuvo un efecto sobre el tiempo de reacción, pero no sobre el índice de hidroxilo obtenido. Tampoco se evidenció efecto al agregar el PTR a diferentes tiempos de reacción. Por medio del MALDI-TOF se logró identificar las unidades de glicerol en el material, sin embargo, es una técnica que debe ser perfeccionada con el fin de obtener resultados certeros sobre el peso molecular de los polímeros. Finalmente, mediante un análisis estadístico ANOVA se logró identificar el material que presentó mayor índice de hidroxilo, condición importante para la posterior modificación del poliglicerol a fin de obtener los hidrogels, objetivo principal de este trabajo.

#### Referencias

1. WILMS, Daniel; STIRIBA, Salah-Eddine y FREY, Holger. *Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible polyether polyols to multipurpose applications*. 2009. 43(1): p. 129-141.

2. NIEBERLE, Jörg. *Hyperbranched polyglycerols as building blocks for complex amphiphilic structures: synthesis, characterization and applications*. 2008. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
3. STEINHILBER, Dirk, *et al.* *Hyperbranched polyglycerols on the nanometer and micrometer scale*. *Biomaterials*. 2011. 32(5): p. 1311-6.
4. SUNDER, Alexander, *et al.* *Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization*. *Macromolecules*. 1999., 32: p. 4240-4246.
5. TOKAR, R., *et al.* *Cationic polymerization of Glycidol: Coexistence of the Activated Monomer and Active Chain End Mechanism*. *Macromolecules*. 1994: p. 320-322.
6. WILMS, Daniel, *et al.* *Hyperbranched Polyglycerols with Elevated molecular weights: A Facile two - step synthesis Protocol based on polyglycerol macroinitiators*. *Macromolecules*. 2009. 42(9): p. 3230-3236.
7. SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. 212(12): p. 1284-1293.
8. ARDILA SUÁREZ, Carolina; ROJAS AVELLANEDA, Diana Alejandra y RAMIREZ CABALLERO, Gustavo Emilio. *Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis*. *International Journal of Polymer Science*. 2015. 2015: p. 1-8.
9. SALEHPOUR, Somaieh. *Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol*. 2012. University of Ottawa.
10. BEHR, Arno, *et al.* *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol*. *Green Chem*. 2008. 10(1): p. 13-30.
11. REQUINIVA RODRÍGUEZ, Ana María y SIERRA CASTAÑEDA, Xiomara Stephanie. *Efecto de la adición de pentaeritritol durante la polimerización del glicerol sobre la morfología final del polímero*. 2015. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
12. MAMIŃSKI, Mariusz L. , *et al.* *Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives*. *BioResources*. 2012: p. 1440-1451.
13. MOHAMMADIFAR, Ehsan, *et al.* *Green Synthesis of Hyperbranched Polyglycerol at Room Temperature*. *ACS Macro Letters*. 2017. 6(1): p. 35-40.
14. WILMS, Daniel, *et al.* *Hyperbranched PEG by random copolymerization of ethylene oxide and glycidol*. *Macromol Rapid Commun*. 2010. 31(20): p. 1811-5.

## **CAPÍTULO 2**

### ***Entrecruzamiento del poliglicerol modificado con pentaeritritol empleando tres diferentes ácidos orgánicos***

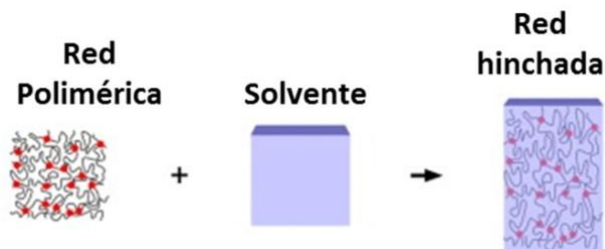
#### **2.1 Introducción**

El poliglicerol es un poliol polieter cuyos grupos hidroxilo libres pueden modificarse. Por tanto, la alta funcionalidad de este polímero hace que pueda emplearse como material base para el desarrollo de estructuras más complejas como emulsificantes [1], oilgeles [2, 3], hidrogeles [4-6], entre otros. Los hidrogeles son polímeros entrecruzados en forma de red tridimensional que tienen la capacidad de absorber agua e hincharse, aumentando varias veces su propio peso y posteriormente, liberarla de forma lenta.

En la síntesis de hidrogeles a partir de poliglicerol, este último se une en dos o más puntos (a través de sus grupos hidroxilos) a otras moléculas denominadas agentes entrecruzantes [7], formando así una red polimérica que impide que el material se disuelva en agua. Los agentes entrecruzantes son monómeros que presentan más de un grupo funcional disponible y por ello permiten formar polímeros insolubles en agua debido a los enlaces químicos formados [8]. Además, dependiendo del agente entrecruzante empleado van a variar las propiedades de los hidrogeles sintetizados.

La absorción de los hidrogeles se debe a la presencia de grupos solubles en agua unidos a la cadena principal del polímero [9]. Cuando un hidrogel en su estado inicial se pone en contacto con las moléculas de agua, éstas atacan la superficie del hidrogel en estado seco, denominado xerogel, y penetran dentro de la red polimérica haciendo que el material empiece a expandirse debido a su

naturaleza elástica, ver Figura 2.1, permitiendo así, que otras moléculas de agua también penetren dentro de la red [10].



**Figura 2.1.** Proceso de hinchamiento de un hidrogel

Son considerables las aplicaciones de los hidrogeles entre las que se destacan el uso de estos materiales en sistemas de administración de fármacos [11, 12], en productos de higiene [13], en la industria farmacéutica [14] y en la agricultura [15].

En el caso específico de los hidrogeles obtenidos a partir de poliglicerol, éstos han presentado gran interés en el área de los biomateriales debido a que pueden formar compartimientos capaces de albergar moléculas bioactivas [4]. Además, se han obteniendo redes poliméricas con capacidad de hinchamiento limitada, ideales para su aplicación en la administración controlada de fármacos, a partir de la modificación de poligliceroles hiperramificados con glicidil metacrilato (HyPG-MA) por fotopolimerización [16]. Steinhilber *et al* [17] desarrollaron nano-hidrogeles con diámetros entre 100 y 1000 nm a partir de poligliceroles dendríticos con el fin de encapsular la enzima asparaginasa. Yanget *al* [18] sintetizaron hidrogeles a partir de poligliceroles hiperramificados mediante la reacción de epiclorhidrina con ácido L-láctico (LLA), obteniendo materiales que respondieron a estímulos externos de pH. Por su parte, Salehpour *et al* [6] sintetizaron hidrogeles que respondieron a estímulos externos de pH, empleando poliglicerol de alto peso molecular obtenido de la polimerización directa del glicerol, con ácido sulfúrico como catalizador a una concentración de 4.8%p/p y a una temperatura de 140°C. No obstante, los hidrogeles se obtuvieron únicamente al entrecruzar el poliglicerol

con otro polímero, el polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE), debido a que el entrecruzamiento no fue posible con agentes entrecruzantes no poliméricos.

El Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander tiene una trayectoria en la síntesis de estos materiales absorbentes a partir de poliglicerol, empleando diferentes ácidos biodegradables como agentes entrecruzantes. Martínez y Uribe [19] sintetizaron hidrogeles entrecruzando el poliglicerol con ácido cítrico, obteniendo materiales con capacidad de absorber más de 4 veces su propio peso en 50 minutos. Sin embargo, estos materiales presentaron una estructura quebradiza, es decir, con dificultades en la manipulación pues tendían a fraccionarse. En este caso, la red entrecruzada que impidió que el material se disolviera, se formó teóricamente cuando los tres grupos carboxilos del ácido cítrico reaccionaron con los grupos hidroxilo del poliglicerol.

Los hidrogeles a partir del entrecruzamiento de poliglicerol con el ácido oleico sintetizados por González y Zea [20], presentaron baja capacidad de absorción, de alrededor de 2.5 veces su peso en 50 minutos, pero podían manipularse mejor que los sintetizados con ácido cítrico. Al emplear el ácido oleico como agente entrecruzante, éste pudo formar redes entrecruzadas con el poliglicerol por medio de reacciones de esterificación, debido a que su grupo carboxilo reaccionó posiblemente con un grupo hidroxilo del poliglicerol. Además, en el caso de saturarse el doble enlace del ácido oleico, se formaría un grupo hidroxilo funcional [21], que posteriormente podría reaccionar por reacciones de esterificación con un grupo hidroxilo del poliglicerol para formar la red absorbente.

Bravo y Solano [5] emplearon dos agentes entrecruzantes, el ácido oleico y el ácido cítrico, obteniendo un material que presentó la buena capacidad de absorción del hidrogel con ácido cítrico, en este caso de alrededor de 7 veces su propio peso, pero con una estructura menos quebradiza al emplear el ácido oleico. Además, el hidrogel sintetizado respondió ante estímulos externos de temperatura y pH, variando su capacidad de absorción de acuerdo al estímulo aplicado. Los

hidrogeles formados a partir de los entrecruzamientos con ácido cítrico y ácido oleico, presentaron un carácter hidrofílico que permitió la atracción con el agua y debido a los volúmenes libres presentes entre las cadenas poliméricas, el material tuvo la capacidad de absorber agua en su interior. No obstante, la naturaleza de cada agente entrecruzante influyó en las propiedades finales del polímero.

En este capítulo el enfoque se centró en el estudio de las propiedades de los hidrogeles según el tipo de agente entrecruzante y la relación molar empleada. Se sintetizaron polímeros utilizando el ácido cítrico como entrecruzante base [19] y para evitar que los materiales se fracturaran con facilidad, se realizaron mezclas con ácido oleico [20] y ácido sebácico. Éste último es un ácido dicarboxílico de cadena larga con el cual se han sintetizado hidrogeles con menores dificultades de manipulación [22]. El objetivo fue poder identificar los hidrogeles más absorbentes que presentaran propiedades mecánicas relevantes a fin de realizarles una evaluación de las variables críticas que se deberían tener presentes al emplearlos como aditivos agrícolas, esperando obtener un incremento de la capacidad de retención del suelo [23].

Para la caracterización de los polímeros se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para identificar los grupos funcionales, el porcentaje de hinchamiento se determinó por pruebas de absorción de agua, la deformación-recuperación de los materiales se obtuvo mediante un análisis dinámico mecánico (DMA), con un análisis termogravimétrico (TGA) se registró la pérdida de peso en función de la temperatura, la temperatura de transición vítrea se identificó por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la porosidad de los materiales se analizó empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se evaluó el cambio en la retención de humedad y en el pH del suelo.

## 2.2 Desarrollo Experimental

**2.2.1 Síntesis de los hidrogeles.** Como material base para obtener los hidrogeles se partió del poliglicerol con el cual se obtuvo el mayor índice de hidroxilo en el *Capítulo 1*, es decir, el experimento sintetizado con rampa de calentamiento, 4.8 %p/p de ácido sulfúrico como catalizador y relación molar 1:1 de PTR agregado 5 minutos antes finalizar la polimerización. Al presentar este material más grupos hidroxilos colgantes, probablemente el hidrogel obtenido a partir de éste tendrá una mayor capacidad para la captura de agua.

Las reacciones se llevaron a cabo en el mismo reactor y en el mismo montaje utilizado en la etapa de polimerización del *Capítulo 1*. Una vez terminada la polimerización se procedió a agregar el agente entrecruzante según el diseño de experimentos presentado en las Tablas 2.1 y 2.2, sin retirar el poliglicerol del reactor. Se utilizó como agente entrecruzante base el ácido cítrico (AC), a partir del cual se han obtenido en el GIP las mejores absorciones de agua [19] y se realizaron mezclas con ácido oleico (AO) [5] y ácido sebácico (AS) [22]. Se empleó como agente entrecruzante un ácido dicarboxílico de cadena larga como el ácido sebácico buscando obtener un hidrogel con una estructura menos quebradiza que la de los hidrogeles reportados por el grupo de investigación [5, 19, 20]. Lo anterior debido principalmente a que la red entrecruzada se formaría en teoría mediante reacciones de esterificación entre los dos ácidos carboxílicos del AS y los grupos hidroxilo del poliglicerol, encontrando así más puntos de unión que probablemente ayudarán a que la estructura no sea tan débil y no se fraccione rápidamente.

**Tabla 2.1** Diseño de experimentos para el entrecruzamiento de los hidrogeles

Factor	Niveles
Agentes entrecruzantes	AC
	AC – AO
	AC – AS
Relación molar de grupos OH del poliglicerol y carboxilos de agentes entrecruzantes OH:COOH	1:0.1
	1:0.05

Para las mezclas de AC-AO y AC-AS, la relación porcentual para cada ácido se varió según la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Relaciones porcentuales de ácidos para la síntesis de los hidrogeles

Factor	Niveles
<b>Relación porcentual AC - AO</b>	90% AC – 10% AO
	50% AC – 50% AO
	20% AC – 80% AO
<b>Relación porcentual AC - AS</b>	90% AC – 10% AS
	50% AC – 50% AS
	20% AC – 80% AS

**2.2.2 Métodos para la caracterización de los hidrogeles obtenidos.** Para el entrecruzamiento del poliglicerol se empleó AS comercial de Suquín Ltda., AO de laboratorios León y AS de Alfa Aesar. Los hidrogeles sintetizados según el diseño de experimentos de la Tabla 2.1 fueron previamente lavados con agua potable cambiándola cada 2-3 horas hasta que alcanzaran un pH neutro y posteriormente se dejaron secando a temperatura ambiente. Esto, con el fin de retirar los reactivos que no reaccionaron durante el entrecruzamiento.

**2.2.2.1 Identificación de los grupos funcionales.** Por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se identificaron los principales grupos funcionales de los hidrogeles. Los espectros fueron tomados en modo de transmitancia en un espectrómetro Thermo Scientific (Nicolet 1550 FT- IR).

**2.2.2.2 Efecto de la relación molar y del tipo de agente entrecruzante sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles.** Para conocer el porcentaje de absorción de agua de cada una de las muestras, se realizaron pruebas de absorción por triplicado. Los hidrogeles en estado seco, xerogeles, se pesaron y luego fueron sumergidos en agua destilada por 5 minutos, registrándose tanto el peso seco ( $W_S$ ) como el hinchado ( $W_H$ ). Se realizó el mismo procedimiento cada 5 minutos hasta que la muestra ya no absorbiera más, es decir, hasta que alcanzara

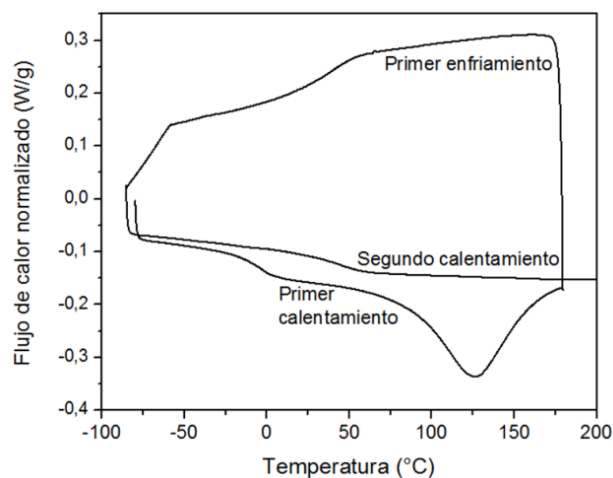
el equilibrio termodinámico que se da cuando el potencial químico del solvente dentro del hidrogel y afuera de éste (en el baño circúndate) es el mismo, por tanto  $\Delta\mu= 0$  [24]. Por medio de la Ecuación 1, se determinó el porcentaje de absorción de los materiales [6].

$$\%H = \frac{W_H - W_S}{W_S} * 100\% \quad (1)$$

*2.2.2.3 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).* Las propiedades mecánicas de los materiales se estudiaron en un Analizador Mecánico-Dinámico serie Q800, a través de un estudio de la capacidad de deformación del material cuando se le aplicó un esfuerzo de compresión y de la recuperación ante dicha deformación cuando el esfuerzo fue retirado. Para ello, inicialmente se realizó una precarga de 0.001 N, posteriormente a las muestras se les aplicó un estrés de 0.007 MPa durante 20 minutos, retirando finalmente el estrés por otros 20 minutos. La temperatura fue de 35 °C [25].

*2.2.2.3 Análisis de la relación entre la temperatura de transición vítrea de los hidrogeles y sus condiciones de entrecruzamiento.* Con esta prueba se obtuvo información sobre la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Cuando un hidrogel supera su temperatura vítrea ( $T_g$ ), pasa de una fase rígida y vidriosa a una flexible y gomosa, permitiendo así que su capacidad de absorción aumente debido a que el volumen libre se incrementa y así puede albergar más agua en su interior.

Los espectros se tomaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido Discovey DSC 1-0237 empleando el ciclo que se observa en la Figura 2.2, con el fin de eliminar el historial térmico de los hidrogeles: primero se equilibró el equipo a -80 °C, después se realizó un calentamiento de -80 °C a 180 °C, luego un enfriamiento hasta -90 °C para posteriormente identificar la  $T_g$  en el calentamiento de -90 °C hasta 350 °C. La purga de nitrógeno se estableció en 50 mL/min.



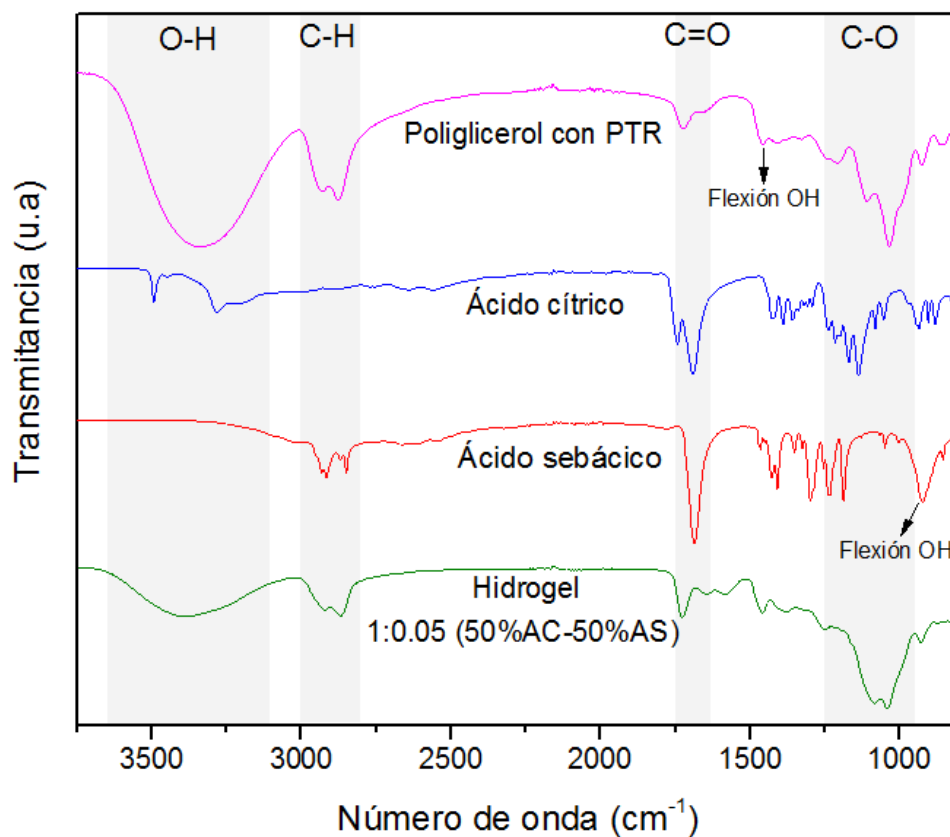
**Figura 2.2** Ciclo de calentamiento-enfriamiento para identificar la transición vítrea.

*2.2.2.4 Estudio de la pérdida de peso de los hidrogeles en función de la temperatura.* Se realizó con el fin de conocer las propiedades térmicas de los materiales obtenidos, por medio de un registro continuo de la pérdida de masa en función de la temperatura identificando a qué se debe cada pérdida de masa. Los espectros fueron tomados con una Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207 en un rango de 25 °C a 550 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min y una purga de nitrógeno de 50 mL/min.

*2.2.2.5 Identificación de la porosidad de los hidrogeles.* Se analizaron micrografías que permitieron identificar la porosidad del hidrogel que obtuvo la mayor capacidad de hinchamiento, seleccionado como muestra representativa. Para esto, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650. Las muestras fueron pasadas por el microscopio sin recubrimiento alguno, en bajo vacío y, operado a un voltaje de 15 kV. El material fue previamente y luego liofilizado con el fin de poder obtener una mayor visibilidad de los poros en el microscopio.

## 2.3 Resultados y discusión

**2.3.1 Identificación de los grupos funcionales.** Se seleccionó una muestra representativa de los hidrogeles sintetizados según la Tabla 2.1 y se realizó una comparación de sus principales grupos funcionales con respecto a los del poliglicerol y a los de los agentes entrecruzantes, ver Figura 2.3.

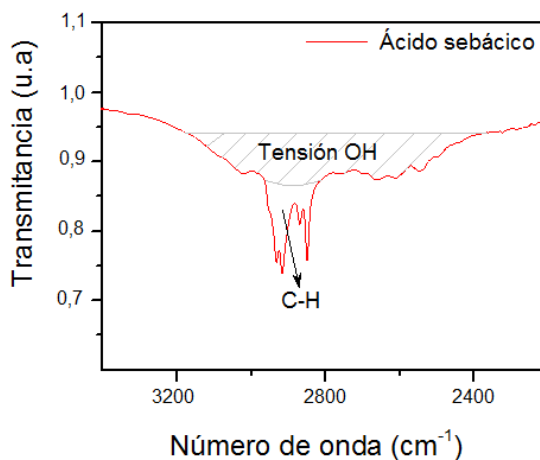


**Figura 2.3** Espectro FT-IR del poliglicerol con PTR, del ácido cítrico, del ácido sebácico y de un hidrogel sintetizado con ácido cítrico y ácido sebácico.

En el hidrogel, de 3100 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  se observó una banda ancha relacionada con el estiramiento los grupos hidroxilo colgantes presentes en la matriz polimérica provenientes del poliglicerol, polioli que conforma la estructura

central de los hidrogeles. En el AC, esta banda se presentó pero en una intensidad más débil probablemente, debido a que este ácido sólo presenta un grupo OH en su estructura referente a los alcoholes. El AS por su parte, carece de esta banda porque no posee ningún grupo alcohol, sin embargo, presenta grupos hidroxilo relacionados con los ácidos carboxílicos de su estructura, pero éstos se encuentran en un número de onda menor.

Se identificó una banda de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , revelando el estiramiento del grupo alquilo (C-H). Debido a la corta estructura carbonada del AC esta banda es casi imperceptible. Además, en el AS no se puede identificar fácilmente porque se superpone con la tensión OH proveniente de los ácidos carboxílicos, ver Figura 2.4. No obstante, la flexión OH observada en 900-950  $\text{cm}^{-1}$  en forma de campana, para el hidrogel y los poligliceroles corresponde a los alcoholes, mientras que para los ácidos esta vibración los diferencia de las cetonas.

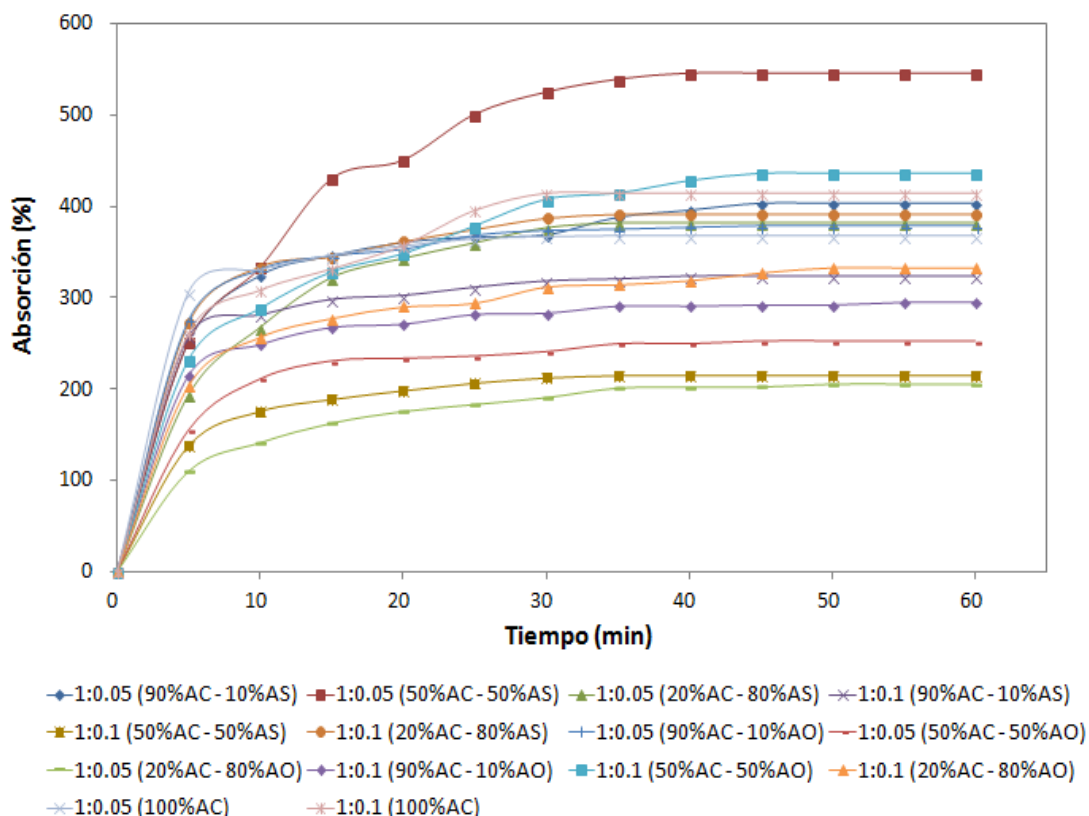


**Figura 2.4** Zoom de 2200  $\text{cm}^{-1}$  a 3400  $\text{cm}^{-1}$  del Espectro FT-IR del ácido sebácico

Para el hidrogel, la vibración C=O en el rango de 1670 a 1785  $\text{cm}^{-1}$  puede estar relacionada con los ácidos que no reaccionaron o con los grupos éster formados por las reacciones de entrecruzamiento entre los OH del poliglicerol y los grupos COOH de los ácidos. En los dos ácidos, esta banda sufrió un corrimiento

hacia la derecha y apareció de  $1640\text{ cm}^{-1}$  a  $1725\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los grupos ácidos en su estructura. Finalmente, el estiramiento del grupo C-O se observó en  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . De  $1000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1250\text{ cm}^{-1}$  éste puede estar relacionado con los grupos C-O de los alcoholes o por los grupos éteres formados ya sea por la eterificación del poliglicerol o por las reacciones de eterificación entre los OH del poliglicerol y los OH del AC. Mientras que en el rango de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la vibración C-O de los ácidos carboxílicos.

**2.3.2 Efecto de la relación molar y del tipo de agente entrecruzante sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles.** Las absorciones obtenidas por los materiales hasta que alcanzaron el equilibrio se resumen en la Figura 2.5. Se puede apreciar que los hidrogeles base, es decir, aquellos que se entrecruzaron sólo con AC obtuvieron absorciones de 413.86% para el caso de la relación molar 1:0.1 y de 367.31% para la relación 1:0.05. Al comparar estos resultados con los hidrogeles de AC desarrollados anteriormente en el Grupo de Polímeros, los cuales obtuvieron un máximo hinchamiento de 450% en 60 min (relación molar 1:0.64) [19], los sintetizados en este trabajo a pesar de presentar un hinchamiento un poco menor, tuvieron una absorción alta. Además, se debe tener en cuenta que las relaciones molares, condiciones y volúmenes de experimentación de los dos trabajos fueron diferentes. Al comparar estos hidrogeles con los desarrollados por D. Franklin *et al* [26], quienes entrecruzaron el etilenglicol con AC siguiendo una síntesis diferente a la de este trabajo, se encontró que éstos presentaron la mayor absorción de 200% a pH de 6 en 60 min y de 1150% cuando alcanzaron el equilibrio, cerca de 2.5 veces mayor a la de este trabajo. No obstante, no hay reporte de sus propiedades mecánicas, como sí lo hay en este trabajo.



**Figura 2.5** Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados\*

\* No se graficaron las desviaciones para tener una mejor visualización de la Figura. Ver anexo A

Con la adición del segundo entrecruzante, AS o AO, se pudo identificar un cambio en las absorciones dependiendo de las relaciones y porcentajes empleados. Al utilizarse 50% de AC y 50% de AS en una relación 1:0.05, se obtuvo el hidrogel que presentó el mayor hinchamiento de alrededor de 545.08%. Sin embargo, al duplicarse la relación molar a 1:0.1 manteniendo los mismos porcentajes, el material presentó la segunda más baja absorción. Lo anterior, debido a que al haber una mayor cantidad de AS, probablemente las cadenas están más enredadas imposibilitando la absorción de agua. Kim *et al* [22] reportaron porcentajes de hinchamiento de hidrogeles sintetizados empleando polietilenglicol y AS, obteniendo valores de 184% y 217% con 25% y 50% molar de AS, respectivamente, en una hora. Por tanto, puede inferirse que la adición del AC en la síntesis de los hidrogeles de este trabajo mejoró la capacidad de los

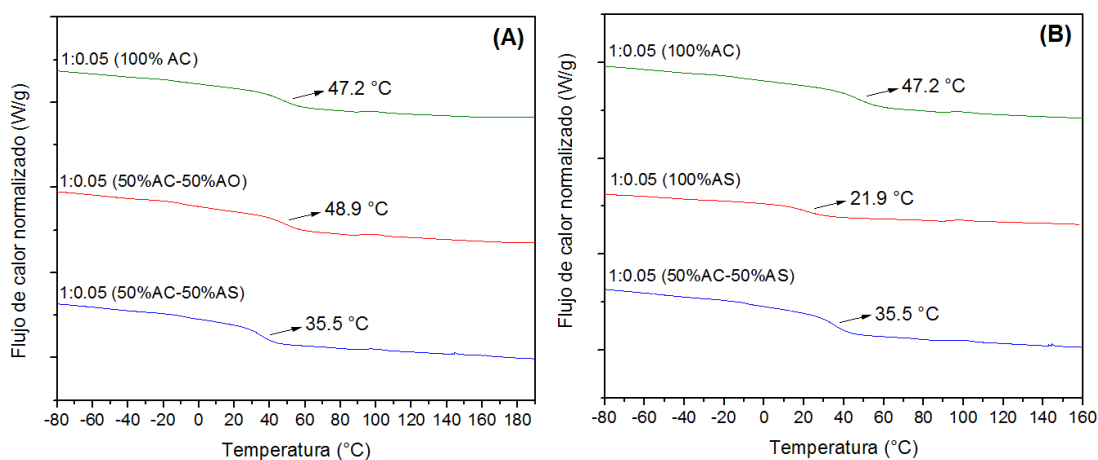
materiales para capturar el agua, pues la menor absorción obtenida fue de 205.76%, siendo mayor a la reportada por Kim.

Por otra parte, los porcentajes de absorción más bajos se presentaron con la adición de AO. Lo anterior pudo deberse a que este ácido a pesar de tener una cadena larga sólo presenta un grupo carboxílico con lo cual se hace difícil que hayan suficientes puntos de unión éster con los cuales se puedan obtener volúmenes libres que alberguen el agua. Además, se puede observar que el material 1:0.05 (50%AC-50%AO), absorbió un 252% y al duplicarse su relación molar a 1:0.1 logró un hinchamiento de 436.61%, casi del doble, puesto que al haber más AO hubo mayor densidad de entrecruzamiento permitiendo una mejor formación de la red. González y Zea [20] sintetizaron hidrogeles solamente con AO a una relación molar 1:0.02, obteniendo una absorción de 240%, menor a la obtenida en la presente investigación, con lo cual se evidencia que agregar AC a la estructura del material hace que la absorción de agua aumente. Por otra parte, el material que menos absorbió agua de todas las muestras sintetizadas fue el 1:0.05 (20%AC-80%AO), el cual sólo pudo retener agua en un 205.76%.

Con base en todo lo anterior se puede inferir que al haber menos cantidad de AO como agente entrecruzante, la estructura del hidrogel presentó las absorciones más bajas, debido probablemente a la menor cantidad de puntos de unión derivados de la esterificación entre el ácido y los OH del polímero, puesto que el AO presenta sólo un grupo COOH a diferencia del resto de agentes entrecruzantes utilizados. Caso contrario ocurrió con el AS, donde al tener dos grupos COOH al haber una mayor cantidad de éste la red se entrecruzó de más haciendo que el hinchamiento disminuyera. No obstante, los hinchamientos de la Figura 2.5 no siguieron una tendencia generalizada, sino debida más a comportamientos individuales de sus componentes.

### 2.3.3 Análisis de la relación entre la temperatura de transición vítrea de los hidrogeles y sus condiciones de entrecruzamiento.

En la Figura 2.6.A se presentan las transiciones vítreas ( $T_g$ ) de tres materiales con la misma relación molar pero con diferencias en los agentes entrecruzantes empleados. El primero es el hidrogel base con 100% AC y los otros dos con adición de 50%AO y 50%AS, respectivamente. Comparando la  $T_g$  del hidrogel de sólo AC con la de los otros dos materiales, puede observarse que ésta varió con la adición del AS y del AO, debido a la naturaleza de cada agente entrecruzante (cantidad de ácidos carboxílicos y longitud de cadena) sobre el hidrogel de AC afectando así la  $T_g$  de éste [27].

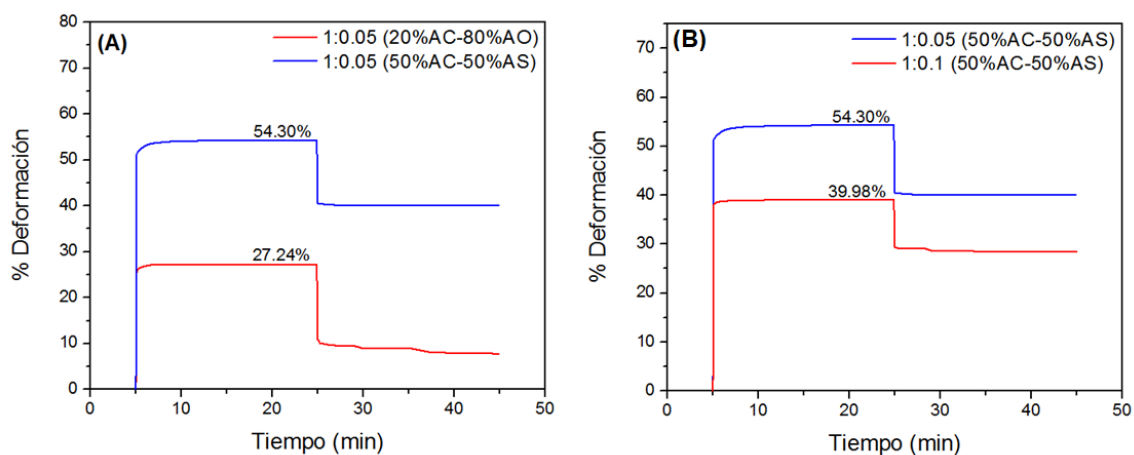


**Figura 2.6** Temperaturas de transición vítrea de diferentes hidrogeles sintetizados

En el caso específico del polímero con AC y AS, Figura 2.6.B, la  $T_g$  de éste fue menor a la del AC posiblemente por la influencia del AS que hace que disminuya, puesto que un hidrogel sintetizado en este trabajo con la misma relación molar de 1:0.05 pero con sólo AS presentó una  $T_g$  de 21.9°C [28]. Por otra parte, el material que más absorbió agua presentó una temperatura vítrea cercana a los 35 °C, lo que permite que en épocas o en lugares a estas condiciones de temperatura, el hidrogel puede lograr absorber mayor cantidad de agua. Lo anterior debido a que al estar el hidrogel a una temperatura por encima

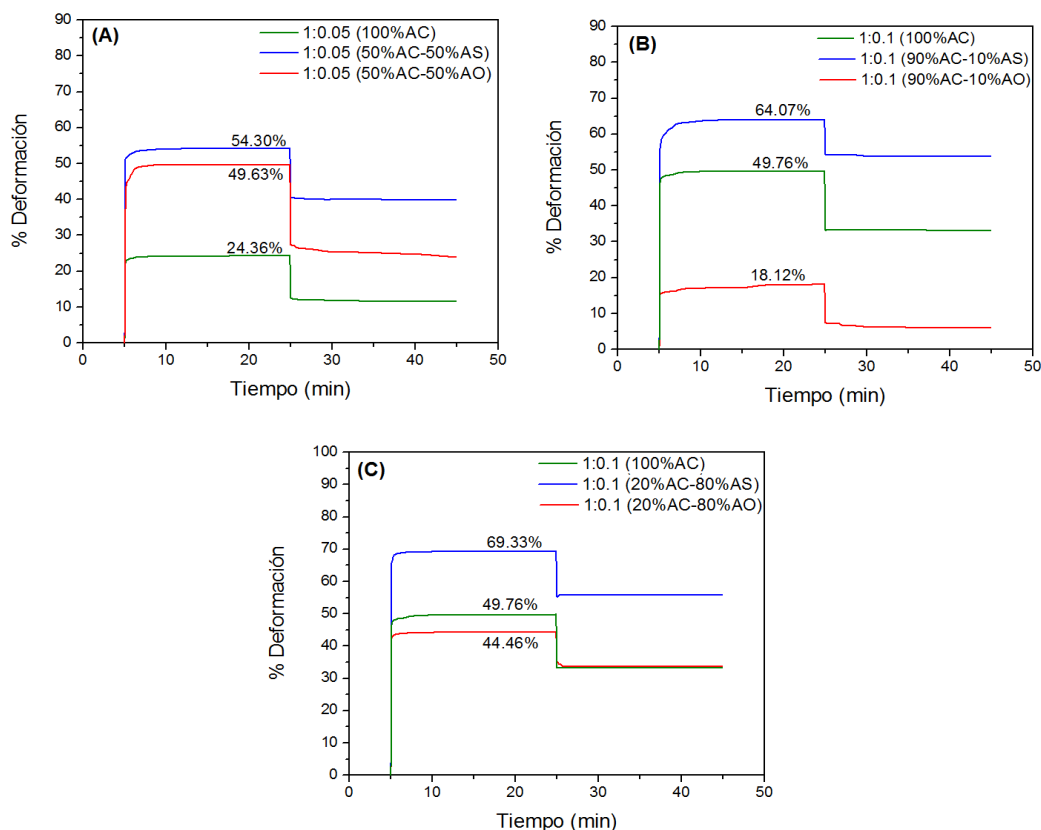
de la  $T_g$ , las cadenas del polímero van a hacerse un poco más flexibles y a permitir que el material se hinche más [29].

**2.3.4 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).** Los resultados de la prueba de creep sumersión-compresión para muestras representativas de los hidrogeles sintetizados se detallan en la Figura 2.7. Al analizar las deformaciones del hidrogel que más absorbió (línea azul) de condiciones 1:0.05 (50%AC-50%AS), con el que menos absorbió (línea roja), de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO), ver Figura 2.7.A, se puede observar que el primero se deformó el doble en comparación con el segundo. Teniendo en cuenta que la  $T_g$  de este material es de  $35.5^\circ\text{C}$ , es posible que a  $35^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se realizó la prueba de creep, las cadenas del material comenzarán a desenredarse permitiendo una mayor movilidad de las mismas y por ende una mayor deformación del polímero [29]. En el caso del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AO) a  $35^\circ\text{C}$  aún no ha sobrepasado su  $T_g$  ( $48.9^\circ\text{C}$ ). Es importante además resaltar la relación entre la deformación y el hinchamiento de los materiales, puesto que al presentarse una mayor deformación, el material va a poder albergar más agua en su interior e hincharse más.



**Figura 2.7** Creep de submersion-compresión en DMA para diferentes hidrogeles representativos del diseño experimental

En la Figura 2.7.B se comparan el hidrogel que más absorbió agua, de relación molar 1:0.05 con el hidrogel de la misma relación porcentual AC-AS pero de relación molar 1:0.1. Puede observarse que el material más entrecruzado, es decir, el de mayor relación molar, presentó una menor deformación comparado con el hidrogel de relación molar 1:0.05. Lo anterior posiblemente puede relacionarse con que un mayor entrecruzamiento va a generar una disminución en la movilidad de las cadenas del polímero, conllevando a una menor deformación de éste. Por tanto, al deformarse más el hidrogel 1:0.05 también presentó una mayor absorción comparado con el material 1:0.1.



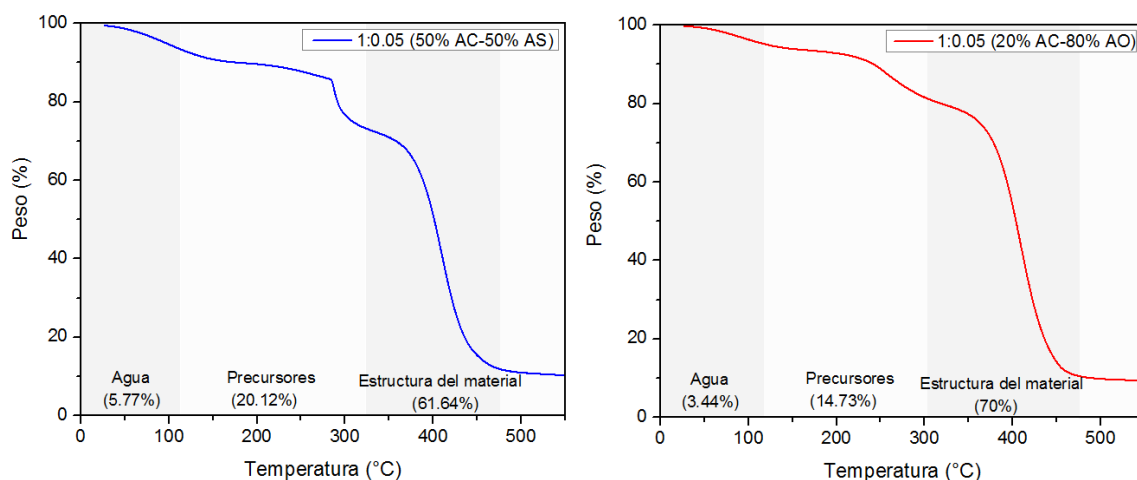
**Figura 2.8** Creep de submersion-compresión en DMA para diferentes hidrogeles representativos del diseño experimental

Por otra parte, a partir de la Figura 2.7 se pudo identificar el comportamiento elástico-plástico de los materiales, el cual tiende a ser más plástico que elástico.

Éste es un punto a considerar debido a que los hidrogeles van a estar expuestos a ciclos de deformación-recuperación durante su empleo como aditivos agrícolas y entre más elásticos sean más utilizables serán.

Es importante también señalar que al comparar diferentes materiales a las mismas condiciones de relación molar y relación porcentual pero variando el agente entrecruzante empleado, ver Figura 2.8, las mayores deformaciones se obtuvieron al adicionar el AS a la matriz polimérica en comparación con los materiales con AO o solamente con AC. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por Kim, *et al* [22] quienes obtuvieron una mejora en las propiedades mecánicas de los hidrogeles al emplear el AS, puntualmente, con la incorporación de dicho ácido lograron desarrollar hidrogeles más fuertes.

**2.3.5 Estudio de la pérdida de peso y descomposición de los hidrogeles en función de la temperatura.** Las pérdidas de peso de los hidrogeles que más y menos se hincharon, de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) y 1:0.05 (20%AC-80%AO), respectivamente, se muestran en la Figura 2.9.

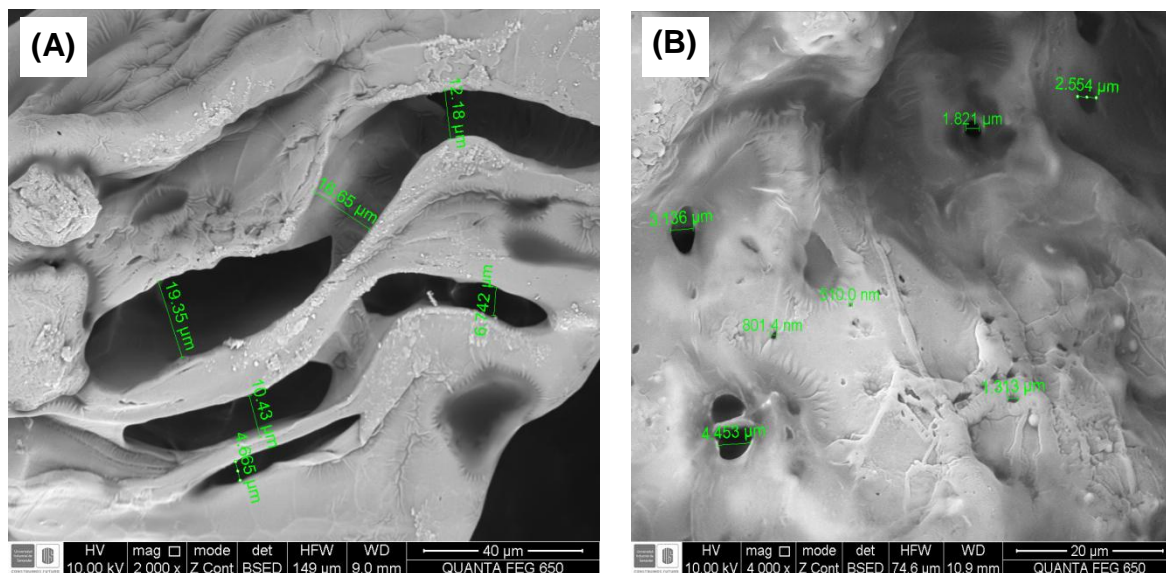


**Figura 2.9** Curvas termogravimétricas del hidrogel que más absorbió agua de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) y del hidrogel que menos absorbió agua de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO)

Se puede observar que las dos curvas presentan las mismas tres caídas de peso pero con variación en el porcentaje de pérdida para cada hidrogel. No obstante, las diferencias entre los porcentajes de pérdida de peso no son de más del 10%, probablemente debido a que la relación molar de los dos hidrogeles es la misma. La primera etapa de 0 °C a 110 °C correspondió a la pérdida del agua ligada en los materiales. La segunda, que para el caso del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS) estuvo en el rango de 110-320 °C y para el hidrogel 1:0.05 (20%AC-80%AO) se encontró de 110 °C a 300 °C, correspondió a la degradación de los precursores de los materiales, como lo son el PG, AC, AO, AS y PTR, que posiblemente no reaccionaron y no se eliminaron en el lavado de los polímeros. Esta correlación se estableció dado que las temperaturas de descomposición de esas materias primas se encontraron en ese rango de temperatura, ver Anexo B. La mayor pérdida de peso se dio en la tercera etapa en el rango de 320-475°C para el hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS) y de 300-475°C para el material 1:0.05 (20%AC-80%AO), correspondiente en los dos casos a la descomposición de la estructura de los materiales. A temperaturas mayores a 475 °C sólo quedaron las cenizas para los dos materiales, de 9.40% para el material 1:0.05 (50%AC-50%AS) y de 10.29% para el 1:0.05 (20%AC-80%AS)

**2.3.6 Identificación de la porosidad de los hidrogeles.** Una porosidad heterogénea y una apariencia rugosa tienen en común los dos materiales de la Figura 2.10. Sin embargo, puede apreciarse en la Figura 2.10.A que el material más absorbente de agua de relación 1:0.05 (50%AC-50%AO) presentó más cantidad de poros y de mayor tamaño, de 4 a 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, comparado con el material que menos se hinchó de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO), cuyos poros tenían un tamaño de 1-5  $\mu\text{m}$ , ver Figura 2.10.B. Lo anterior se puede atribuir a la naturaleza del agente entrecruzante. Para el hidrogel más absorbente, con el AS hubo el suficiente entrecruzamiento para formar los poros que iban a permitir que el material absorbiera agua, mientras que con el AO a esa

relación molar, no hubo el suficiente entrecruzamiento y por tanto una baja porosidad que dificultó la absorción de agua.



**Figura 2.10** (A) Micrografía SEM del hidrogel de relación molar 1:0.05 (50%AC-50%AS) (B) Micrografía SEM del hidrogel de relación molar 1:0.05 (20%AC-80%AO)

## 2.4 Conclusiones

Fue posible sintetizar hidrogeles a partir del entrecruzamiento del poliglicerol, obtenido de la polimerización directa del glicerol y modificado con pentaeritritol, con ácidos orgánicos biodegradables como el ácido cítrico, oleico y sebácico.

El hidrogel que más absorbió agua fue el de relación molar 1:0.05 (50%AC-50%AS), el cual presentó una capacidad de hinchamiento del 545.05%. Mientras que la menor absorción obtenida fue del 205.76% relacionada con el material 1:0.05 (20%AC-80%AS). La temperatura de transición vítrea del hidrogel que más absorbió agua fue de 35.5°C, temperatura intermedia entre la del hidrogel sintetizado con sólo ácido cítrico (47.2°C) y la del material con ácido sebácico (21.9°C). Por tanto, posiblemente hay una relación entre la naturaleza del agente entrecruzante y la transición vítrea del polímero. Las propiedades dinámico-mecánicas de los hidrogeles fueron estudiadas por medio de pruebas de DMA,

encontrándose que presentar el material una mayor deformación, va a poder albergar más agua en su interior e hincharse más. Además, pudo observarse que a mayor entrecruzamiento del hidrogel, menor deformación éste presentó, probablemente porque un mayor entrecruzamiento genera una disminución en la movilidad de las cadenas del polímero, conllevando a una menor deformación del material. Finalmente, al evaluar la pérdida de peso de los materiales en función de la temperatura pudo identificarse que la mayor pérdida de peso se dio en la tercera etapa en el rango de 320-475°C.

## Referencias

1. SZELAĞ, Halina, *et al.* *Emulsifiers from renewable materials: an eco-friendly synthesis and properties*. Polish Journal of Chemical Technology. 2013. 15.
2. CASTELLANOS HERNÁNDEZ, Paola Andrea y GÓMEZ LEÓN, Lilibet. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
3. TORRES JIMENEZ, Carlos Mario y SILVA SUPELANO, Sandra Lorena. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
4. FREY, Holger y HAAG, Rainer. *Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material*. Rev Mole Biotech. 2002. 90: p. 257-267.
5. BRAVO SANABRIA, César Augusto y SOLANO DELGADO, Leidy Carolina. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
6. SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. y DUBÉ, Marc A. *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. 114(1): p. 92-99.
7. FLORY, Paul. *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
8. HALPERN, Jeffrey. M., *et al.* *A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol*. J Biomed Mater Res A. 2013.
9. AHMED, Enas M. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications*. Journal of Advanced Research. 2013.

10. GANJI, Fariba.; VASHEGHANI-FARAHANI, Samira. y VASHEGHANI-FARAHANI, Ebrahim. *Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review*. Iranian Polymer Journal. 2010. 19(5): p. 375-398.
11. SAXENA, Amulaya K. *Synthetic biodegradable hydrogel (Pleura Seal) sealant for sealing of lung tissue after thoracoscopic resection*. The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery 2008.
12. HAMIDI, Mehrdad; AZADI, Amri y RAFIEI, Pedram. *Hydrogel nanoparticles in drug delivery*. Adv Drug Deliv Rev. 2008. 60(15): p. 1638-49.
13. CUI, Hong Wei, et al. *Poly Acrylic Acid Superabsorbent Hydrogel for Hygiene Materials*. Advanced Materials Research. 2014. 1002: p. 7-10.
14. KASHYAP, N.; KUMAR, Neeraj y RAVI KUMAR, M. N. V. *Hydrogels for Pharmaceutical and Biomedical Applications*. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems. 2005. 22(2): p. 107-150.
15. RUDZINSKI, Walter E., et al. *Hydrogels as controlled release devices in agriculture*. Designed Monomers & Polymers. 2002. 5(1): p. 39-65.
16. OUDSHOORN, Marion H. M., et al. *Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels*. Biomaterials. 2006. 27(32): p. 5471-9.
17. STEINHILBER, Dirk, et al. *Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules*. J Control Release. 2013. 169(3): p. 289-95.
18. YANG, Xiaogang y LIU, Lijian. *Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels*. Journal of Applied Polymer Science. 2009. 112(6): p. 3209-3216.
19. MARTÍNEZ COLMENARES, Anyelo Alexander y URIBE SANTOS, Dora Lucía. *Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
20. GONZÁLEZ TÉLLEZ, Carlos Steven y ZEA BALLESTEROS, Daira Tatiana. *Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
21. NELSON, Donna J.; BRAMMER, Christopher y LI, Ruibo. *Substituent effects in acid-catalyzed hydration of alkenes, measured under consistent reaction conditions*. Tetrahedron Letters. 2009. 50(47): p. 6454-6456.
22. KIM, Jinku, et al. *Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethylene glycol) and sebacic acid as tissue engineering Scaffolds*. Biomacromolecules. 2008. 9: p. 149-157.
23. DEMITRI, Christian, et al. *Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture*. International Journal of Polymer Science. 2013. 2013: p. 1-6.
24. PINZÓN, Nelson, et al. *Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles*. Revista Iberoamericana de polímeros. 2002. 3.

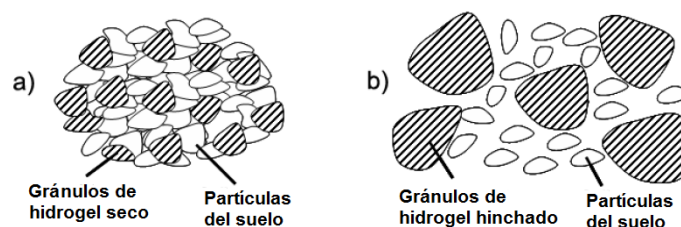
25. KORRES, S., *et al.* *Swelling, compression and tribological behaviors of bentonite-modified polyacrylate-type hydrogels.* Journal of Applied Polymer Science. 2011. 119(2): p. 1122-1134.
26. FRANKLIN, D. S. y GUHANATHAN, S. *Synthesis and characterization of citric acid-based pH-sensitive biopolymeric hydrogels.* Polymer Bulletin. 2013. 71(1): p. 93-110.
27. LUO, Xiang, *et al.* *The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation.* Polym. Chem. 2014. 5(4): p. 1305-1312.
28. DÍAZ SUÁREZ, Silvia Alejandra y HERRERA LIÉVANO, Yenny Katherine. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol entrecruzados con ácido sebácico.* 2017. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
29. MENARD, Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction,* 1999, CRC Press LLC.

## CAPÍTULO 3

### ***Estudio de las variables críticas al emplear los hidrogeles como aditivos agrícolas***

#### **3.1 Introducción**

En el sector agrícola, el empleo de hidrogeles surge como una alternativa interesante ante las temporadas secas, ya que pueden actuar como pequeños reservorios de agua al ser mezclados con la tierra en áreas cercanas a las raíces de las plantas. Al ser irrigado el suelo, estos materiales podrán absorber el agua manteniéndola en su interior para luego liberarla por difusión al existir un gradiente de humedad entre el interior y exterior del material, mejorando la humedad del suelo afectada por el aumento de temperatura. Al emplear los hidrogeles en la agricultura, los ciclos de absorción-desorción de estos materiales permiten un incremento de la porosidad del suelo, ya que al absorber agua el material aumenta de tamaño y al desorberla lo disminuye, conllevando a una mayor permeabilidad del suelo y por tanto a una mayor oxigenación de las raíces de las plantas [1], ver Figura 3.1.



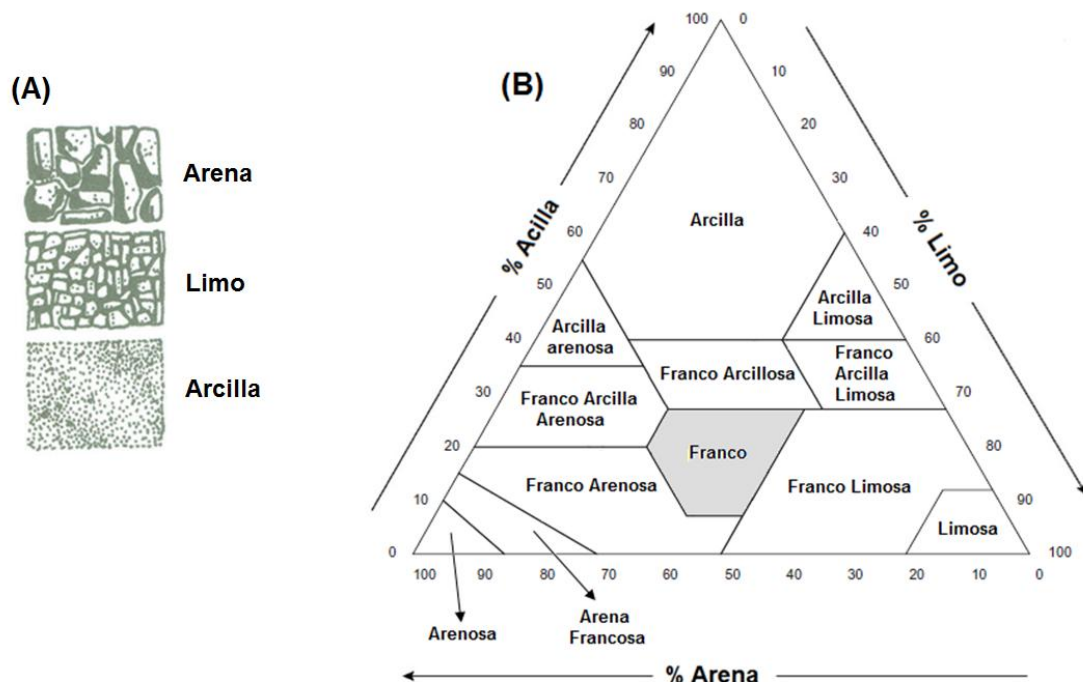
**Figura 3.1** Posible distribución espacial del hidrogel seco y de las partículas de tierra: (a) Hidrogel en estado seco "xerogel", (b) Hidrogel hinchado. Modificado de Sanino *et al* [1]

Akhter *et al* [2] sintetizaron hidrogeles mediante la polimerización de acrilamida y posteriormente estudiaron su comportamiento en la etapa de germinación de semillas de cebada, trigo y garbanzo, encontrando resultados positivos en el establecimiento de las plantas crecientes. Vundavalli *et al* [3] desarrollaron hidrogeles de poliacrilamida entrecruzados con composites de nanoarcilla recubiertos con plata y evaluaron la capacidad de retención de agua en el suelo. Sin embargo, estos hidrogeles sintetizados a partir de materiales a base de acrilatos no son biodegradables y pueden llegar a ser tóxicos.

Por otra parte, hidrogeles biodegradables a base de celulosa han sido desarrollados y aplicados como reservorios de agua en la agricultura [1, 4]. Raafat *et al* [5] sintetizaron hidrogeles super absorbentes a partir de carboximetilcelulosa (CMC) y polivinilpirrolidona (PVP), los cuales fueron cargados con urea, un agroquímico modelo para el suministro de nitrógeno como nutriente para las plantas. La exitosa liberación de la urea, la buena capacidad de retención de agua, y el hecho de ser económicos y amigables con el ambiente, los hizo candidatos potenciales para su utilización en el sector agrícola.

Para poder identificar los cambios que genera el hidrogel en el suelo, es de vital importancia conocer primero las características del mismo. El suelo es una fuente de almacenamiento de agua para las plantas, la cual se retiene en los espacios entre las partículas de éste por la tensión superficial. Entre más pequeñas sean las partículas del suelo mayor será su área superficial y el suelo podrá retener mayor cantidad de agua, como sucede con los suelos arcillosos. Mientras que cuando el tamaño de partícula aumenta, poca agua se captura y la mayor parte se drena rápidamente, siendo ésta una respuesta característica de los suelos arenosos, ver Figura 3.2.A. Razón por la cual el tipo de suelo tiene una relación directa con la cantidad de agua que éste puede retener. No obstante, en suelos con partículas muy pequeñas es difícil que la planta pueda extraer el agua y usarla para su desarrollo, debido a impedimentos derivados de una alta tensión superficial del agua, evitando que ésta se pueda mover fácilmente generando un

mayor gasto energético para su captura. En cambio, la poca cantidad de agua que el suelo arenoso contenga va a estar disponible para la planta. Es entonces el suelo franco el que presenta las mejores características tanto para la retención como para la liberación del agua [6], por tener un tamaño de partícula variado, ver Figura 3.2.



**Figura 3.2** (A) Noción del tamaño de partícula para tres diferentes suelos [7]. (B) Triángulo de textura del suelo según el departamento de Agricultura de los Estados Unidos. Modificado de BAYAT, Hossein y EBRAHIM ZADEH, Golnaz [8]

Hidrogeles sintetizados a partir de la polimerización directa del glicerol y entrecruzados con ácidos biodegradables como el ácido cítrico, el oleico y el sebácico, hasta el momento y a conocimiento del autor de este trabajo, no han sido evaluados con alguna aplicación potencial en la agricultura. Es por esto que este capítulo se centró en el estudio de las variables críticas como el cambio en contenido de humedad y en el pH del suelo cuando éstos hidrogeles son empleados como reservorios de agua.

## 3.2 Desarrollo Experimental

**3.2.2 Métodos para la caracterización preliminar de los hidrogeles como reservorios de agua para la agricultura.** Por medio de la prueba de absorción de agua realizada en el *Capítulo 2*, se pudo identificar el hidrogel que presentó el mayor hinchamiento de relación molar 1:0.05 (50%AC-50%AS). Este material se tomó como muestra representativa con el fin de evaluar el cambio en la humedad del suelo y en el pH del mismo al ser empleado como reservorio de agua en el sector agrícola. Es importante señalar que sólo se tendrán en cuenta las variables críticas mencionadas anteriormente, debido a que evaluar el uso potencial de estos materiales como aditivos agrícolas es un tema amplio que necesita de un estudio minucioso.

La región de la Mesa de los Santos, localizada en el centro de Santander, presenta escasa cobertura vegetal, problemas de escasez de agua y de contaminación de las fuentes existentes [9]. De acuerdo a lo anterior, las muestras de suelo para la evaluación de los hidrogeles como reservorios de agua para el sector agrícola fueron extraídas de dicho lugar.

*3.2.2.1 Identificación del tiempo de desorción de agua de los hidrogeles.* Se estudió el tiempo de liberación de agua de los materiales cuyo porcentaje de hinchamiento fue máximo y mínimo, con una Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207 mediante el registro de la pérdida de agua a temperatura constante de 30 °C en función del tiempo, con una purga de nitrógeno de 5 mL/min.

*3.2.2.2 Estudio de la variación del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.* Esperando monitorear la acción del hidrogel de una forma no tan ideal, se realizó un acondicionamiento de un suelo extraído del sector de la Mesa de los Santos con el polímero. Se llevó un registro a condiciones ambientales del contenido de humedad de 30 g de suelo sin hidrogel

(control) y de 30 g de suelo acondicionado con 3% p/p del hidrogel que más absorbió agua según lo reportado en el *Capítulo 2*, es decir, el material 1:0.05 (50%AC-50%AS). Para ello, inicialmente se secó el suelo a  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 10 horas con el fin de retirar la humedad presente en éste, siguiendo la norma ASTM D2216-10. Posteriormente se realizó un montaje electrónico empleando dos higrómetros-arduino calibrados previamente, cada uno sensando una muestra del suelo. Posteriormente, se adicionó a cada experimento 30 ml de agua destilada con el fin de que la cantidad de agua agregada a fuera la misma. No obstante, se retiró el agua sobrenadante que no fue absorbida por el suelo, para el caso del suelo control fueron 11.5 ml de agua y para el suelo con 3% de hidrogel, 6 ml de agua. Por lo cual el suelo control inició con una humedad del 60% y el suelo acondicionado con 80%. La prueba culminó cuando el contenido de humedad en el suelo fuera de alrededor de 1%.

*3.2.2.3 Análisis gravimétrico del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.* El cambio en la humedad del suelo por gravimetría se evaluó de acuerdo a la norma ASTM D2216-10, para la cual se dispuso de 3 recipientes, cada uno con 30 g de suelo. Uno de ellos fue el suelo control (sin hidrogel), el segundo era una mezcla suelo–hidrogel con 1% p/p de éste y el tercero con 3% p/p del polímero. El hidrogel fue el que presentó el mayor hinchamiento de agua. Las tres muestras anteriormente descritas fueron preparadas por triplicado, teniendo así 9 experimentos. A cada una de las 9 muestras se le agregaron 30 ml de agua y al cabo de 20 minutos se dejaron drenar, registrándose este peso como el inicial. Los recipientes fueron llevados a un horno a  $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  con el fin de simular la temperatura ambiental de zonas muy calurosas. Cada determinado tiempo los 9 recipientes fueron sacados del horno y se registró su peso, calculándose así, el contenido de humedad con la fórmula establecida en la norma:

$$\%H = \left[ \frac{M_{rsh} - M_{rss}}{M_{rsh}} \right] * 100\%$$

Donde  $M_{rsh}$  es el peso del recipiente con el suelo húmedo,  $M_{rss}$  es el peso del recipiente con el suelo ya seco.

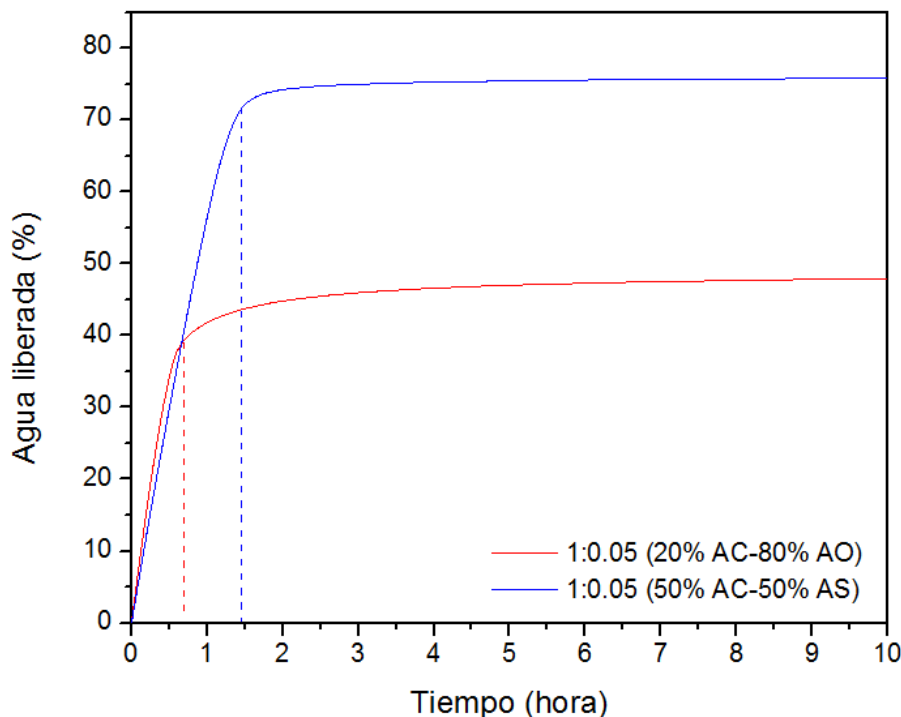
*3.2.2.4 Análisis de la variación del pH del suelo cuando éste es acondicionado con hidrogel.* Como el tipo de hidrogel empleado para acondicionar el suelo se sintetizó a partir de materias primas ácidas, se evaluó el pH del suelo antes y después de mezclarlo con el hidrogel con el fin de conocer el efecto del polímero sobre el pH del suelo. Se determinó entonces el pH de 70 g de suelo control y de 70 g de suelo con 3% p/p del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS). Análisis realizado por el Laboratorio de Suelos de la Universidad Industrial de Santander.

### **3.3 Resultados y discusión**

#### ***3.3.1 Identificación del tiempo de desorción de agua de los hidrogeles.***

Puede observarse a partir de la Figura 3.3 que el material que más se hinchó tuvo una mayor liberación de agua en comparación con el hidrogel que menos absorbió agua, como era esperado. Lo anterior, probablemente debido a que al tener una mayor capacidad de hinchamiento, el material 1:0.05 (50%AC-50%AS) tuvo mayor cantidad de agua para desorber. Así mismo, una mayor cantidad de agua absorbida en el interior de los hidrogeles está relacionada con una mayor retención de ésta, característica de gran relevancia teniendo en mente una potencial aplicación para estos materiales como reservorios de agua en la agricultura. De hecho, los dos materiales liberaron el agua absorbida antes de las dos horas, sin embargo, el material 1:0.05 (50%AC-50%AS) lo hizo en el doble de tiempo que el material 1:0.05 (20%AC-80%AO). Al poseer el mayor tiempo de retención de agua, este material configura dos propiedades muy importantes, por una parte captura grandes cantidades de agua y además la libera en tiempos más prolongados, regulando así la humedad del suelo afectada por los cambios climáticos, específicamente los calores intensos. Además, se estarían

disminuyendo las frecuencias de irrigación de las plantas y evitando que el agua se pierda por evaporación o drenaje [4].

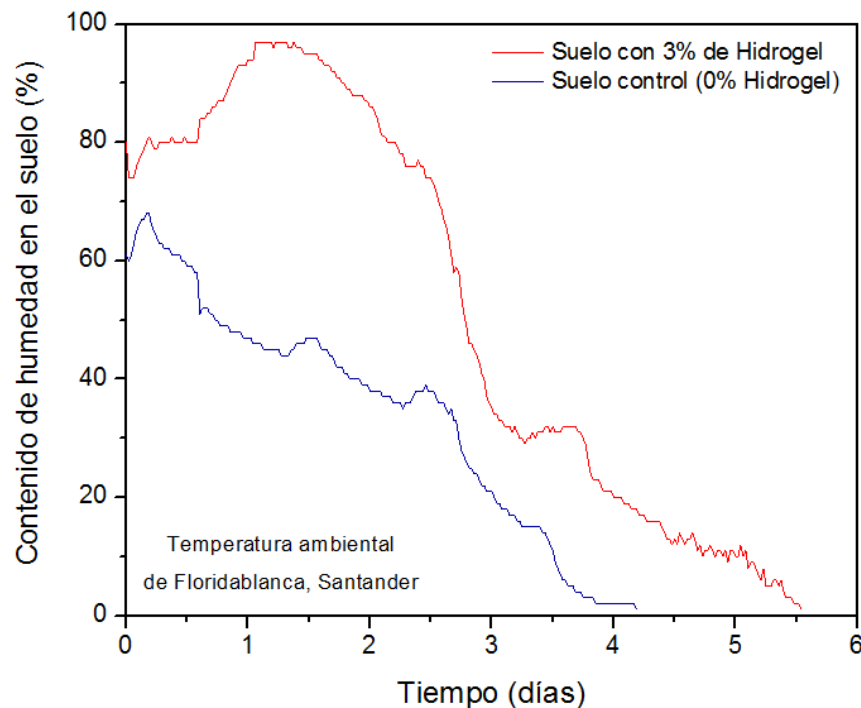


**Figura 3.3** Liberación de agua en el tiempo del hidrogel que más absorbió agua de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) y del hidrogel que menos absorbió agua de relación 1:0.05 (20%AC-80%AO)

Se debe tener en cuenta además que las dos curvas de liberación de agua presentadas en la Figura 3.3 podrían variar en condiciones reales cuando se acondicione el suelo con hidrogel, dependiendo de la cantidad de hidrogel aplicada y de las condiciones del suelo como como humedad y pH.

**3.3.2 Estudio de la variación del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.** Se empleó suelo extraído de la región de la Mesa de los Santos, cuya composición química fue de 50% de arenas, 24% de limos y 26% de arcillas, por lo cual se pudo categorizar como suelo franco arcillo

arenoso. Al presentar una textura gruesa con predominio de arena, poca cantidad de agua es absorbida por el suelo debido a la poca área superficial de las partículas de ésta que hacen que el suelo presente escasos poros y de gran tamaño, los cuales dejan drenar el agua con facilidad [6, 10]. Razón por la cual al acondicionar el suelo con el hidrogel se mejoraría su capacidad de retención de agua, lo que a su vez aumentaría la cantidad de agua disponible para el aprovechamiento de las plantas.



**Figura 3.4** Monitoreo del contenido de humedad del suelo control y del suelo con 3% del hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS)

Se llevó entonces un registro continuo del contenido de humedad del suelo control y del suelo con 3% del hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS). Se debe recalcar que a las dos muestras sólo se les agregó agua al comienzo de la prueba. Puede evidenciarse en la Figura 3.4 que el suelo con hidrogel logró un 20% más de humedad inicial en comparación con el suelo control. Este aumento en el contenido de humedad del suelo acondicionado se puede relacionar con el

contenido de agua absorbido por el hidrogel, de esta manera se está evitando que se pierda el agua al no ser absorbida por el suelo.

Después de aproximadamente medio día de prueba, se observó un aumento en la humedad del suelo con hidrogel, alcanzando valores de hasta casi 97%, lo cual podría deberse a la desorción de agua por parte del polímero combinado con una muy alta sensibilidad del equipo electrónico, sin embargo, la humedad ambiental y la temperatura también pudieron afectar el monitoreo. No obstante, en el suelo control no se reportó un aumento de humedad tan significativo como en el caso de la mezcla suelo-hidrogel. En el día 4, el suelo con hidrogel presentó una humedad del 17.39% mientras que la del suelo control fue de 1.32%, observándose claramente un aumento en la humedad del 16% cuando está presente el polímero.

Vundavalli *et al* [3] acondicionaron suelo con un hidrogel superabsorbente de poliacrilamida recubierto con plata, encontrando que a los 35 días la humedad del suelo tipo arcilla era de 9.8% y la del suelo con hidrogel de 21.40%. Es notable el mayor tiempo de retención que estos materiales tuvieron comparados a los sintetizados en este trabajo. Sin embargo, el suelo empleado (arcilla) favoreció la mayor retención de agua, además de que los hidrogeles sintetizados fueron de carácter superabsorbente y desarrollados de poliacrilamida y no de materias primas biodegradables. Por su parte, Demitri *et al* [4] reportaron que al emplear 1% p/p de hidrogeles superabsorbentes de celulosa como reservorios de agua en un estudio piloto de cultivo de tomate cherry, las plantas sobrevivieron 14 días más antes de marchitarse después de la única irrigación que se realizó comparado con las plantas de tomate sembradas en el suelo sin polímero. Por lo anterior, se evidencia que emplear los hidrogeles en el sector agrícola conlleva a obtener mejores porcentajes de humedad en el suelo.

Según la Figura 2.11, después de 5.5 días el suelo mezclado con hidrogel alcanzó un contenido de humedad cercano al 1%, valor alcanzado por el suelo

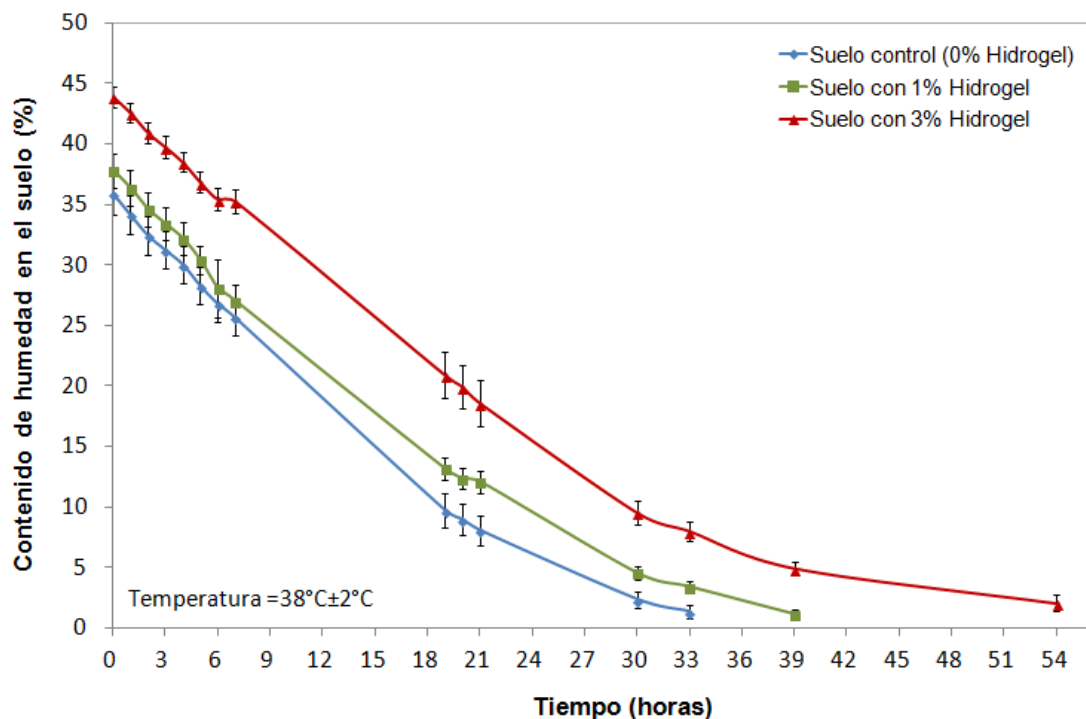
control en 4 días, con lo cual, al emplearse el hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS) como aditivo agrícola el tiempo entre irrigaciones va a ser mayor puesto que el material va a capturar el agua y a liberarla de manera controlada evitando que se pierda por evaporación o drenaje. Se recomienda por tanto, realizar un estudio de germinación de algún tipo de semilla, ya que al ser mayor la retención de humedad del suelo con hidrogel, éste tendría mayores reservas hídricas logrando una mayor germinación de éstas [11].

A pesar del ruido presente en la señal emitida por el higrómetro-arduino, la cual fluctuaba significativamente, especialmente ante los cambios de temperatura, pudo observarse la disminución en la humedad de las dos muestras del suelo, siendo siempre mayor el contenido de ésta en el suelo acondicionado con hidrogel.

**3.3.3 Análisis gravimétrico del contenido de humedad en el suelo con y sin acondicionamiento de hidrogel.** Intentando evitar las fluctuaciones y ruido presentados en la sección 3.3.2 con el higrómetro-arduino, se realizó un registro gravimétrico del contenido de humedad del suelo control y de suelo mezclado con 1% y 3% p/p del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS). A pesar de que este método requiere de tiempo y por ello puede llegar a no ser práctico para el uso diario en la agricultura, es el más exacto para determinar el contenido de humedad en el suelo, ya que es directo y las únicas variables que afectarían la medida son la precisión de la escala y la cantidad de tiempo disponible para el secado [6].

Puede observarse también en la Figura 3.5 que la mayor retención de agua la presentó el suelo con 3% p/p del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS), dado que demoró 11 horas más que el suelo control en alcanzar una humedad de 1%. El suelo con 1% p/p de hidrogel también mejoró la retención de éste, tardando 6 horas más en llegar a una humedad de 1%. Además, con este método gravimétrico no se observó el ruido presentado en la Figura 3.4 al registrar el

contenido de humedad de las muestras. Puede notarse igualmente que el tiempo en que el suelo control disminuyó su humedad hasta el 1% fue de 1 día y 9 horas, mientras que con la prueba con el higrómetro-arduino, ver *sección 3.3.2*, fue de 4 días. Para el suelo con 3% p/p de hidrogel la variación fue de 5.5 días con el higrómetro-arduino a 2 días y 6 horas. No obstante, debe tenerse presente que con el higrómetro-arduino se monitoreó la humedad a temperatura ambiente de Floridablanca, mientras que en esta prueba se llevó a cabo en un horno a  $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , intentando simular la temperatura ambiental de zonas calurosas.



**Figura 3.5** Registro gravimétrico de contenido de humedad del suelo control y del suelo con 1% y 3% del hidrogel de relación 1:0.05 (50%AC-50%AS)

Aunque evidentemente hay una disminución en el tiempo y contenido de humedad en el suelo entre un método y otro, con los dos se consiguió mejorar la retención de agua del suelo con la adición del hidrogel.

**3.3.4 Análisis de la variación del pH del suelo cuando éste es acondicionado con hidrogel.** Según lo reportado por el Laboratorio Químico de suelos de la UIS, el pH del suelo tomado de la Mesa de los Santos fue de 4.40, considerado como ácido. Esto conlleva a que sea más difícil para la planta asimilar los nutrientes puesto que el pH no es el idóneo y por tanto éstos no se van a encontrar solubles para que puedan ser tomados, afectando así el desarrollo de la planta [12].

Después de ser mezclado con 3% p/p del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS), el pH del suelo fue de 4.47, indicando que la presencia del material polimérico ayudó a elevar en algo el pH del suelo. Lo anterior puede estar relacionado con que a pesar de ser los precursores de los hidrogeles de carácter ácido, con el lavado se llevaron a pH neutro lo que a su vez sirvió para que no disminuyera el pH del suelo si no que por el contrario lo aumentarían aunque no de manera significativa.

### **3.4 Conclusiones**

Con la adición de 1%p/p y 3 %p/p del hidrogel 1:0.05 (50%AC-50%AS), el cual presentó una capacidad de hinchamiento de 545.05%, se logró un aumento en la retención de humedad de suelo extraído de la zona de la Mesa de los Santos que presentaba mayor porcentaje de arena. El monitoreo de la humedad se realizó por dos métodos diferentes, si bien no se encontraron los mismos resultados puesto que las condiciones experimentales variaban, la tendencia de éstos fue la misma direccionada hacia un mayor tiempo de retención de humedad con la adición de los polímeros absorbentes en el suelo. Además, se comprobó que aunque el suelo era de carácter ácido, los hidrogeles no aumentaron dicha condición, sino que por el contrario lo alcalinizaron un poco.

## Referencias

1. SANNINO, Alessandro; DEMITRI, Christian y MADAGHIELE, Marta. *Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications*. Materials. 2009. 2(2): p. 353-373.
2. AKHTER, J., et al. *Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea*. Plant, Soil and Environment. 2004: p. 463-469.
3. VUNDAVALLI, Ramesh, et al. *Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources*. Procedia Materials Science. 2015. 10: p. 548-554.
4. DEMITRI, Christian, et al. *Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture*. International Journal of Polymer Science. 2013. 2013: p. 1-6.
5. RAAFAT, Amany I.; EID, Mona y EL-ARNAOUTY, Magda B. *Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. 283: p. 71-76.
6. PITTS, Larry. *Monitoring Soil Moisture for Optimal Crop Growth*. [En línea]. Mayo 31, 2016. Disponible en: <https://observant.zendesk.com/hc/en-us/articles/208067926-Monitoring-Soil-Moisture-for-Optimal-Crop-Growth>.
7. LANZA, Gregorio, et al. *Educación ambiental para el trópico de Cochabamba*. [En línea]. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la cultura. Bolivia, 1999. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/009/ah645s/AH645S04.htm#TopOfPage>.
8. BAYAT, Hossein y EBRAHIM ZADEH, Golnaz. *Estimation of the soil water retention curve using penetration resistance curve models*. Computers and Electronics in Agriculture. 2017.
9. DÍAZ, Eliana Jimena, et al. *Evaluación hidrogeológica preliminar de las unidades geológicas de la mesa de los santos, Santander*. In *Boletín de Geología*. 2009.
10. FLYNN, Robert. *Soil and Water*. Environment. [http://aces.nmsu.edu/desertblooms/nmsugardening/docs/chap\\_1/chap1.b.pdf](http://aces.nmsu.edu/desertblooms/nmsugardening/docs/chap_1/chap1.b.pdf).
11. MONTESANO, Francesco F., et al. *Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Increases Water Retention Properties of Growing Media and Plant Growth*. Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015. 4: p. 451-458.
12. JARAMILLO JARAMILLO, Daniel F. *Introducción a la ciencia del suelo*, 2002: Universidad Nacional de Colombia. Medellín.

#### 4. CONCLUSIONES GENERALES

Se sintetizó exitosamente poliglicerol obtenido de la polimerización directa del glicerol, empleando un montaje de mayor capacidad al que se venía empleando en el Grupo de Investigación en Polímeros-UIS. Emplear una rampa de calentamiento y pentaeritritol (PTR) como modificador de cadena permitió obtener poligliceroles con índices de hidroxilo mayores comparados con los polímeros sintetizados a temperatura constante y sin PTR. Por medio de un análisis ANOVA se seleccionaron las condiciones de síntesis del polímero con mayores grupos hidroxilo, el cual fue la base para la síntesis de hidrogeles.

Mediante el entrecruzamiento del poliglicerol con agentes entrecruzantes biodegradables como el ácido cítrico, el ácido oleico y el sebácico, se obtuvieron hidrogeles que presentaron hinchamientos de hasta 545.05%. De acuerdo al estudio de las propiedades mecánicas de los materiales absorbentes se encontró que entre mayor sea su deformación, más agua va a poder albergar en su interior e hincharse más.

Adicionar un 3% p/p del hidrogel más absorbente al suelo aumentó la capacidad de retención de agua de éste, logrando que la pérdida de humedad se diera en un mayor tiempo. Corroborándose que a pesar de que el suelo era de carácter ácido y los hidrogeles provenían de materias primas ácidas, no hubo un aumento en la acidez del suelo con el acondicionamiento de los hidrogeles, si no que por el contrario se alcalinizó un poco.

## 5. RECOMENDACIONES

Este estudio abre una ventana de posibilidades para el empleo de estos hidrogeles como aditivos agrícolas. Por tanto, sería interesante llevar a cabo la polimerización del glicerol con pentaeritritol empleando otros catalizadores como el hidróxido de sodio, esperando no obtener la misma conversión que con el ácido sulfúrico, pero poder manipular un reactivo menos peligroso. En el caso de los hidrogeles, estudiar su comportamiento en la germinación de algún tipo de semilla, evaluando los beneficios en el crecimiento de las plantas es un tema que merece atención. También se recomienda un estudio de biodegradabilidad de los hidrogeles en el suelo a fin de conocer la variación de los nutrientes del mismo en presencia de los polímeros. Por último, conocer la variación del contenido de humedad en función de la presión permitiría conocer la cantidad de agua que estaría disponible para la planta y cuánta por el contrario no es aprovechable.

## BIBLIOGRAFÍA

- AHMED, Enas M. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications*. Journal of Advanced Research. 2013.
- AKHTER, J., et al. *Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea*. Plant Soil Environ. 2004. 50(10): p. 463-469.
- ALEXANDRATOS, Spiro D. y ZHU, Xiaoping. *Functionalization of Polymer-Supported Pentaerythritol as a General Synthesis for the Preparation of Ion-Binding Polymers*. Journal of Applied Polymer Science. 2012.
- ANASTAS, Paul T. y Warner, Jhon C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. 2000: Oxford University Press.
- ARDILA SUÁREZ, Carolina; ROJAS AVELLANEDA, Diana Alejandra y RAMIREZ CABALLERO, Gustavo Emilio. *Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis*. International Journal of Polymer Science. 2015. 2015: p. 1-8.
- ASHRAFUL, A. M., et al. *Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review*. Energy Conversion and Management. 2014. 80: p. 202-228.
- AYOUB, Muhammad y ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. 16(5): p. 2671-2686.
- BAYAT, Hossein y EBRAHIM ZADEH, Golnaz. *Estimation of the soil water retention curve using penetration resistance curve models*. Computers and Electronics in Agriculture. 2017.
- BEHR, Arno, et al. *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol*. Green Chem. 2008. 10(1): p. 13-30.
- BRAVO SANABRIA, César Augusto y SOLANO DELGADO, Leidy Carolina. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.

- CASTELLANOS HERNÁNDEZ, Paola Andrea y GÓMEZ LEÓN, Lilibet. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- CHUNG, Yong-Chan; CHO, Tae Keun y CHUN, Byoung Chul. *Flexible cross-linking by both pentaerythritol and polyethyleneglycol spacer and its impact on the mechanical properties and the shape memory effects of polyurethane*. Journal of Applied Polymer Science. 2009. 112(5): p. 2800-2808.
- CUI, Hong Wei, et al. *Poly Acrylic Acid Superabsorbent Hydrogel for Hygiene Materials*. Advanced Materials Research. 2014. 1002: p. 7-10.
- DEMITRI, Christian, et al. *Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture*. International Journal of Polymer Science. 2013. 2013: p. 1-6.
- DÍAZ, Eliana Jimena, et al. *Evaluación hidrogeológica preliminar de las unidades geológicas de la mesa de los santos, Santander*. In *Boletín de Geología*. 2009.
- DÍAZ SUÁREZ, Silvia Alejandra y HERRERA LIÉVANO, Yenny Katherine. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol entrecruzados con ácido sebácico*. 2017. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- FLORY, Paul. *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
- FLYNN, Robert. *Soil and Water. Environment*. [http://aces.nmsu.edu/desertblooms/nmsugardening/docs/chap\\_1/chap1.b.pdf](http://aces.nmsu.edu/desertblooms/nmsugardening/docs/chap_1/chap1.b.pdf).
- FRANKLIN, D. S. y GUHANATHAN, S. *Synthesis and characterization of citric acid-based pH-sensitive biopolymeric hydrogels*. Polymer Bulletin. 2013. 71(1): p. 93-110.
- FREY, Holger y HAAG, Rainer. *Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material*. Rev Mole Biotech. 2002. 90: p. 257-267.
- GANJI, Fariba.; VASHEGHANI-FARAHANI, Samira. y VASHEGHANI-FARAHANI, Ebrahim. *Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review*. Iranian Polymer Journal. 2010. 19(5): p. 375-398.
- GONZÁLEZ TÉLLEZ, Carlos Steven y ZEA BALLESTEROS, Daira Tatiana. *Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.

- HALPERN, Jeffrey. M., *et al.* *A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol.* J Biomed Mater Res A. 2013.
- HAMIDI, Mehrdad; AZADI, Amri y RAFIEI, Pedram. *Hydrogel nanoparticles in drug delivery.* Adv Drug Deliv Rev. 2008. 60(15): p. 1638-49.
- INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). *Condiciones hidroclimáticas actuales y predicción climática para los próximos meses.* Noviembre 09 de 2015.
- JARAMILLO JARAMILLO, Daniel F. *Introducción a la ciencia del suelo*, 2002: Universidad Nacional de Colombia. Medellín.
- KASHYAP, N.; KUMAR, Neeraj y RAVI KUMAR, M. N. V. *Hydrogels for Pharmaceutical and Biomedical Applications.* Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems. 2005. 22(2): p. 107-150.
- KATRIONIK Benjamin, *et al.* *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol* Green Chemistry. 2010. 12: p. 2079-2098.
- KIM, Jinku, *et al.* *Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethylene glycol) and sebacic acid as tissue engineering Scaffolds.* Biomacromolecules. 2008. 9: p. 149-157.
- KOETTING, Michael C., *et al.* *Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications.* Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. 93: p. 1-49.
- KORRES, S., *et al.* *Swelling, compression and tribological behaviors of bentonite-modified polyacrylate-type hydrogels.* Journal of Applied Polymer Science. 2011. 119(2): p. 1122-1134.
- LANZA, Gregorio, *et al.* *Educación ambiental para el trópico de Cochabamba.* [En línea]. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la cultura. Bolivia, 1999. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/009/ah645s/AH645S04.htm#TopOfPage>.
- LUO, Xiang, *et al.* *The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation.* Polym. Chem. 2014. 5(4): p. 1305-1312.
- MAMIŃSKI, Mariusz L. , *et al.* *Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives.* BioResources. 2012: p. 1440-1451.

- MARTÍNEZ COLMENARES, Anyelo Alexander y URIBE SANTOS, Dora Lucía. *Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante*. 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- MENARD, Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction*, 1999, CRC Press LLC.
- MOHAMMADIFAR, Ehsan, *et al.* *Green Synthesis of Hyperbranched Polyglycerol at Room Temperature*. ACS Macro Letters. 2017. 6(1): p. 35-40.
- MONTESANO, Francesco F., *et al.* *Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Increases Water Retention Properties of Growing Media and Plant Growth*. Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015. 4: p. 451-458.
- NELSON, Donna J.; BRAMMER, Christopher y LI, Ruibo. *Substituent effects in acid-catalyzed hydration of alkenes, measured under consistent reaction conditions*. Tetrahedron Letters. 2009. 50(47): p. 6454-6456.
- NIEBERLE, Jörg. *Hyperbranched polyglycerols as building blocks for complex amphiphilic structures: synthesis, characterization and applications*. 2008. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- OUDSHOORN, Marion H. M., *et al.* *Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels*. Biomaterials. 2006. 27(32): p. 5471-9.
- PINZÓN, Nelson, *et al.* *Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles*. Revista Iberoamericana de polímeros. 2002. 3.
- PITTS, Larry. *Monitoring Soil Moisture for Optimal Crop Growth*. [En línea]. Mayo 31, 2016. Disponible en: <https://observant.zendesk.com/hc/en-us/articles/208067926-Monitoring-Soil-Moisture-for-Optimal-Crop-Growth>.
- QUISPE, César A. G.; CORONADO, Christian J. R. y CARVALHO Jr, João A. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. 27: p. 475-493.
- RAAFAT, Amany I.; EID, Mona y EL-ARNAOUTY, Magda B. *Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. 283: p. 71-76.
- REQUINIVA RODRÍGUEZ, Ana María y SIERRA CASTAÑEDA, Xiomara Stephanie. *Efecto de la adición de pentaeritritol durante la polimerización del*

- glicerol sobre la morfología final del polímero*. 2015. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- RUDZINSKI, Walter E., *et al.* *Hydrogels as controlled release devices in agriculture*. *Designed Monomers & Polymers*. 2002. 5(1): p. 39-65.
- SALEHPOUR, Somaieh. *Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol*. 2012. University of Ottawa.
- SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. 212(12): p. 1284-1293.
- SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. y DUBÉ, Marc A. *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2012. 114(1): p. 92-99.
- SANNINO, Alessandro; DEMITRI, Christian y MADAGHIELE, Marta. *Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications*. *Materials*. 2009. 2(2): p. 353-373.
- SAXENA, Amulaya K. *Synthetic biodegradable hydrogel (Pleura Seal) sealant for sealing of lung tissue after thoracoscopic resection*. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*. 2008.
- STEINHILBER, Dirk, *et al.* *Hyperbranched polyglycerols on the nanometer and micrometer scale*. *Biomaterials*. 2011. 32(5): p. 1311-6.
- STEINHILBER, Dirk, *et al.* *Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules*. *J Control Release*. 2013. 169(3): p. 289-95.
- SUNDER, Alexander, *et al.* *Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization*. *Macromolecules*. 1999,. 32: p. 4240-4246.
- SZELĄG, Halina, *et al.* *Emulsifiers from renewable materials: an eco-friendly synthesis and properties*. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2013. 15.
- TEODORESCU, Mircea, *et al.* *Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers*. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 2009: p. 6527–6534.

- TOKAR, R., *et al.* *Cationic polymerization of Glycidol: Coexistence of the Activated Monomer and Active Chain End Mechanism.* *Macromolecules.* 1994: p. 320-322.
- TORRES JÍMENEZ, Carlos Mario y SILVA SUPELANO, Sandra Lorena. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol.* 2014. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- VALERO, Manuel F., *et al.* *Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane from Pentaerythritol-Modified Castor Oil and Polystyrene: Structure-Property Relationships.* *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2009. 86(4): p. 383-392.
- VUNDAVALLI, Ramesh, *et al.* *Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources.* *Procedia Materials Science.* 2015. 10: p. 548-554.
- WARWEL, Siegfried, *et al.* *Polymers and surfactants on the basis of renewable resources.* *Chemosphere.* 2001: p. 39-48..
- WILMS, Daniel; STIRIBA, Salah-Eddine y FREY, Holger. *Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible polyether polyols to multipurpose applications.* 2009. 43(1): p. 129-141.
- WILMS, Daniel, *et al.* *Hyperbranched PEG by random copolymerization of ethylene oxide and glycidol.* *Macromol Rapid Commun.* 2010. 31(20): p. 1811-5.
- WILMS, Daniel, *et al.* *Hyperbranched Polyglycerols with Elevated molecular weights: A Facile two - step synthesis Protocol based on polyglycerol macroinitiators.* *Macromolecules.* 2009. 42(9): p. 3230-3236.
- YANG, Fangxia; HANNA, Milford A. y SUN, Runcang. *Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production.* *Biotechnol Biofuels.* 2012. 5: p. 13.
- YANG, Xiaogang y LIU, Lijian. *Synthesis and characterization of novel polyglycerol hydrogels containing L-lactic acid groups as pendant acidic substituents: pH-Responsive polyglycerol-based hydrogels.* *Journal of Applied Polymer Science.* 2009. 112(6): p. 3209-3216.

## ANEXOS

### Anexo A. Promedio y desviación de las absorciones de agua

**Tabla A.1** Porcentajes de absorción de los hidrogeles entrecruzados con ácido cítrico y ácido sebácico

Tiempo	1:0.05 (90%AC-10%AS)		1:0.05 (50%AC-50%AS)		1:0.05 (20%AC-80%AS)		1:0.1 (90%AC-10%AS)		1:0.1 (50%AC-50%AS)		1:0.1 (20%AC-80%AS)	
	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	251.62	45.13	251.70	35.41	193.42	46.72	256.88	16.74	138.15	18.42	272.66	18.45
10	323.93	36.78	332.59	55.38	267.19	48.71	280.29	26.57	175.90	39.47	334.40	42.60
15	345.58	40.11	429.59	27.47	321.59	30.54	297.50	41.63	188.92	40.81	345.30	42.34
20	360.16	55.18	449.82	6.69	342.67	32.86	301.78	44.08	198.58	33.00	362.12	32.08
25	366.09	52.73	500.13	17.81	359.57	28.91	310.78	47.37	206.86	35.56	375.27	34.01
30	368.41	52.37	524.23	22.10	376.11	34.17	317.65	46.88	212.55	30.53	387.57	28.56
35	387.64	30.17	538.48	21.03	381.39	38.22	319.78	44.61	215.18	30.73	392.05	30.37
40	395.34	21.30	545.05	25.93	381.39	38.22	323.03	42.79	215.18	30.73	392.05	30.37
45	403.03	12.44	545.05	25.93	381.39	38.22	323.03	42.79	215.18	30.73	392.05	30.37
50	403.03	12.44	545.05	25.93	381.39	38.22	323.03	42.79	215.18	30.73	392.05	30.37
55	403.03	12.44	545.05	25.93	381.39	38.22	323.03	42.79	215.18	30.73	392.05	30.37
60	403.03	12.44	545.05	25.93	381.39	38.22	323.03	42.79	215.18	30.73	392.05	30.37

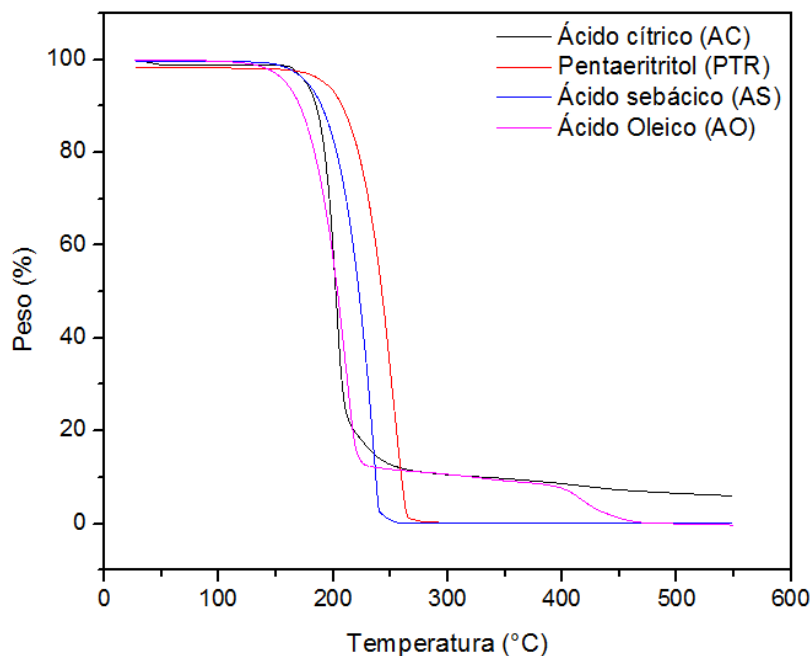
**Tabla A.2** Porcentajes de absorción de los hidrogeles entrecruzados con ácido cítrico y ácido oleico

Tiempo	1:0.05 (90%AC-10%AO)		1:0.05 (50%AC-50%AO)		1:0.05 (20%AC-80%AO)		1:0.1 (90%AC-10%AO)		1:0.1 (50%AC-50%AO)		1:0.1 (20%AC-80%AO)	
	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	275.46	37.93	154.81	32.88	110.22	24.20	215.17	40.37	232.55	11.98	203.70	9.27
10	330.72	29.00	210.46	49.54	141.51	24.95	248.87	37.77	288.47	10.23	256.48	7.15
15	345.73	20.91	230.20	48.07	162.85	33.81	267.81	30.84	328.57	36.23	277.03	0.16
20	352.96	18.62	233.04	50.97	175.70	37.32	271.28	30.67	348.48	24.56	289.89	18.34
25	368.04	21.76	235.54	53.81	183.37	46.53	281.99	34.66	379.07	36.97	293.74	12.90
30	373.60	26.18	240.25	54.67	190.97	40.82	283.28	34.79	408.25	53.33	311.58	20.00
35	374.75	26.96	248.93	46.83	201.30	43.02	291.05	27.26	414.92	49.95	314.14	16.37
40	376.99	25.93	248.93	46.83	202.20	42.16	291.05	27.26	428.57	50.52	318.42	22.43
45	378.78	28.65	252.00	44.12	202.63	41.92	292.44	25.77	436.61	37.85	327.00	34.55
50	378.78	28.65	252.00	44.12	205.76	38.50	292.44	25.77	436.61	37.85	332.71	42.63
55	378.78	28.65	252.00	44.12	205.76	38.50	295.19	23.90	436.61	37.85	332.71	42.63
60	378.78	28.65	252.00	44.12	205.76	38.50	295.19	23.90	436.61	37.85	332.71	42.63

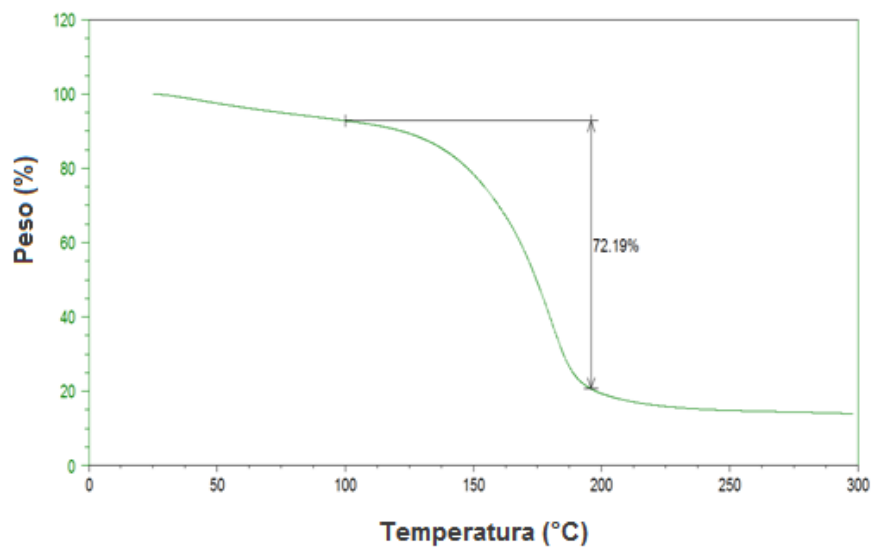
**Tabla A.3** Porcentajes de absorción de los hidrogeles entrecruzados con ácido cítrico

Tiempo	1:0.05 (100% AC)		1:0.05 (100% AC)	
	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	305.55	11.68	261.14	37.16
10	330.15	16.68	307.69	51.15
15	345.90	21.88	331.09	51.11
20	356.06	30.38	356.57	52.51
25	363.86	29.63	395.11	47.78
30	366.16	28.02	413.86	25.88
35	367.31	27.62	413.86	25.88
40	367.31	27.62	413.86	25.88
45	367.31	27.62	413.86	25.88
50	367.31	27.62	413.86	25.88
55	367.31	27.62	413.86	25.88
60	367.31	27.62	413.86	25.88

## Anexo B. Termogramas de las materias primas en la síntesis de los hidrogeles



**Figura B.1** Curva termogravimetrica de los precursores del ácido cítrico, oleico, sebácico y del pentaeritritol



**Figura B.2** Curva termogravimetrica del políglicerol base