

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL  
ENTRECRUZADOS CON ÁCIDO SEBÁCICO**

**SILVIA ALEJANDRA DÍAZ SUÁREZ  
YENNY KATHERINNE HERRERA LIEVANO**

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL  
ENTRECRUZADOS CON ÁCIDO SEBÁCICO**

**SILVIA ALEJANDRA DIAZ SUAREZ  
YENNY KATHERINNE HERRERA LIEVANO**

**Trabajo de grado para optar por el título de ingeniera química**

**Director:**

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO  
PhD en ingeniería y Ciencia de Materiales**

**Codirector:**

**LEIDY CAROLINA SOLANO DELGADO  
Ingeniera Química**

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

**2018**

## DEDICATORIA

*Primeramente, a Dios por permitirme culminar esta meta.*

*A mis padres Tomás Ricardo y Omaira Suárez por haberme conducido por el camino del conocimiento, por formarme como una persona íntegra en todos los aspectos de la vida.*

*A mi tía Gloria y clemen por escucharme y aconsejarme en todo este trayecto de la tesis.*

*A mi abuelita Flor por brindarme todo su cariño y apoyo durante esta etapa de mi vida.*

*A mis hermanos Diego y Edward por ser ejemplo que con esfuerzo y dedicación se pueden lograr excelente grandes metas.*

*A mis amigos: La Chikij, Silvito, Nokitas, Cata, Vale, Fei(Cristian), Mau, Malva, Erika, Monii, más que amigos son la familia que uno elige. Gracias por estar ahí incondicionales, apoyándome a pesar de cada obstáculo que se me atravesara, convirtiéndolos en anécdotas de muchas risas que nunca olvidaré.*

**Silvia Alejandra Díaz Suárez**

## DEDICATORIA

*A Dios por permitirme cumplir este logro en mi vida, por guiarme en cada paso que di para llegar a este momento y nunca dejarme desfallecer ante las adversidades.*

*A mis padres Antonio Herrera y Aminta Lievano por sus enseñanzas, su paciencia, su amor, por apoyarme incondicionalmente en todos los momentos de mi vida y enseñarme que la educación es la mejor herencia que se puede recibir.*

*A mi tía Miriam Lievano por estar conmigo en los momentos difíciles de la vida, por cuidarme y quererme como una hija.*

*A mi abuelita Delfina Barco por ayudar a mi madre en mi crianza, por cuidarme y velar por mi bienestar. Aunque no podré celebrar este triunfo contigo sé que estas orgullosa de mi en el cielo.*

*A mi familia por estar pendiente de mi durante todo mi proceso de aprendizaje.*

*A mis amigos: Camila Pineda, Camila Ballesteros, Orlando Ochoa, Juan Cifuentes, Edwar Quintero, Kevin Calderón, Duwal Bautista, Daniel Grajales, Julian Rojas por haber hecho que mi paso por la universidad fuese increíble.*

**Yenny Katherinne Herrera Lievano**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por habernos formado con personas integras y profesionales.

Al Doctor Gustavo Ramírez por permitirnos pertenecer al grupo de investigación de polímeros, por la confianza y dedicación que nos brindó en todo el proceso.

A la Doctora Elena Stashenko por su colaboración en las pruebas realizadas en el laboratorio de cromatografía y espectrometría de masas CENIVAM.

Al laboratorio de microscopia SEM y en especial a Carlos Alberto Ríos Reyes, por permitirnos trabajar allí.

A la ingeniería Leidy Solano por el apoyo incondicional durante todo el proyecto. Muchas gracias.

A Don Guillermo por su paciencia y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Y a todas las personas que de una u otra forma aportaron en este proyecto para que pudiera concluir satisfactoriamente.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
1.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
1.1.1 Etapa de polimerización y esterificación .....	23
1.1.2 Etapa de lavado .....	25
1.2 CARACTERIZACIÓN DE HIDROGEL OBTENIDO .....	26
1.2.1 Espectroscopia Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	26
1.2.2 Pruebas de capacidad de absorción o hinchamiento.....	26
1.2.3 Estudio de la morfología de los hidrogeles sintetizados .....	27
1.2.4 Determinación de temperaturas de transición vítrea.....	27
1.2.5 Estudio de las temperaturas de descomposición.....	27
1.2.6 Análisis de las propiedades dinámico mecánicas .....	28
2. ANALISIS DE RESULTADOS.....	29
2.1 HIDROGEL OBTENIDO.....	29
2.2 ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL ....	30
2.2.1 Espectroscopia infrarroja (IR) .....	30
2.2.2 Pruebas de absorción .....	31
2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	34
2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	35
2.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA). .....	36
2.2.6 Análisis DMA.....	38
3. CONCLUSIONES .....	41
4. RECOMENDACIONES .....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS.....	48

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama de flujo del proceso .....	22
Figura 2. Montaje de polimerización y esterificación.....	23
Figura 3. Espectros IR de las muestras representativas (1:0.05), (1:0.1), (1:0.2) y a la influencia del ácido sebácico como agente entrecruzante .....	30
Figura 4. Pruebas de hinchamiento a temperatura ambiente del hidrogel (1:0.05), (1:0.1) y (1:0.2). .....	32
Figura 5. Micrografías del hidrogel a 100 aumentos de la relación molar 1:0.05.	35
Figura 6. Identificación de las temperaturas de transición vítrea (T <sub>g</sub> ) para las respectivas relaciones molares (1:0.2), (1:0.1) Y (1:0.05). .....	36
Figura 7. Termograma obtenidos por TGA de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1:0.05) y (1:0.2) de agente esterificante, SECAS .....	37
Figura 8. Termograma obtenidos por TGA de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1:0.05) y (1:0.2) de agente esterificante, HINCHADAS para analizar las respectivas perdidas de peso en función del tiempo. ....	38
Figura 9. Método Creep - Relajación para el hidrogel (1:0.05): .....	39
Figura 10. Método Creep - Relajación para el hidrogel (1:0.2): .....	40

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Condiciones de síntesis para las etapas de polimerización y esterificación .....	24
Tabla 2. Diseño de experimentos para la síntesis del hidrogel .....	25
Tabla 3. Características físicas del hidrogel a diferentes relaciones molares de entrecruzante. ....	30

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Cálculo de las relaciones molares propuestas del desarrollo experimental. ....	48
ANEXO B. Protocolo de lavado de muestras de hidrogel .....	50
ANEXO C. Resultados de las pruebas de hinchamiento cada cinco minutos.....	51

## ABREVIATURAS

<b>OH</b>	Grupo hidroxilo
<b>COOH</b>	Grupo carboxilo
<b>AS</b>	Ácido Sebácico
<b>PG</b>	Poliglicerol
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES DE POLIGLICEROL ENTRECruzADOS CON ÁCIDO SEBÁICO\*

**AUTORES:** SILVIA ALEJANDRA DÍAZ SUÁREZ  
YENNY KATHERINE HERRERA LIÉVANO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Hidrogel, poliglicerol, glicerol, ácido sebáico, polimerización, esterificación, agente entrecruzante.

### DESCRIPCIÓN:

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que absorben y retienen gran cantidad de agua sin disolverse. Poseen una gran importancia por su amplio campo de aplicaciones en la industria y la biotecnología. El presente trabajo se orienta en la síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de poliglicerol (PG), siendo esterificado mediante ácido sebáico a diferentes relaciones molares.

Se investigó la síntesis de hidrogeles con glicerol como monómero por medio de la polimerización por etapas, para ello se utilizó 4.8% p/p de ácido sulfúrico como catalizador a tres relaciones molares entre los grupos funcionales hidroxilos (OH) del poliglicerol y el grupo funcional carboxilo (COOH) del ácido sebáico: (1:0.2), (1:0.1) y (1:0.05) presentando un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. mediante pruebas de absorción donde el hidrogel de la relación molar (1: 0.05) absorbió el doble de su peso seco. Por medio de un análisis de espectroscopia infrarroja (IR) se identificó los grupos funcionales característicos. Mediante pruebas de absorción se analizó la influencia de la cantidad de agente entrecruzante en su capacidad de hinchamiento, con un análisis (TGA) se realizó un seguimiento periódico de la pérdida de masa del material con respecto al aumento de temperatura el cual se observó que tardó más tiempo en liberar el agua almacenada. Mediante la técnica (DSC) se determinó las temperaturas de transición vítreas. Para observar la estructura interna que forma la red entrecruzada se practicó Microscopia electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se realizó el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) donde se estudió las propiedades mecánicas del material.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Química Física. Director Químico de la Escuela de Ingeniería: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Leidy Solano Delgado

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYGLYCEROL HYDROGELS ENTRECROUZED WITH SEBACID ACID \*

**AUTHORS:** SILVIA ALEJANDRA DÍAZ SUÁREZ  
YENNY KATHERINE HERRERA LIÉVANO \*\*

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

### DESCRIPTION

Hydrogels are polymeric materials crosslinked in the form of a three-dimensional network of natural or synthetic origin, which absorb and retain a large amount of water without dissolving. They are very important because of their wide range of applications in industry and biotechnology. The present work is oriented in the synthesis and characterization of hydrogels from polyglycerol (PG), being esterified by sebacic acid at different molar ratios.

The synthesis of hydrogels with glycerol as a monomer was investigated by means of step polymerization, for which 4.8% w / w of sulfuric acid was used as a catalyst at three molar ratios between the hydroxyl functional groups (OH) of the polyglycerol and the functional group carboxyl (COOH) of sebacic acid: (1: 0.2), (1: 0.1) and (1: 0.05) presenting a crosslinking of the polymer chains. by absorption tests where the hydrogel of the molar ratio (1: 0.05) absorbed twice its dry weight. By means of an infrared spectroscopy (IR) analysis, the characteristic functional groups were identified. By absorption tests the influence of the amount of crosslinking agent on its swelling capacity was analyzed, with an analysis (TGA) was made periodically monitoring the loss of mass of the material with respect to the temperature increase which was observed that took more time to release the stored water. Using the technique (DSC), the glass transition temperatures were determined. To observe the internal structure that forms the cross-linked network, Scanning Electron Microscopy (SEM) was practiced. Finally, the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was carried out, where the mechanical properties of the material were studied.

---

\* Project of grade

\*\* Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Engineering Chemical Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Leidy Solano Delgado.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por mitigar los efectos del cambio climático no ha sido ajena al sector de hidrocarburos<sup>1</sup>. Es por ello que los biocombustibles son una importante alternativa mundial para reducir los niveles de contaminación, además de disminuir la emisión de gases de efecto invernadero<sup>2</sup>. Dentro de este grupo está el biodiesel, producto que al presentar una alta demanda genera una gran cantidad de glicerol con bajo valor comercial, por lo cual, se considera un desecho<sup>3</sup>. Una alternativa viable a esta problemática es el aprovechamiento del glicerol como materia prima con el fin de obtener materiales de alto valor agregado como el poliglicerol<sup>4</sup>.

El poliglicerol es un poliol altamente ramificado con un gran número de grupos hidroxilo<sup>5</sup>, donde su estructura y tamaño varían dependiendo del método de producción<sup>6</sup>. Industrialmente el poliglicerol se produce mediante la apertura del anillo del glicidol produciendo polímeros con alto peso molecular, pero generando efectos nocivos al ambiente debido al carácter tóxico de dicho monómero<sup>7</sup>, razón

---

<sup>1</sup> JUNPALMA Biodiesel palma aceitera combustible amigable medio ambiente [En línea]. Disponible en: <http://junpalmaperu.org/blog/biodiesel-palma-aceitera-combustible-amigable-medio-ambiente>

<sup>2</sup> FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA, «FedeBiocombustibles,» Petrobras y el Ministerio de Minas y Energía del Brasil, 2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>. [Último acceso: 24 JULIO 2017]

<sup>3</sup> ARGENTINA N., «Noticias sobre el Biodiesel y energías renovables,» Biodiesel Argentina, 12 Marzo 2010. [En línea]. Available: <https://biodiesel.com.ar/2435/glicerina-y-glicerol-investigan-nuevos-usos-para-transformar-subproductos-del-biodiesel..> [Último acceso: 24 JULIO 2017].

<sup>4</sup> WURM F., NIEBERLE J. y FREY H., «Synthesis and Characterization of Poly(glycerol glycerol) Block Copolymers,» American Chemical Society, Washington, DC, ETATS-UNIS (1968) , vol. 41, nº 6, pp. 1909-1911, 2008

<sup>5</sup> SANABRIA, L. Usos del aceite de palma y sus derivados oleoquímicos en la industria de los pavimentos. Palmas, 37(Especial Tomo II), 2016 pp. 163-172

<sup>6</sup> WAYNE D., «Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters» US006620904B2, 2013

<sup>7</sup> ROKICKI, G., RAKOCZY, P., PARZUCHOWSKI, P., & SOBIECKI, M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. Green Chem 2005, 7, 529-539

por la cual se ha estudiado la polimerización por etapas del glicerol en presencia de un catalizador ácido o básico<sup>8</sup>. Salehpour<sup>9</sup> produjo poliglicerol de alto peso molecular al emplear ácido sulfúrico como catalizador a una concentración de 4,8%p/p donde se obtuvieron conversiones de grupos OH hasta 7 veces mayor que con los catalizadores básicos o los óxidos. Al ser un material biocompatible, está aprobado para una gran variedad de aplicaciones médicas y biomédicas<sup>10</sup>, también se emplea como surfactante no iónico en la industria de alimentos, cosmética<sup>11</sup> y es una excelente opción como material base para la producción de hidrogeles<sup>12</sup>.

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que absorben y retienen gran cantidad de agua sin disolverse<sup>13</sup>. El estudio de hidrogeles ha cobrado importancia en el aprovechamiento de suelos, siendo utilizados en terrenos desérticos para mantener la humedad y en regiones montañosas, en las que las lluvias arrastran las sustancias necesarias para el desarrollo de cultivos, para la liberación controlada de sales orgánicas y abonos nitrogenados. Al distribuir el hidrogel en el suelo se logra, por un lado, aprovechar mejor el agua lluvia o de riego, al perderse menor cantidad por filtración y por otro lado se consigue disminuir la evaporación de la misma<sup>14</sup>. También se han empleado en aplicaciones como membranas, productos auxiliares para la industria del papel, ligantes de productos farmacéuticos, etc.<sup>15</sup>.

---

<sup>8</sup> WAYNE D., Op. Cit.

<sup>9</sup> SALEHPOUR, S. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol (Doctoral dissertation, University of Ottawa (Canada)). 2012

<sup>10</sup> PAGLIARO, M., & ROSSI, M. The Future of Glycerol (pp. 2-28): Royal Society of Chemistry. 2010

<sup>11</sup> MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC / Polyglycerol esters production and evaluation of different formulations as PVC plasticizer. Maestría thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2010

<sup>12</sup> SANABRIA, L. Op. Cit.

<sup>13</sup> ROJAS DE GASCUE B., RAMÍREZ M., AGUILERA R., PRIN J. L. y TORRES C., «Los hidrogeles poliméricos como potenciales,» Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 7, nº 3, pp. 199-210, 2006

<sup>14</sup> ROJAS DE GÁSCUE B., AGUILERA R., PRIN J. . L., CEQUEA H., CUMANA J., ROSALES E. y RAMÍREZ M., «Estudio de la germinación de semillas de tomate en suelos áridos,» Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 5, nº 1, pp. 17-27, 2004

<sup>15</sup> GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS, «GIP,» 2016 GIP , 2016. [En línea]. Available: <http://www.gipuis.com/index.php/produccion/proyectos>. [Último acceso: 25 Julio 2017]

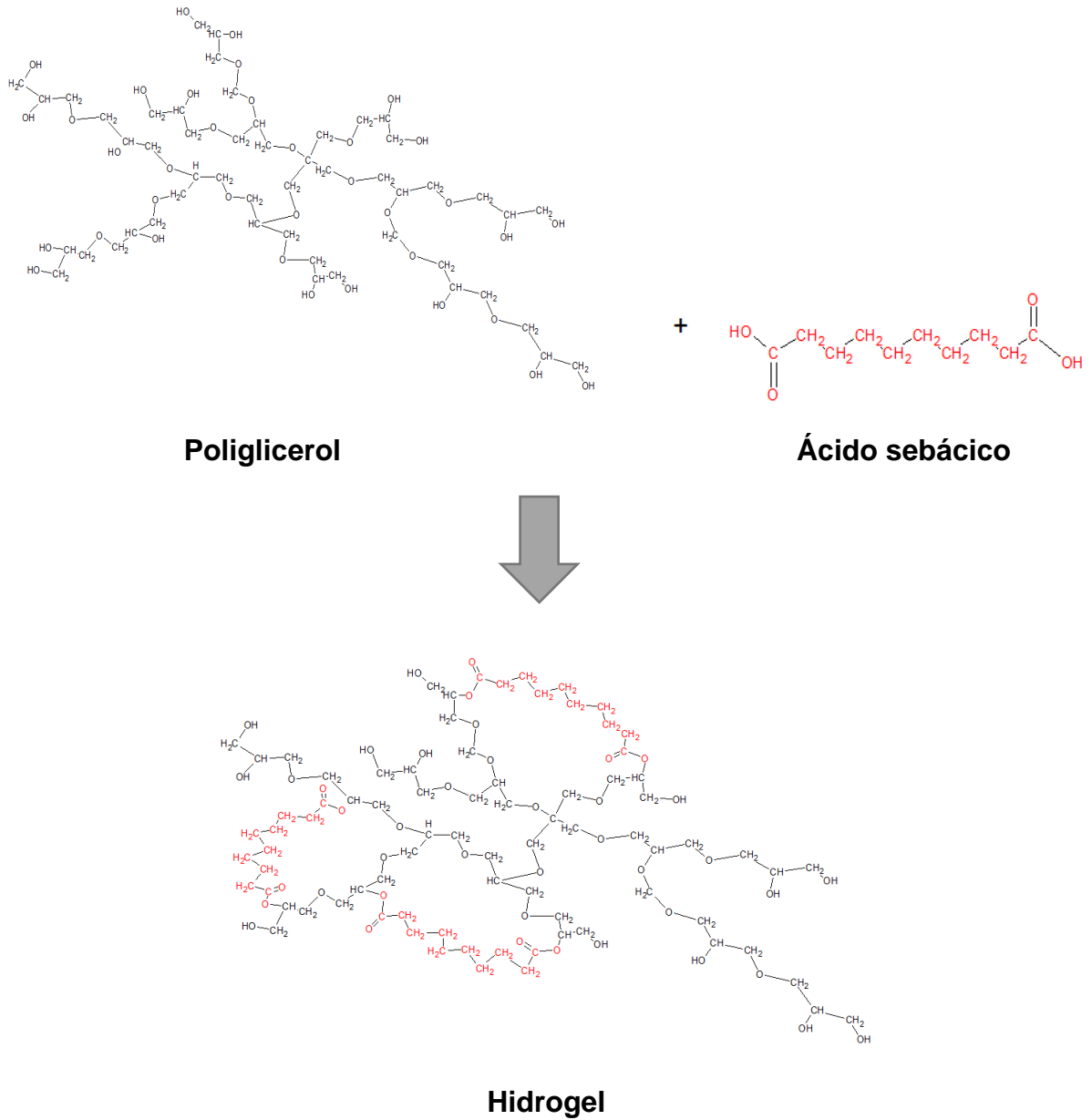
El proceso de obtención del hidrogel iniciando del poliglicerol como material base, ocurre a partir del entrecruzamiento de éste con el agente entrecruzante. En este proyecto de investigación la reacción de entrecruzamiento, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, es la esterificación que se da entre los grupos OH del poliglicerol y los grupos carboxilos del ácido sebácico, siendo este último el agente entrecruzante (figura 1). Es importante notar que el proceso de obtención del hidrogel determina la cantidad de agua que pueda albergar debido a los espacios generados entre las redes poliméricas flexibles que se formen. Donde su carácter hidrofílico se debe a los grupos funcionales hidroxilo en su estructura que permiten la formación de puentes de hidrogeno responsables de la capacidad del material para absorber agua<sup>16</sup>. El hidrogel deja de absorber cuando llega al equilibrio termodinámico entre las fuerzas que ejercen las cadenas poliméricas en oposición a la expansión y el fluido que trata de ingresar al hidrogel<sup>17</sup>.

---

<sup>16</sup> SOTO D. y OLIVA. H., «Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión,» Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 32, nº 2, pp. 154-175, 2012

<sup>17</sup> KATIME AMASHTA I., KATIME TRABANCA D. y KATIME TRABANCA O., Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares : síntesis, propiedades y aplicaciones, Bilbao: Euskal Unibertsitatea, Argitalpen Zerbitzua, 2004

**Figura 1. Entrecruzamiento del poliglicerol con el agente entrecruzante.**



Salehpour y Zuliani<sup>18</sup> obtuvieron hidrogel mediante la polimerización directa del glicerol con un porcentaje de hinchamiento de hasta 25% con respecto a su peso seco. Ellos demostraron que la capacidad de hinchamiento depende directamente

<sup>18</sup> PAGLIARO, M., & ROSSI, M. Op. Cit.

del grado de entrecruzamiento del material. Por su parte, el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la UIS ha estudiado la síntesis de hidrogeles a partir de poliglicerol con diferentes ácidos orgánicos como agentes entrecruzantes. En una de estas investigaciones se empleó el ácido cítrico como agente entrecruzante, obteniendo un material con una capacidad de absorción de hasta 430% después de 50 minutos<sup>19</sup>, también se sintetizaron hidrogeles con ácido oleico y sórbico que obtuvieron una absorción de 257%<sup>20</sup> y 162%<sup>21</sup>, respectivamente. El objetivo de la presente investigación consiste en sintetizar hidrogeles de poliglicerol entrecruzados con ácido sebácico, ácido dicarboxílico y metabolito natural intermediario de la oxidación de ácidos grasos<sup>22</sup>, con el fin de comparar la capacidad de absorción del hidrogel entrecruzado con ácido cítrico y ácido sebácico<sup>23</sup> y determinar si esta última mejora las propiedades dinámico-mecánicas del material.

Tal como reportaron Conejero-García *et al* en su trabajo<sup>24</sup>. Se ha empleado, además, el ácido sebácico en la síntesis de un hidrogel termo sensible a base de nano partículas de poli (éter-éster anhídrido) como sistema de administración de fármacos<sup>25</sup>.

---

<sup>19</sup> COLMENARES MARTINEZ Y D. URIBE SANTOS , Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante, Bucaramanga: Tesis pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físicoquímica, Escuela de ingeniería química, 2014

<sup>20</sup> GONZÁLEZ TÉLLEZ S. y ZEA BALLESTEROS D. T., Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico, Bucaramanga: Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías físicoquímicas, Escuela de ingeniería química, 2013

<sup>21</sup> SUÁREZ CETINA J. C. y MOYA CHICA B. M., Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol usando ácido sórbico como agente esterificante, Bucaramanga: Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías físicoquímicas, Escuela de ingeniería química, 2017

<sup>22</sup> KIM J., LEE K.-W., HEFFERAN T. E., CURRIER B. L., YASZEMSKI M. J. Y LICHUN L., «Synthesis and Evaluation of Novel Biodegradable Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Sebacic Acid as Tissue,» *Biomacromolecules*, vol. 9, pp. 149-157, 2008

<sup>23</sup> COLMENARES MARTINEZ Y D. URIBE SANTOS , Op. Cit.

<sup>24</sup> CONEJERO-GARCÍA, H. RIVERO GIMENO , Y. SÁEZ MORENO, G. VILARIÑO-FELTRER, I. ORTUÑO-LIZARÁN Y A. VALLÉS-LLUNCH, «Correlating synthesis parameters with physicochemical properties of poly(glycerol sebacate),» *European Polymer Journal*, vol. 87, n° 2017, pp. 406-419, 2016

<sup>25</sup> ZHANGA J., LIANGA Y., LI N., LI X., HU R., XINGA J., DENG L., HUD F., y DONG A., «Thermosensitive hydrogel based on poly(ether-ester anhydride) nanoparticle as drug delivery

Con el fin de identificar la influencia de la cantidad de agente entrecruzante sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del material, así como en su capacidad de hinchamiento, se va a variar la relación molar entre los grupos funcionales del poliglicerol y del agente entrecruzante. Las propiedades de los hidrogeles sintetizados en esta investigación se estudiarán mediante diferentes técnicas. Con un análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se identificarán los grupos funcionales característicos. Por medio de pruebas de absorción se analizará la influencia de la cantidad de agente entrecruzante en su capacidad de hinchamiento. Con un análisis termogravimétrico (TGA) se realizará un seguimiento periódico de la pérdida de masa del material con respecto al aumento de temperatura. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se conocerán las temperaturas de transición vítrea. Para observar la estructura interna que forma la red entrecruzada se utiliza Microscopia electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se realizará el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) donde se estudiarán las propiedades mecánicas del material.

El presente trabajo está estructurado de la siguiente forma: una descripción metodológica donde se evidencia el montaje utilizado durante la reacción de polimerización y esterificación, el protocolo de reacción y su respectiva caracterización. Finalmente se muestran los resultados, análisis, discusión y conclusiones de la presente investigación.

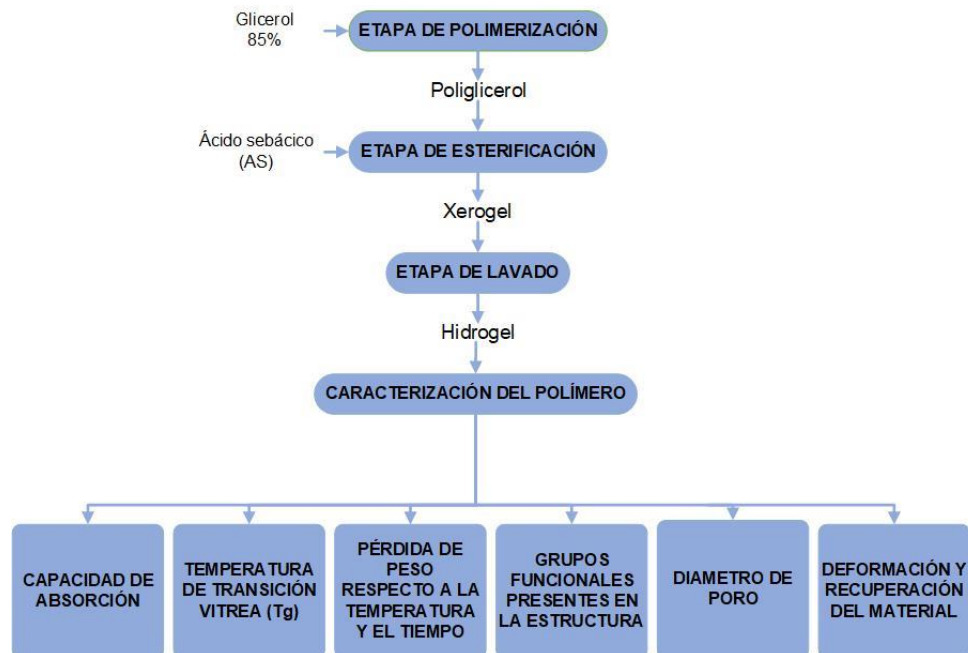
---

system: Preparation, characterization and biocompatibility,» Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 96, pp. 56-61, 2012

## 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se explica de forma general la metodología desarrollada durante la realización del presente proyecto. Presentando de una manera secuencial cada una de las etapas empleadas (figura 2).

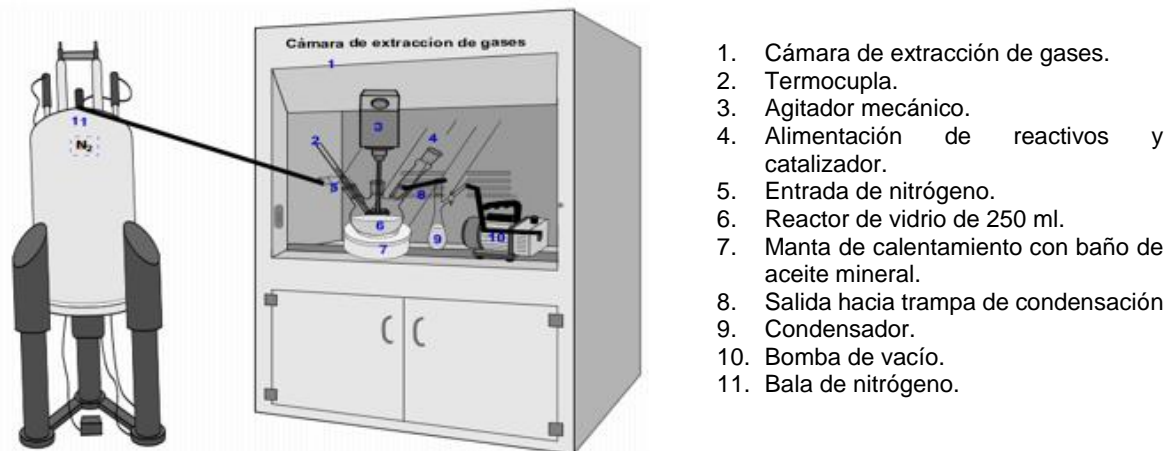
**Figura 2. Diagrama de flujo del proceso**



### 1.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la síntesis y obtención del hidrogel se empleó glicerol grado USP y ácido sulfúrico (85% de pureza de Merck) como catalizador. El agente entrecruzante empleado para la reacción de esterificación fue el ácido sebácico (Alfa Aesar 98% de pureza). El mismo montaje se utilizó para llevar a cabo la polimerización y la esterificación como se muestra en la figura 3.

**Figura 3. Montaje de polimerización y esterificación**



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

Se utilizó un reactor de vidrio con una tapa que poseía cuatro entradas distribuidas de la siguiente manera: una entrada de nitrógeno con el fin de mantener una atmosfera inerte, una segunda para la termocupla con la que se controlaba la temperatura de la reacción, una tercera para la adición de reactivos y del catalizador y la última para el condensador que está a su vez adaptado a una bomba de vacío ( $22 \text{ inHg} \sim 0,735 \text{ atm}$ ) con el fin de retirar el agua subproducto de la reacción de polimerización.

**1.1.1 Etapa de polimerización y esterificación** Se utilizó como catalizador 4,8% en peso de ácido sulfúrico, según lo reportado por Salehpour<sup>26</sup> para obtener un poliglicerol con altos pesos moleculares. Se manejó una agitación de 150 rpm empleando un agitador mecánico. La reacción de polimerización se llevó a cabo por medio de una rampa de calentamiento (figura 4). Se calentó el glicerol hasta una temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  momento en el cual se agregó el catalizador y se mantuvo constante la reacción durante 25 minutos, posteriormente se aumentó a  $145^{\circ}\text{C}$  donde permaneció constante 15 minutos y finalmente se llegó a  $160^{\circ}\text{C}$ , esta rampa se utiliza para tener una estructura tridimensional más rígida y reticulada ya que a

<sup>26</sup> SALEHPOUR, S. Op. Cit.

temperaturas bajas hay mayor reacción de los hidroxilos primarios y al aumentarla mejoramos la reacción de los hidroxilos secundarios. La reacción se mantuvo a 160°C aproximadamente 10 minutos momento en el que el material comenzó a tornarse viscoso, indicando un crecimiento de sus cadenas poliméricas. Es importante resaltar, que para realizar el posterior entrecruzamiento del poliglicerol, éste no debe alcanzar el punto de gel, instante en cual el material pasa de un estado líquido a un estado sólido<sup>27</sup>.

**Figura 4. Rampa de reacción de polimerización.**



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

ETAPA POLIMERIZACIÓN	VALOR
Cantidad de glicerol (ml)	100
Presión de vacío (in Hg)	22
Agitación (rpm)	150
Cantidad de catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%p/p)	4,8
<b>Rampa de calentamiento</b>	<b>130°C-145°C-160°C</b>
<b>Tiempo de reacción (min)</b>	<b>65</b>

<sup>27</sup> RAMIREZ, J. L. BENÍTEZ, L. ROJAS DE ASTUDILLO Y B. ROJAS DE GÁSCUE, «Materiales poliméricos de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET,» Revista Latinoamericana Metales Materiales, vol. 36, n° 2, pp. 108-130, 2016

<b>ETAPA ESTERIFICACIÓN</b>	<b>VALOR</b>
Presión de vacío (in Hg)	22
Agitación (rpm)	250
Temperatura (°C)	160
<b>Tiempo de reacción (min)</b>	30-40

Obtenido el poliglicerol, el siguiente paso fue adicionar el agente entrecruzante a la mezcla reaccionante. La red tridimensional se formó por las reacciones de esterificación entre el poliglicerol con el agente entrecruzante (AS). Para conocer la cantidad de ácido sebácico a agregar para formar el hidrogel según las relaciones molares indicadas en la Tabla 2, fue necesario conocer primero el índice de hidroxilo del poliglicerol basándose en la técnica **ASTM D427411**, obteniendo un valor de 837,69 mg KOH/g. **(Ver cálculos de las relaciones propuestas del desarrollo experimental ANEXO A).**

**Tabla 2. Diseño de experimentos para la síntesis del hidrogel**

<b>Relación molar (PG:AS)</b>	<b>#moles de ácido sebácico (AS)</b>	<b>#moles de poliglicerol (PG)</b>	<b>Ácido sebácico (g)</b>
1:0,2	0,2910	1,4551	29,394
1:0,1	0,1455	1,4551	14,694
1:0,05	0,0727	1,4551	7,348

**1.1.2 Etapa de lavado** Con el fin de neutralizar el carácter ácido del hidrogel ocasionado por el uso del ácido sulfúrico como catalizador y del ácido sebácico empleado en la etapa de esterificación, se realizó una secuencia de lavado con agua destilada hasta obtener un pH=5 aproximadamente **(Ver Protocolo de lavado ANEXO B).**

## 1.2 CARACTERIZACIÓN DE HIDROGEL OBTENIDO

Para la caracterización del hidrogel sintetizado se emplearon diversas técnicas fisicoquímicas y dinámico-mecánicas con el fin de conocer su comportamiento respecto a diferentes estímulos y lograr así tener una identificación completa de sus propiedades.

**1.2.1 Espectroscopia Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)** Por medio de espectroscopia de infrarrojo se logró identificar de manera cualitativa los grupos funcionales y la variación de su intensidad con respecto a las relaciones molares empleadas para dicha síntesis. Se empleó un espectrofotómetro FTIR TENSOR 27-BRUKER con una celda ATR que permite ver la transmitancia total atenuada de la muestra a estudiar.

**1.2.2 Pruebas de capacidad de absorción o hinchamiento** Con esta prueba se determinó el porcentaje de absorción para cada una de las relaciones molares seleccionadas para posteriormente compararlos con los resultados presentados en trabajos antecesores. Para ello, se seleccionaron muestras de cada hidrogel sintetizado, se registraron sus pesos secos, seguidamente se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente durante 5 minutos, se tomó su peso hinchado y se repitió el procedimiento hasta obtener una constante en el tiempo. **(Ver anexo C Pruebas de absorción cada 5 min)**

Con base en los resultados se calculó el porcentaje de hinchamiento empleando la siguiente fórmula:

$$\%H = \frac{Hinchada - Seca}{Seca} * 100 \quad (1)$$

Donde *Hinchada* es el peso de la muestra hinchada, y *Seca* el peso de la muestra seca.

**1.2.3 Estudio de la morfología de los hidrogeles sintetizados** La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica de análisis superficial, que consiste en dirigir un fino haz de electrones sobre una muestra con el fin de obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución (ref). En el caso de los hidrogeles, para proceder a dicha prueba la muestra debe ser liofilizada con el objetivo de mantener la estructura hinchada y tener así una mejor visualización de su porosidad.

**1.2.4 Determinación de temperaturas de transición vítrea.** La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se define como la temperatura a la cual las propiedades mecánicas de un polímero cambian radicalmente debido a los movimientos internos de las cadenas internas que lo componen<sup>28</sup>, es decir, pasan a una fase más flexible. Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se establecieron las temperaturas de transición vítrea presentes en cada muestra de hidrogel.

Por medio de un calorímetro diferencial de barrido Discovery TA Instruments de serie DSC 1-0237 se procedió a operar con las siguientes condiciones: se equilibró el equipo a una temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$ , seguidamente se inició un calentamiento hasta  $180^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , posteriormente un enfriamiento hasta  $-90^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de enfriamiento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y por último con un calentamiento hasta  $350^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  todo lo anterior a un flujo de  $50\text{ ml}/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ . Este ciclo se realizó con el fin de eliminar el historial térmico del material (compuestos volátiles).

**1.2.5 Estudio de las temperaturas de descomposición** Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron pruebas con el fin de conocer las propiedades térmicas del hidrogel midiendo la pérdida de masa cuando la muestra fue sometida a un rango de temperatura bajo una atmósfera controlada. Se utilizó

---

<sup>28</sup> IRUIN, J. J., & FERNANDEZ-BERRIDI, M. J. Fundamentos de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio: Taylor & Francis. 1996

un analizador termogravimétrico Discovery TA Instruments de serie TGA que trabaja en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1200°C. Se trabajó un método estándar empleando un rango de temperatura de 30°C a 550 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min para las muestras de hidrogel secas.

Se realizó una prueba en mismo equipo con el fin de conocer el tiempo de desorción de los hidrogeles; para ello, las muestras se sumergieron en agua destilada durante 50 minutos (tiempo de saturación determinado en las pruebas de absorción) manteniendo un flujo mínimo de nitrógeno de 5 ml/min, para que la pérdida de agua no se viera influenciada por arrastre de éste.

**1.2.6 Análisis de las propiedades dinámico mecánicas** Esta prueba se realizó con el fin de conocer las propiedades mecánicas de los hidrogeles mediante un análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando un equipo TA Instruments Q800. A los materiales se les aplicó una fuerza de compresión por 20 minutos y luego el estrés fue liberado para conocer la capacidad de recuperación del material ante dicha deformación. Los niveles fueron tomados en cuenta según el estudio de Korres *et al*<sup>29</sup>.

---

<sup>29</sup> KORRES, S., SOROCHYNSKA, L., GRISHCHUK, S., & KARGER-KOCSIS, J. Swelling, compression and tribological behaviors of bentonite-modified polyacrylate-type hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(2), 1122-1134. 2011

## 2. ANALISIS DE RESULTADOS

### 2.1 HIDROGEL OBTENIDO

De acuerdo a lo planteado se obtuvieron hidrogeles con diferentes características de acuerdo a la cantidad de agente entrecruzante agregado a la reacción. En la figura 5 se pueden observar muestras representativas de las tres relaciones molares empleadas.

**Figura 5. Hidrogel sintetizado a diferentes relaciones molares entrecruzante:**



**(a)**  
**Relación molar (1:0,2)**  
**80%PG:20%AS**



**(b)**  
**Relación molar (1:0,1)**  
**90%PG:10%AS**



**(c)**  
**Relación molar (1:0,05)**  
**95%PG:5%AS**

La tabla 3 muestra las relaciones molares de entrecruzante agregado a la síntesis del hidrogel y las características físicas observadas.

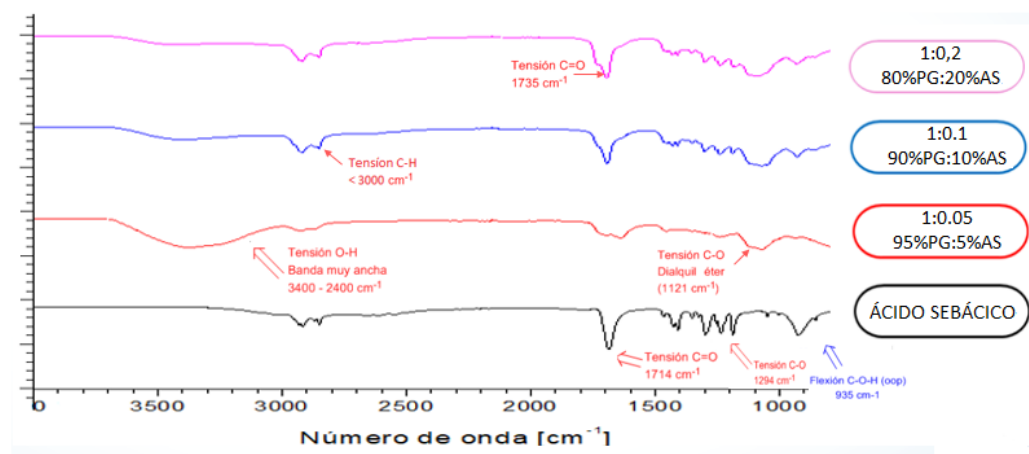
**Tabla 3. Características físicas del hidrogel a diferentes relaciones molares de entrecruzante.**

Relación molar de entrecruzante	Características físicas
1:0,05	La estructura es frágil, se quiebra con mayor facilidad respecto a los demás hidrogeles. Coloración café oscura.
1:0,1	La estructura es más compacta, se quiebra menos. Coloración negra debido a la mayor cantidad de entrecruzante.
1:0,2	La estructura es rígida, de fácil manejo, no se quiebra con facilidad. Coloración negra.

## 2.2 ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL

**2.2.1 Espectroscopia infrarroja (IR)** Se seleccionaron muestras representativas de los hidrogeles sintetizados para el análisis de espectroscopia infrarroja. En la Figura 6 se evidencian las bandas de absorción características de los grupos funcionales presentes en las muestras.

**Figura 6. Espectros IR de las muestras representativas (1:0,05), (1:0,1), (1:0,2) y a la influencia del ácido sebácico como agente entrecruzante**



La aparición de la banda del grupo hidroxilo (OH) en la región comprendida entre 3300 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con los grupos hidroxilo presentes en los hidrogeles. Se puede observar que las relaciones molares (1:0,1) y (1:0,2) que tienen mayor entrecruzamiento presentan una banda OH de poca intensidad comparada con la banda del hidrogel de relación molar (1:0,05), debido a que entre mayor sea la relación (PG:AS) la estructura tendrá menor cantidad de hidroxilos terminales del poliglicerol debido a que reaccionan en el entrecruzamiento y posiblemente el hidrogel absorba menor cantidad de agua<sup>30</sup>. Contrario a esto sucede con el hidrogel de menor relación molar (1:0,05), en el cual se evidencia una mayor intensidad en esta banda característica, a razón de tener menor grado de entrecruzamiento.

En el rango de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, aparece la banda representativa de los enlaces C-H (alquilo) propia de las cadenas hidrocarbonadas presentes en el material. En 1735  $\text{cm}^{-1}$  se observa un pico relacionado con la presencia del enlace C=O perteneciente al grupo funcional éster que se forma por la reacción de esterificación entre el poliglicerol y el agente entrecruzante (AS), el cual aumenta de intensidad al incrementar la relación molar del ácido sebácico, además, se observan los enlaces C=O presentes del ácido sebácico ya que este es un ácido dicarboxílico. Los grupos éter (C-O) que están presentes en los hidrogeles debido a la estructura poliéter del material base, el poliglicerol, se encuentran en 1120  $\text{cm}^{-1}$ .

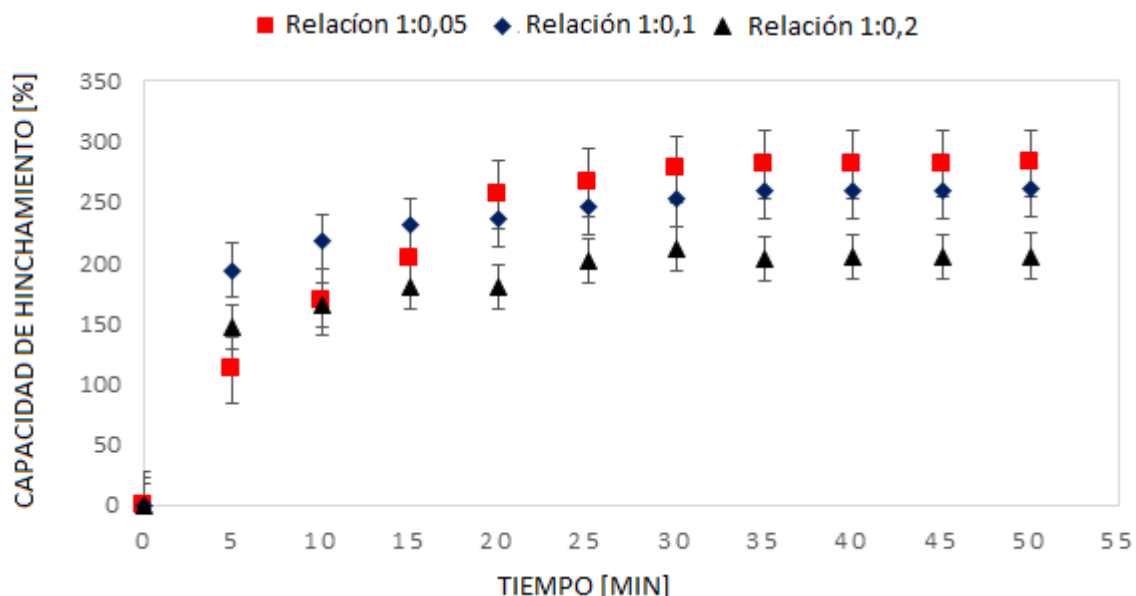
**2.2.2 Pruebas de absorción** La relación de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afecta el hinchamiento de los hidrogeles, ya que, a mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel, por tanto, la estructura es más reticulada y compacta. Además, al haber mayor entrecruzamiento se dificulta la movilidad de las cadenas

---

<sup>30</sup> KIM J., LEE K.-W., HEFFERAN T. E., CURRIER B. L., YASZEMSKI M. J. Y LICHUN L., Op. Cit.

de polímero, disminuyendo así el hinchamiento<sup>31</sup>. **(Los resultados obtenidos tras hacer la prueba de absorción se encuentran en el ANEXO D).**

**Figura 7. Pruebas de hinchamiento a temperatura ambiente del hidrogel (1:0,05), (1:0,1) y (1:0,2).**

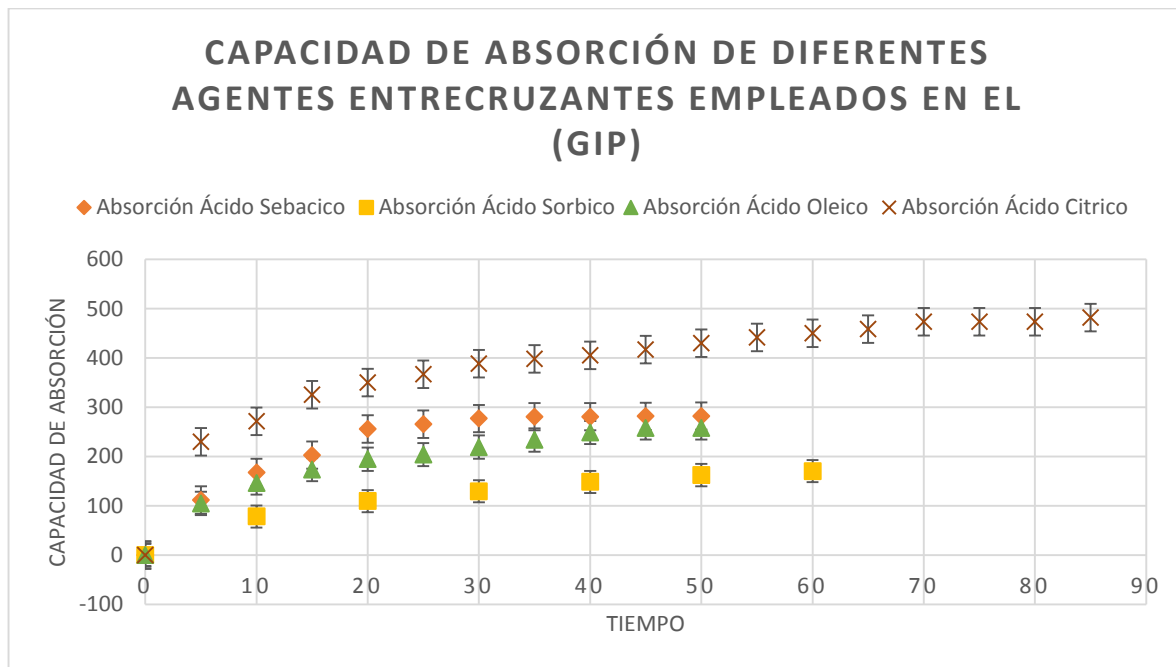


En la Figura 7 se observa que la relación molar que alcanzó una mayor capacidad de hinchamiento del solvente fue la relación molar (1:0,05) la cual obtuvo un 282% en relación con (1:0,1) y (1:0,2) las cuales absorbieron 256% y 200% de su peso en seco, respectivamente. Esto, debido a que el contenido de agua que el hidrogel puede albergar disminuye al incrementarse el porcentaje de entrecruzante, como consecuencia aumenta la fracción en volumen de polímero en el hidrogel<sup>32</sup>.

<sup>31</sup> SÁEZ V., HERNÁNDEZ E. Y SANZ ANGULO L., «Liberación controlada de fármacos,» Revista Iberoamericana de Polimeros, vol. 4, nº 1, pp. 21-91, 2003

<sup>32</sup> ARIAS PÉREZ J., A. MARIA ÁNGELES, FERNANDEZ MIRANDA E., ARIAS J. I. Y LORENTE L., «Hidrogeles,» de Propedéutica quirúrgica. Preoperatorio, Operatorio y Postoperatorio, Madrid, Tébar S.L, 2004, pp. 554-560

**Figura 8. Comparación de la capacidad de absorción utilizando diferentes agentes entrecruzantes.**



De acuerdo a la figura 8, el hidrogel sintetizado con ácido sebácico con relación molar (1:0,05) posee una mayor capacidad de absorción en comparación con los hidrogeles de ácido oleico y de ácido sórbico que reportan resultados de 257%<sup>33</sup> y 170%<sup>34</sup>, respectivamente. No obstante, presentan una menor absorción con relación a los hidrogeles entrecruzados con ácido cítrico (481%)<sup>35</sup>.

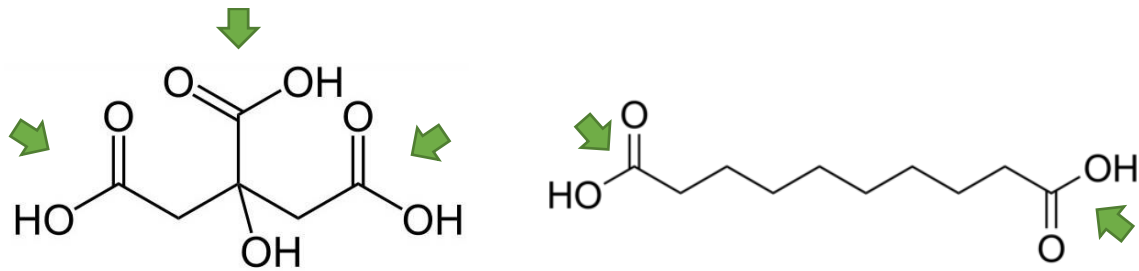
La funcionalidad del agente entrecruzante relaciona los grupos carboxilos disponibles para entrecruzarse con el poliglicerol y formar la red tridimensional que absorba mayor cantidad de agua (figura 9); con estos resultados podemos deducir que la menor capacidad de absorción e hinchamiento de la estructura sintetizada con ácido sebácico pueden deberse a la mayor funcionalidad del ácido cítrico (3).

<sup>33</sup> GONZÁLEZ TÉLLEZ S. y ZEA BALLESTEROS D. T., Op. Cit.

<sup>34</sup> SUÁREZ CETINA J. C. y MOYA CHICA B. M., Op. Cit.

<sup>35</sup> COLMENARES MARTINEZ Y D. URIBE SANTOS, Op. Cit.

**Figura 9. Funcionalidad del ácido cítrico y sebácico.**

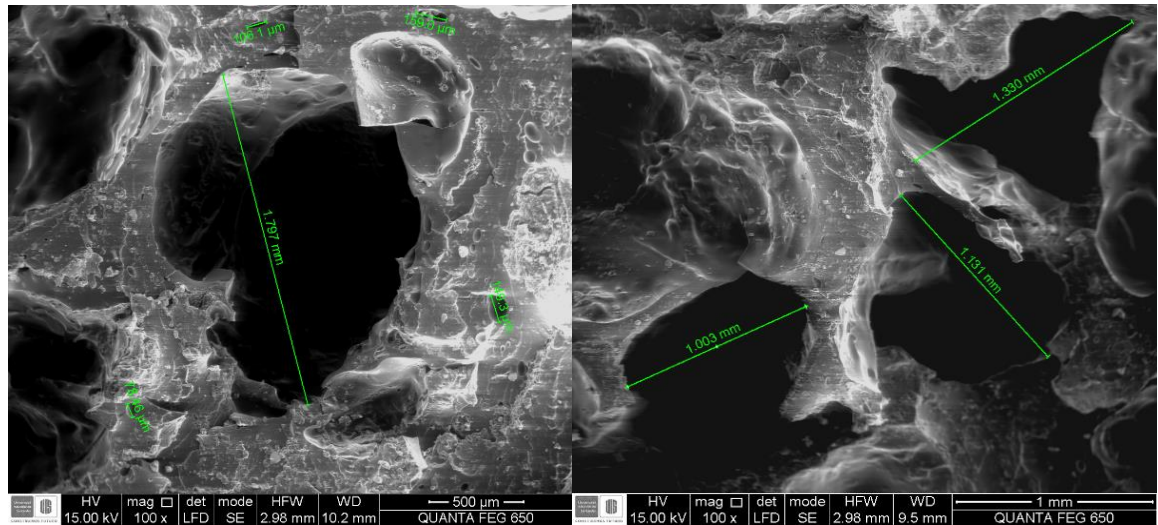


Por medio de esta prueba podemos concluir que, aunque el ácido sebácico presenta una capacidad de absorción superior a los entrecruzantes trabajados con anterioridad en el grupo de investigación es deficiente en relación al entrecruzante de ácido cítrico, por lo cual, sería conveniente realizar pruebas empleando los dos entrecruzantes en conjunto.

**2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)** Los hidrogeles se caracterizan por presentar una morfología de poro variada que depende del grado de entrecruzamiento y del medio en que se encuentran. Kim y Chu<sup>36</sup> encontraron que la variedad de tamaños de poro tiene un efecto relevante en la capacidad de absorción del material. De acuerdo a las pruebas de absorción realizadas, el material más absorbente fue el de relación molar 1:0,05, por lo cual, lo elegimos para observar su estructura interna y confirmar que se formo un hidrogel con una estructura tridimensional porosa capaz de absorber agua durante un periodo de tiempo.

<sup>36</sup> KIM, S.; CHU, C.; Pore Structure Analysis of swollen Dextran-Methacrylate Hydrogels by SEM and Mercury Intrusion Porosimetry. En John Wiley & Sons, Inc. J Biomed Mater Res (Appl Biomater), 2000, p. 258-266

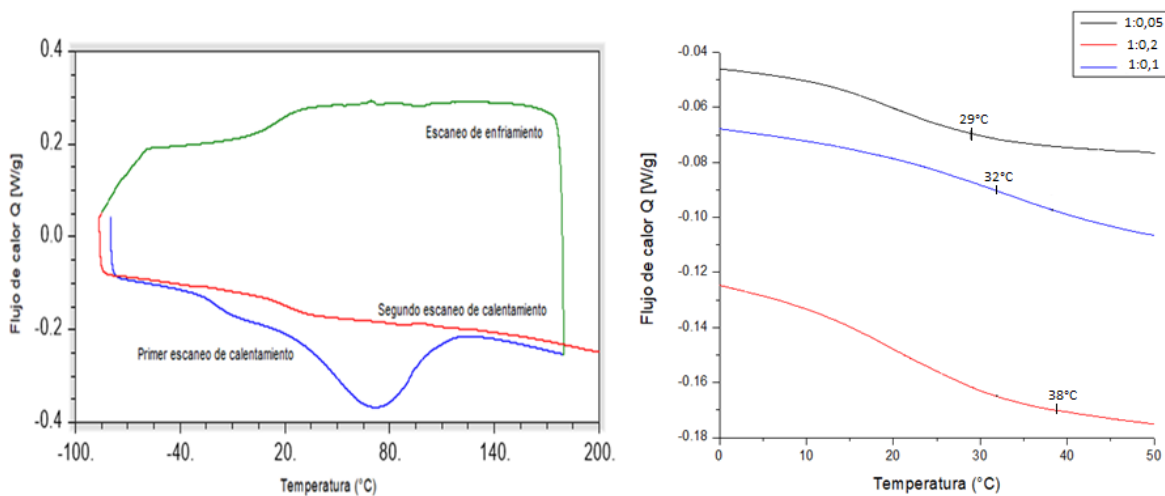
**Figura 10. Micrografías del hidrogel a 100 aumentos de la relación molar 1:0,05.**



En la Figura 10 se puede observar que el material presenta macroporos en su estructura cuyo tamaño oscila entre 548,9  $\mu$ m y 1,79 mm, confirmando así que la estructura sintetizada corresponde a un hidrogel con alta difusión de agua en el interior del material, lo que conduce a un alto grado de hinchamiento.

**2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)** En la figura 11 se pueden observar las temperaturas de transición vítrea de los hidrogeles sintetizados.

**Figura 11. Identificación de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) para las respectivas relaciones molares (1:0,2), (1:0,1) Y (1:0,05).**

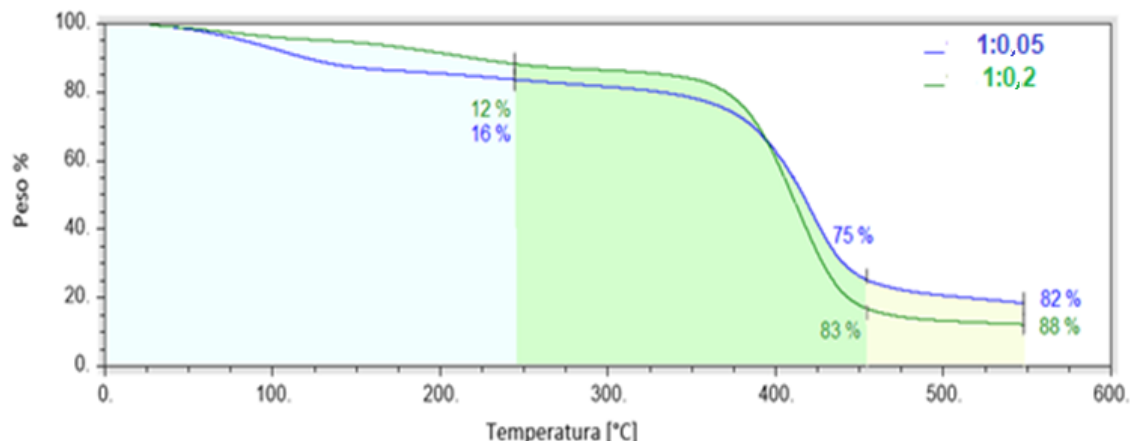


Se analizaron tres muestras de hidrogel representativas de cada relación molar (1:0,05), (1:0,1) y (1:0,2), las cuales presentaron una temperatura de transición vítrea de 29°C, 32°C, 38°C, respectivamente. Se puede observar que hay una relación directa entre el grado de entrecruzamiento del material y su  $T_g$ . Cuando aumenta la cantidad de agente entrecruzante, la reticulación entre las cadenas del polímero es más compacta dificultando la movilidad de sus segmentos, disminuyendo el volumen libre<sup>37</sup> e incrementando el valor de la  $T_g$ , viéndose también reflejado en la disminución de su capacidad de hinchamiento.

**2.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).** En esta prueba se realizó una comparación de los termogramas del material con mayor absorción (1:0,05) y el de menor absorción (1:0,2). En la figura 12 se observa la pérdida de peso en función de la temperatura, representada por los cambios de pendiente en las curvas del termograma originado por el Analizador Termogravimétrico.

<sup>37</sup> COREÑO-ALONSO J. Y . MÉNDEZ-BAUTISTA M. T., «Relación estructura-propiedades de polímeros,» Educación química, vol. 21, n° 4, pp. 291-299, 2010.

**Figura 12. Termograma obtenidos por TGA de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1:0,05) y (1:0,2) de agente esterificante.**



Se evidencian 3 secciones representativas: la primera que llega hasta una temperatura de 245°C, corresponde a la pérdida de peso del agua que absorbió cada material, la cual fue del 12% y 16% para la relación molar (1:0,2) y (1:0,05), respectivamente. En la segunda etapa comprendida entre 245°C hasta 445°C se evidencia un comportamiento semejante en las dos relaciones molares, presentando una pérdida de peso que se atribuye a la descomposición térmica de los materiales en un 83% y 75%, respectivamente. Por último, el material se descompone hasta los 445°C dándose la degradación total a partir de los 550°C<sup>38</sup>. Estos resultados permiten identificar que la temperatura máxima que soporta el hidrogel para la relación molar (1:0,2) y (1:0,05) sería de 368 °C y 398°C respectivamente, punto en el cual el hidrogel empieza a descomponerse<sup>39</sup>.

El comportamiento dado en el anterior termograma se asemeja al reportado por Suarez y Moya<sup>40</sup> [18] quienes sintetizaron hidrogeles con ácido sórbico, en donde

<sup>38</sup> SCHUBNELL M., RIESEN R., WIDMANN J., SCHAWÉ J., DARRIBERE C. y JORIMANN U., Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis Mettler Toledo, Zúrich: Mettler Toledo GmbH, Analytical, Sonnenbergstrasse 74, 2001

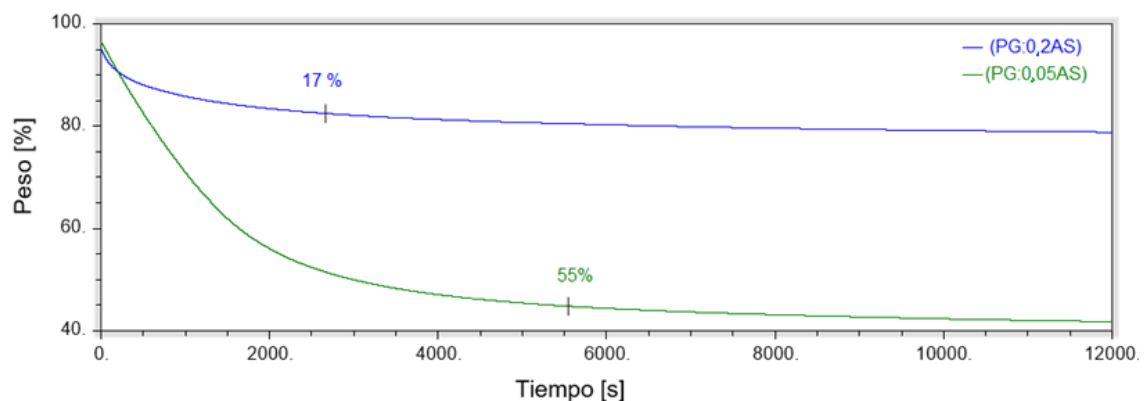
<sup>39</sup> MARTÍNEZ, M. T. Desarrollo y aplicaciones de hidrogeles para la administración y liberación modificada de fármacos. 2016

<sup>40</sup> SUÁREZ CETINA J. C. y MOYA CHICA B. M., Op. Cit.

se evidenció que la relación molar (1:0,07) tuvo mayor capacidad de albergar agua en su estructura en comparación a la relación (1:0,14), ya que en la primera etapa perdió casi un 60% de su peso debido al proceso de neutralización que se realizó previamente.

También, como se observa en la siguiente figura, se estudió la relación entre la cantidad de entrecruzante empleado en la esterificación de los hidrogeles y la desorción o pérdida de agua en función del tiempo a temperatura constante de 25°C.

**Figura 13. Termograma obtenidos por TGA de hidrogel de poliglicerol éster en relaciones molares (1:0,05) y (1:0,2) de agente esterificante, HINCHADAS para analizar las respectivas pérdidas de peso en función del tiempo.**



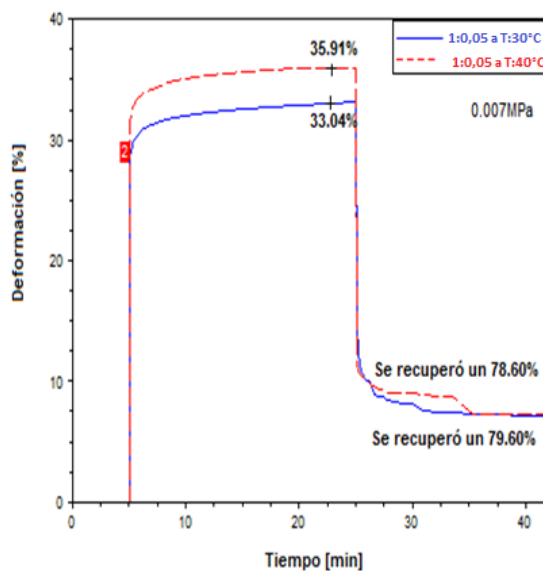
En la figura 13 se observa que el hidrogel con menor capacidad de absorción (1:0,2) pierde menos peso y con mayor rapidez que el hidrogel que más se hinchó (1:0,05). Este comportamiento se debe a que el material con relación molar (1:0,2) tiene menor cantidad de agua en su estructura y por ello la libera con mayor rapidez en comparación con el material (1:0,05).

**2.2.6 Análisis DMA** Mediante un análisis mecánico dinámico (DMA) y usando el método de *creep en sumersión*, se determinó la deformación y la recuperación ante

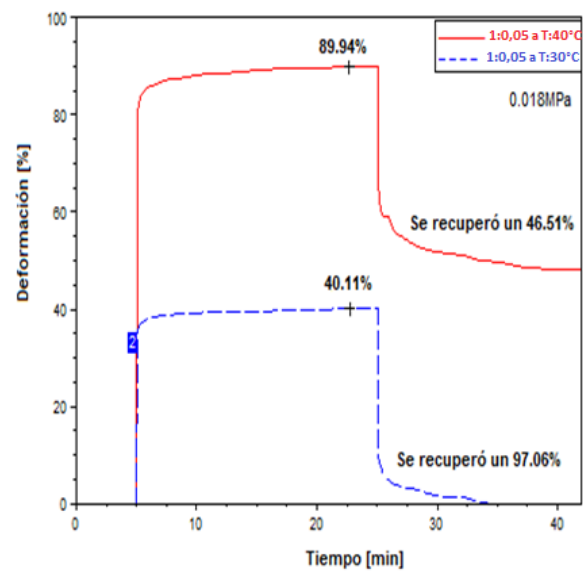
el esfuerzo aplicado de los hidrogeles luego de someterse a un hinchamiento en agua destilada durante 50 minutos. Primero, los materiales fueron deformados al someterse a un esfuerzo de compresión, donde las cadenas poliméricas tratan de alinearse con este, lo que causa un desplazamiento de éstas. Posteriormente, se llega a un punto en el que las cadenas se reordenan de tal forma que no se necesita ningún esfuerzo de compresión para mantener la deformación. Cuando la deformación alcanza su nivel máximo, la muestra se rompe o simplemente no se deforma más<sup>41</sup>.

**Figura 14. Método Creep - Relajación para el hidrogel (1:0,05):**

**a) Esfuerzo de  $\sigma$ : 0.007 MPa**



**b) Esfuerzo de  $\sigma$ : 0.018 MPa**



En la figura 14a se observa que el porcentaje de deformación del hidrogel fue de 33,04% a 30°C y aumentó a 35,91% a 40°C debido posiblemente a que a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (29°C), las macromoléculas se encuentran enredadas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo y cuando se supera la Tg, el material tiene la suficiente energía

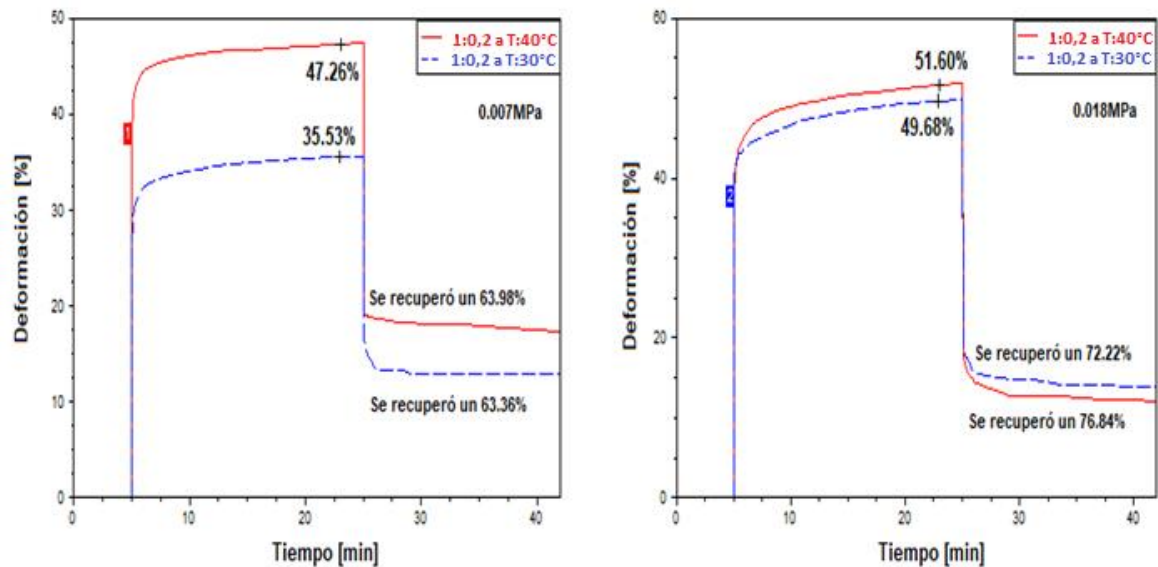
<sup>41</sup> MCCRUM N. y C. y. BUCKLEY B. C., «Principles of polymer engineering,» Viscoelasticity., vol. 2, pp. 117-159, 2011

térmica y volumen libre (debido a la dilatación que se produce al aumentar la temperatura) para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan desenredarse y rotar con facilidad, permitiendo que haya más deformación. Este comportamiento se presentó con mayor énfasis en la gráfica 14b en donde a 30°C el hidrogel tiene un porcentaje de deformación de 40,10% y a 40°C es de 89,96%. El aumento de la carga aplicada en conjunto con el aumento en la temperatura afectó significativamente el porcentaje recuperación del material pasando de 97,06% a 46,51% probablemente porque las cadenas poliméricas de la estructura se reorganizan de tal forma que no necesitan ningún esfuerzo para mantener la deformación.

**Figura 15. Método Creep - Relajación para el hidrogel (1:0,2):**

**a) Esfuerzo de  $\sigma$ : 0,007 MPa**

**b) Esfuerzo de  $\sigma$ : 0,018 MPa**



En las figuras 15a y 15b del hidrogel 1:0,2 se observa el mismo comportamiento que en las figuras 14a y 14b, al aumentar la temperatura aumenta la deformación del material. Además, este material se comporta de igual manera que el 1:0,05 con respecto al aumento en el estrés, ya que al mantener la temperatura constante y pasar de 0,007MPa a 0,018 MPa se incrementa la deformación en el material.

### 3. CONCLUSIONES

- Se sintetizó y caracterizó hidrogeles de poliglicerol entrecruzados con ácido sebácico con capacidad de absorción de 282%, presentando una temperatura de transición vítrea alrededor de los 29°C.
- El hidrogel con relación molar (1:0,05) obtuvo una temperatura de degradación de 398°C y un tiempo de desorción de 88 minutos aproximadamente que lo hace apto para aplicaciones en agricultura.
- Aunque el hidrogel presenta menor capacidad de absorción presenta menor deformación y mayor recuperación ante el esfuerzo aplicado en comparación a los entrecruzantes trabajados en el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP)

#### **4. RECOMENDACIONES**

- Para obtener mejores resultados en las pruebas de absorción y mejorar las propiedades dinámico-mecánicas de los polímeros, sería conveniente realizar la síntesis de los hidrogeles implementando el ácido cítrico con el ácido sebácico, para potenciar la capacidad de hinchamiento del material.
- Realizar pruebas de envejecimiento al material para conocer la degradabilidad del hidrogel.

## BIBLIOGRAFÍA

ARGENTINA N., «Noticias sobre el Biodiesel y energías renovables,» Biodiesel Argentina, 12 Marzo 2010. [En línea]. Available: <https://biodiesel.com.ar/2435/glicerina-y-glicerol-investigan-nuevos-usos-para-transformar-subproductos-del-biodiesel..> [Último acceso: 24 JULIO 2017].

ARIAS PÉREZ J., A. MARIA ÁNGELES, FERNANDEZ MIRANDA E., ARIAS J. I. Y LORENTE L., «Hidrogeles,» de Propedéutica quirúrgica. Preoperatorio, Operatorio y Postoperatorio, Madrid, Tébar S.L, 2004, pp. 554-560.

COLMENARES MARTINEZ Y D. URIBE SANTOS , Sintesis y caracterizacion de un hidrogel apartir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante, Bucaramanga: Tesis pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierias Fisicoquimica, Escuela de ingenieria química, 2014.

CONEJERO-GARCÍA, H. RIVERO GIMENO , Y. SÁEZ MORENO, G. VILARIÑO-FELTRER, I. ORTUÑO-LIZARÁN Y A. VALLÉS-LLUNCH, «Correlating synthesis parameters with physicochemical properties of poly(glycerol sebacate),» European Polimer journal, vol. 87, nº 2017, pp. 406-419, 2016.

COREÑO-ALONSO J. Y . MÉNDEZ-BAUTISTA M. T., «Relación estructura-propiedades de polímeros,» Educación química, vol. 21, nº 4, pp. 291-299, 2010.

FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA, «FedeBiocombustibles,» Petrobras y el Ministerio de Minas y Energía del Brasil, 2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>. [Último acceso: 24 JULIO 2017].

GONZÁLEZ TÉLLEZ S. y ZEA BALLESTEROS D. T., Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico, Bucaramanga: Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías físicoquímicas, Escuela de ingeniería química, 2013.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS, «GIP,» 2016 GIP , 2016. [En línea]. Available: <http://www.gipuis.com/index.php/produccion/proyectos>. [Último acceso: 25 Julio 2017].

IRUIN, J. J., & FERNANDEZ-BERRIDI, M. J. Fundamentos de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio: Taylor & Francis. 1996

JUNPALMA Biodiesel palma aceitera combustible amigable medio ambiente [En línea]. Disponible en: <http://junpalmaperu.org/blog/biodiesel-palma-aceitera-combustible-amigable-medio-ambiente>.

KATIME AMASHTA I., KATIME TRABANCA D. y KATIME TRABANCA O., Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares : síntesis, propiedades y aplicaciones, Bilbao: Euskal Unibertsitatea, Argitaipen Zerbitzua, 2004.

KIM J., LEE K.-W., HEFFERAN T. E., CURRIER B. L., YASZEMSKI M. J. Y LICHUN L., «Synthesis and Evaluation of Novel Biodegradable Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Sebacic Acid as Tissue,» Biomacromolecules, vol. 9, pp. 149-157, 2008.

KIM, S.; CHU, C.; Pore Structure Analysis of swollen Dextran-Methacrylate Hydrogels by SEM and Mercury Intrusion Porosimetry. En John Wiley & Sons, Inc. J Biomed Mater Res (Appl Biomater), 2000, p. 258-266.

KORRES, S., SOROCHYNSKA, L., GRISHCHUK, S., & KARGER-KOCSIS, J. Swelling, compression and tribological behaviors of bentonite-modified polyacrylate-type hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(2), 1122-1134. 2011

MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC / Polyglycerol esters production and evaluation of different formulations as PVC plasticizer. Maestría thesis, Universidad Nacional de Colombia. 2010

MARTÍNEZ, M. T. Desarrollo y aplicaciones de hidrogeles para la administración y liberación modificada de fármacos. 2016

MCCRUM N. y C. y. BUCKLEY B. C., «Principles of polymer engineering,» *Viscoelasticity.*, vol. 2, pp. 117-159, 2011.

PAGLIARO, M., & ROSSI, M. The Future of Glycerol (pp. 2-28): Royal Society of Chemistry. 2010

RAMIREZ, J. L. BENÍTEZ, L. ROJAS DE ASTUDILLO Y B. ROJAS DE GÁSCUE, «Materiales polimericos de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET,» *Revista Latinoamericana Metales Materiales*, vol. 36, nº 2, pp. 108-130, 2016.

ROJAS DE GÁSCUE B., AGUILERA R., PRIN J. . L., CEQUEA H., CUMANA J., ROSALES E. y M. Ramírez, «ESTUDIO DE LA GERMINACIÓN DE SEMILLAS DE TOMATE EN SUELOS ÁRIDOS,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 5, nº 1, pp. 17-27, 2004.

ROJAS DE GASCUE B., RAMÍREZ M., AGUILERA R., PRIN J. L. y TORRES C., «LOS HIDROGELES POLIMÉRICOS COMO POTENCIALES,» Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 7, nº 3, pp. 199-210, 2006.

ROKICKI, G., RAKOCZY, P., PARZUCHOWSKI, P., & SOBIECKI, M. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. Green Chem 2005, 7, 529-539.

SÁEZ V., HERNÁEZ E. Y SANZ ANGULO L., «Liberación controlada de fármacos,» Revista Iberoamericana de Polimeros, vol. 4, nº 1, pp. 21-91, 2003.

SALEHPOUR, S. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol (Doctoral dissertation, University of Ottawa (Canada)). 2012

SANABRIA, L. Usos del aceite de palma y sus derivados oleoquímicos en la industria de los pavimentos. Palmas, 37(Especial Tomo II), 2016 pp. 163-172

SCHUBNELL M., RIESEN R., WIDMANN J., SCHAWÉ J., DARRIBERE C. y JORIMANN U., Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis Metter Toledo, Zwitterland: Mettler Toledo GmbH, Analytical, Sonnenbergstrasse 74, 2001.

SOTO D. y OLIVA. H., «Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión,» Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 32, nº 2, pp. 154-175, 2012.

SUÁREZ CETINA J. C. y MOYA CHICA B. M., Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol usando ácido sorbico como agente esterificante, Bucarmanga: Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierias fisicoquimicas, Escuela de ingenieria química, 2017.

WAYNE D., "Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters"  
US006620904B2, 2013.

WURM F., NIEBERLE J. y FREY H., «Synthesis and Characterization of Poly(glyceryl glycerol) Block Copolymers,» American Chemical Society, Washington, DC, ETATS-UNIS (1968) , vol. 41, n° 6, pp. 1909-1911, 2008.

ZHANGA J., LIANGA Y., LI N., LI X., HU R., XINGA J., DENG L., HUD F., y DONG A., «Thermosensitive hydrogel based on poly(ether–ester anhydride) nanoparticle as drug delivery system: Preparation, characterization and biocompatibility,» Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 96, pp. 56-61, 2012.

## ANEXOS

**ANEXO A. Cálculo de las relaciones molares propuestas del desarrollo experimental.**

**TABLA A 1. Valores obtenidos para el cálculo de las moles de PG**

índice de hidroxilo Basado en la norma <b>ASTM D427411</b>	836.69 KOH/g
Peso molecular del ácido sebácico	202 g/mol
Funcionalidad del ácido sebácico	2
Peso promedio del poliglicerol	97,45 g

Se determina el número de moles de poliglicerol mediante la siguiente ecuación:

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

Luego, se procede a realizar el cálculo del número de moles de ácido sebácico para las diferentes relaciones molares

$$\# \text{ moles A. S.} = \frac{g \text{ (A. S.)} * \text{Funcionalidad}}{PM}$$

**TABLA A 2. Relación estequiometria AS/OH**

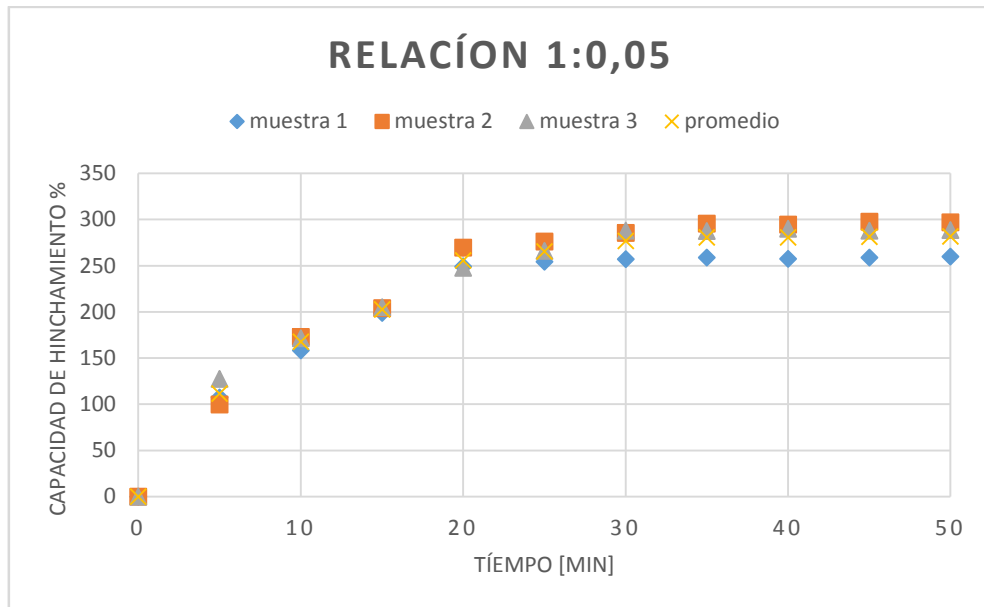
<b>Relación molar</b>	<b># moles A.S.</b>	<b># moles PG</b>	<b>Ácido Sebácico (g)</b>
1: 0.02	0.2910	1.4551	29.394
1: 0.01	0.1455	1.4551	14.697
1: 0.05	0.0727	1.4551	7.348

## **ANEXO B. Protocolo de lavado de muestras de hidrogel**

- Se introduce todo el hidrogel en agua destilada por 2-3 horas.
- Después de las 2-3 se escurre en un colador Y se vuelve hacer el mismo procedimiento anteriormente mencionado.
- Al final del primer día se introduce el pH-metro en el agua que este con el hidrogel y se mide el pH.
- Si el pH está en 5.0 se deja de lavar la muestra y se pone a secar sobre un papel, si no, se continúa lavándola.
- Aproximadamente de 3 a 5 días tarda en llegar a un  $\text{pH}=5$ .

**ANEXO C. Resultados de las pruebas de hinchamiento cada cinco minutos.**

**Figura C1. Capacidad de hinchamiento de la relación (1:0.1)**



**Figura C2. Capacidad de hinchamiento de la relación (1:0.05)**

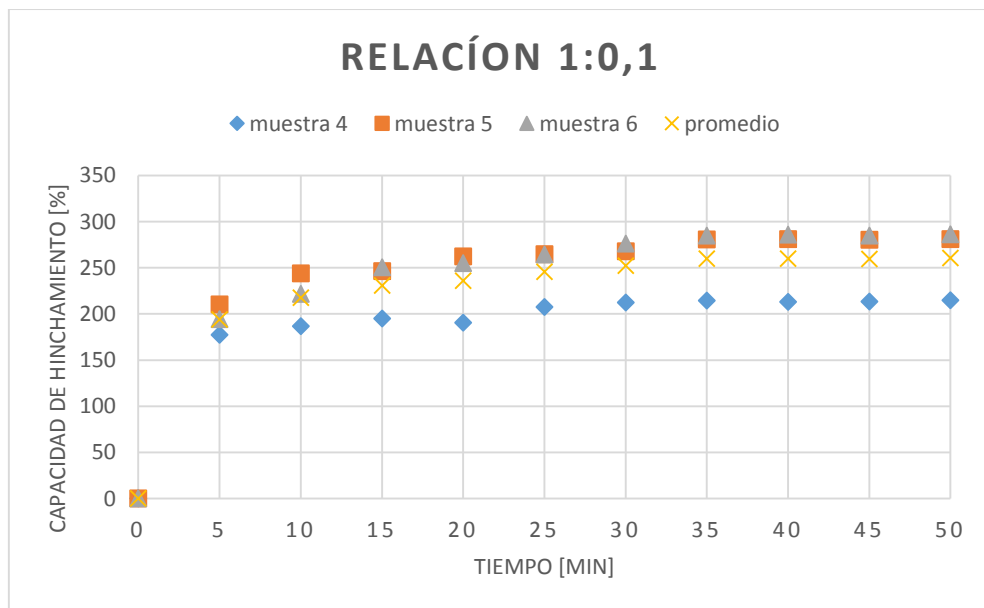


Figura C3. Capacidad de hinchamiento de la relación (1:0,2)

