

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE
POLIGLICEROL MODIFICADO CON PENTAERITRITOL UTILIZANDO UNA
MEZCLA DE ÁCIDO OLEICO Y ÁCIDO GÁLICO COMO AGENTE
ENTRECruzANTE, Y SU EVALUACIÓN PRELIMINAR COMO RESERVORIOS
DE AGUA EN ABONO**

**LAURA ALEJANDRA GÓMEZ GÓMEZ
LAURA FERNANDA LIZARAZO FONSECA**

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

2016

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE
POLIGLICEROL MODIFICADO CON PENTAERITRITOL UTILIZANDO UNA
MEZCLA DE ÁCIDO OLEICO Y ÁCIDO GÁLICO COMO AGENTE
ENTRECruzANTE, Y SU EVALUACIÓN PRELIMINAR COMO RESERVORIOS
DE AGUA EN ABONO**

**LAURA ALEJANDRA GÓMEZ GÓMEZ
LAURA FERNANDA LIZARAZO FONSECA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniera Química**

**Director:
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, Ph.D.**

**Codirector:
LEIDY CAROLINA SOLANO DELGADO
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

A Dios, el autor de mi vida, por ser la luz que me guía y la fuerza que me mueve cada día.

A mi abuela, mi inspiración y mi gran amor, por apoyarme y creer siempre en mí, a pesar de las circunstancias.

A mi madre, el motor de mi vida, por sus incalculables esfuerzos para darme siempre lo mejor y ayudarme a hacer mis sueños realidad. Este proyecto por ti y para ti, porque sin tu apoyo nada de esto hubiera sido posible. ¡Gracias Mami!

A mi padre, por educarme y por enseñarme que siempre hay que trabajar muy duro para lograr lo que se quiere.

A mi hermano, por su amor y su alegría, y por hacerme saber que siempre habrá alguien en casa esperándome ansiosamente a que regrese.

A mi Tía Judith, mi Tío Jhon y a mi Madrina, por su amor y por su apoyo incondicional.

A los chiquitines de la casa, *Tatiana, Wendy* y mi ahijado *Sebastián*, por contagiar mi vida de amor y alegría.

A Jessi, por creer siempre en mí a pesar de las circunstancias y por estar conmigo en aquellos días cuando las olas del mar eran muy fuertes.

A Dani, por estar a mi lado en uno de los momentos más difíciles de mi vida y por darme la fuerza para culminar con este trabajo.

A Sergio, mi amigo y mi colega, por su amistad y por su apoyo.

A todos mis amigos, a los de siempre y a los que he conocido durante mi viaje de pasantía, por llenar mi vida de felicidad y por ser mi apoyo emocional durante el tiempo en que escribía esta tesis, sin su apoyo esto no hubiera sido posible.

Con todo mi amor y cariño este trabajo es en honor a todos ustedes.

Laura Gómez

A **Dios**, por su inmensa bondad para conmigo permitiéndome lograr todo lo que en la vida me he propuesto.

A mis padres, **José Lizarazo** y **Sonia Fonseca**, porque gracias a los buenos principios y valores que me inculcaron durante la infancia, hoy en día puedo decir que soy fiel reflejo de ello.

A la mejor mamá, hermana y amiga, **Leidy Lizarazo (Ayi)**, por ser mi apoyo incondicional y mi consejera de vida.

Al motor que día a día me impulsa a hacer las cosas de la mejor manera posible, mis sobrinos **Samuel, Daniel y Alejandro**.

A los mejores tíos que un sobrino puede tener, **Hugo Fonseca** y **Sandra Fonseca** por su apoyo y amor que no tiene fin.

A la incansable voz de aliento presente en cada momento de dificultad, al mejor amigo hecho hombre que Dios puso en mi camino y con quién a la vez he disfrutado de las mejores experiencias de la vida, **Jorge Gutiérrez**.

A mis amigas **Yezzenia (Pata)**, **Vanessa (Vane)**, **Diana (Baby)** y **Yenifer (Y)**, porque a pesar de nuestras ocupaciones las he sentido más cerca que nunca en toda esta travesía que se llama vida. Por ustedes he conocido lo que es el verdadero valor de la amistad.

Al resto de mis amigos y familia, por acompañarme siempre.

A todos ustedes... ¡Muchas gracias!

Laura Lizarazo

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Industrial de Santander (UIS)**, por brindarnos la oportunidad de formarnos tanto profesional como personalmente en su alma máter.

A la **Escuela de Ingeniería Química** por acogernos y otorgarnos las bases para salir a desempeñar nuestra profesión.

Al **Dr. Gustavo Ramírez** por permitirnos hacer parte del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y depositar su confianza en nosotras al valorar nuestro trabajo, guiándonos en el paso a paso de la realización del mismo.

A la **Ingeniera Leidy Solano** por su total dedicación, compromiso, ayuda, paciencia y compañerismo a lo largo del desarrollo de este proyecto. Gracias por ser nuestro apoyo incondicional.

A los integrantes del **Grupo de Investigación en Polímeros (GIP)**, por estar siempre atentos a cualquier inquietud, dispuestos a colaborar y a brindar sus conocimientos en momentos requeridos.

A todos lo que de una u otra forma hicieron posible la culminación de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1 POLIGLICEROL (PG)	19
1.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE PENTAERITRITOL (PTR) DURANTE LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL	20
1.3 ESTERIFICACIÓN DEL POLIGLICEROL (PG)	21
1.4 HIDROGELES (HG)	22
1.4.1 Características y propiedades.....	22
1.4.2 Aplicaciones en la agroindustria.	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
2.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
2.1.1 Reactivos y materiales.....	25
2.1.2 Polimerización.....	25
2.1.3 Entrecruzamiento del PG con la mezcla de ácidos.....	25
2.1.4 Lavado de los PGE.	26
2.1.5 Secado de los PGE.....	26
2.1.6 Caracterización del HG	26
2.1.7 Evaluación preliminar.....	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1 ABSORCIÓN.....	30
3.1.1 Absorción cada 5 minutos a condiciones ambiente.	30

3.1.2 Absorción cada 5 minutos a diferentes temperaturas.	32
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	33
3.3 ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA)	35
3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	36
3.4.1 Pérdida de peso del hidrogel en función de la temperatura.	36
3.4.2 Desorción de los HG.	38
3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	40
3.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	42
3.7 EVALUACIÓN PRELIMINAR	43
3.7.1 Prueba para determinar el contenido de humedad del abono.	43
3.7.2 Prueba de capacidad de retención de agua del abono.	44
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES	47
CITAS	48
BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXOS	61

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diseño de experimentos de las 16 muestras a sintetizar. Cantidad de AO y AG para cada relación.	26
Tabla 2. Diseño de experimentos de la evaluación preliminar.	29
Tabla 3. Pérdidas de peso y tiempo de liberación del agua contenida al interior del HG, para los termogramas realizados a temperatura constante.....	39
Tabla 4. Resultados de la prueba para determinar el contenido de humedad del abono.....	44

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción por etapas del glicerol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador.....	20
Figura 2. Metodología experimental para a) Síntesis y caracterización de HG a base de PG modificado con PTR usando una mezcla de AO y AG como AE; y b) Evaluación preliminar del HG más absorbente (HG+) como reservorio de agua en abono.....	24
Figura 3. Prueba de hinchamiento cada 5 minutos a condiciones ambiente.	30
Figura 4. Porcentajes de hinchamiento luego de 45 minutos a diferentes temperaturas para el HG+ y el HG-.	32
Figura 5. Micrografías SEM de los HG donde (a) HG+ y (b) HG-.	34
Figura 6. Pruebas del DMA donde (a) Porcentaje de deformación del HG+ y HG- y (b) Porcentaje de recuperación del HG+ y HG-.	35
Figura 7. Termograma del HG+ y HG-.	37
Figura 8. Termogramas de los HG+ y HG- a diferentes temperaturas (25°C, 35°C y 45°C).....	39
Figura 9. Termogramas obtenidos con la técnica DSC donde (a) Análisis completo DSC para el HG+ y (b) Tg para el HG+ y HG-.	41
Figura 10. Espectro IR del HG+ y del HG-.	42
Figura 11. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua del abono.	45

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Hidratación de alquenos catalizada por ácido	61
ANEXO B. Posibles reacciones con los agentes entrecruzantes (AO y AG).....	62
ANEXO C. Montaje utilizado para la polimerización y el entrecruzamiento	63
ANEXO D. Cantidad de PTR y establecimiento de la temperatura de reacción	64
ANEXO E. Protocolo de polimerización del glicerol modificado con PTR.....	65
ANEXO F. Ejemplo de cantidad utilizada como AE en el desarrollo experimental	66
ANEXO G. Experimentación previa para determinar el orden de agregación de los ácidos en el entrecruzamiento	67
ANEXO H. Protocolo de entrecruzamiento del PG modificado con una mezcla de AO y AG.....	69
ANEXO I. Preparación de la muestra para la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	70
ANEXO J. Análisis fisicoquímico del abono utilizado en la evaluación preliminar .	71
ANEXO K. HG sintetizados secos e hinchados.....	72
ANEXO L. Termograma de los precursores del PGE	75
ANEXO M. Caracterización de un HG+ sin PTR	77
ANEXO N. Protocolo de la prueba para determinar el contenido de humedad del abono al diseño de experimentos propuesto	78
ANEXO O. Protocolo de la prueba de capacidad de retención de agua del abono para el diseño de experimentos propuesto	80
ANEXO P. Prueba t para evaluar si difieren de manera significativa los datos obtenidos en la prueba de capacidad de retención de agua del abono	82

ABREVIATURAS

AC	Ácido Cítrico
AE	Agente Entrecruzante (s)
AG	Ácido Gálico
AGL	Ácido Glutámico
AO	Ácido Oleico
HG	Hidrogel (s)
HG+	Hidrogel más absorbente (RM 1:0,07 80%AO-20%AG)
HG-	Hidrogel menos absorbente (RM 1:0,03 80%AO-20%AG)
I.H	Índice de Hidroxilo
PG	Poliglicerol
PGE	Éster de Poliglicerol (s)
PTR	Pentaeritritol
RM	Relación Molar (s)
Tg	Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE POLIGLICEROL MODIFICADO CON PENTAERITRITOL UTILIZANDO UNA MEZCLA DE ÁCIDO OLEICO Y ÁCIDO GÁLICO COMO AGENTE ENTRECruzANTE, Y SU EVALUACIÓN PRELIMINAR COMO RESERVORIOS DE AGUA EN ABONO*.

AUTORES: LAURA ALEJANDRA GÓMEZ GÓMEZ**.

LAURA FERNANDA LIZARAZO FONSECA**.

PALABRAS CLAVE: Hidrogel, poliglicerol, entrecruzamiento, ácido oleico, ácido gálico, reservorios de agua, abono.

DESCRIPCIÓN:

Los hidrogeles son redes poliméricas con la capacidad de hincharse en presencia de agua u otro fluido biológico, lo que los hace llamativos para ser usados en diversas industrias como materiales de alto valor agregado. En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles obtenidos a través de una reacción de entrecruzamiento entre el poliglicerol (PG) modificado con pentaeritritol (PTR) y una mezcla de ácido oleico (AO) y ácido gálico (AG) como agente entrecruzante a diferentes relaciones molares OH:COOH y porcentajes entre ácidos. Como resultado de las pruebas de absorción llevadas a cabo a temperatura ambiente, se seleccionó el hidrogel más y menos absorbente, los cuales se hincharon hasta alcanzar más de 7 y 2 veces su peso seco, respectivamente. Estos hidrogeles se pueden considerar inteligentes o de “estímulo-respuesta” al variar su capacidad de absorción según las temperaturas a las que fueron expuestos (25°C, 35°C y 45°C), lográndose su mayor porcentaje de hinchamiento a 45°C.

Se determinó la morfología del hidrogel más y menos absorbente por microscopía electrónica de barrido (SEM), el comportamiento de sus propiedades mecánicas se estudió mediante la técnica de análisis mecánico-dinámico (DMA). Al incrementar la temperatura, se logró observar a través de una prueba de termogravimetría realizada (TGA), que el tiempo de liberación del agua que estos materiales albergan en su estructura disminuye. Las transiciones vítreas fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su estructura química por espectroscopía infrarroja (IR). El hidrogel más absorbente aquí sintetizado promete una mejora en la capacidad de absorción, al ser utilizado en abono.

* Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniera Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirector: Leidy Carolina Solano Delgado, Ingeniera Química.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS FROM POLYGLYCEROL MODIFIED WITH PENTAERYTHRITOL USING A MIXTURE OF OLEIC ACID AND GALLIC ACID AS CROSS-LINKING AGENT, AND THEIR PRELIMINARY EVALUATION AS WATER RESERVOIRS IN COMPOST*.

AUTHORS: LAURA ALEJANDRA GÓMEZ GÓMEZ**.

LAURA FERNANDA LIZARAZO FONSECA**.

KEYWORDS: Hydrogel, polyglycerol, cross-linking, oleic acid, gallic acid, water reservoirs, compost.

DESCRIPTION:

Hydrogels are polymer networks with the capacity to swell in presence of water or another biological fluid, which makes them attractive to be used in various industries like high value-added materials. In this work, hydrogels obtained through a crosslinking reaction between polyglycerol (PG) modified with pentaerythritol (PTR) and a mixture of oleic acid (AO) and gallic acid (AG) as cross-linking agent at different molar ratios OH:COOH and percentages between acids were synthesized and characterized. As a result of the absorption tests carried out at room temperature, the most and least absorbent hydrogels were selected, which swelled until they reached more than 7 and 2 times their dry weight, respectively. These hydrogels can be considered smart or so-called "stimuli-responsive" because their absorption capacity would vary according to the different temperatures to which they were exposed (25°C, 35°C y 45°C), achieving the higher percentage of swelling at 45°C.

The morphology of the most and least absorbent hydrogels were determined by scanning electron microscopy (SEM), the behavior of its mechanical properties was studied by dynamic-mechanical analysis technique (DMA). When increasing the temperature, it was observed, through a thermogravimetric analysis (TGA), that the liberation time of the water these materials keep inside their structure decreases. The glass transitions were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and its chemical structure by infrared spectroscopy (IR). The most absorbent hydrogel synthesized in this work, promises an improvement in the absorption capacity when used in compost.

* Graduation project to qualify for the degree in Chemical Engineering.

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School.

Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Chemical Engineer, Ph.D.

Codirector: Leidy Carolina Solano Delgado, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Los cambios graduales en las condiciones climáticas afectan negativamente la economía del territorio colombiano, siendo el sector agrícola uno de los más vulnerables, debido a que la producción en esta área se desarrolla a la par con el ciclo anual de lluvias [1, 2]. De ahí que, la presencia de períodos largos de sequía ocasione en sus agroecosistemas efectos de aridización, erosión de suelos, desertificación y cambios en el régimen hidrológico [3].

Estudios han evidenciado anomalías climáticas a causa del Fenómeno del Niño, el cual genera déficit hídrico en la región Andina y Caribe como consecuencia del incremento de la temperatura, limitando así la disponibilidad de agua para la agricultura, la generación de energía y el abastecimiento de la población [4, 5, 6]. Según lo ratificó el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), el Fenómeno del Niño inició su última y más crítica fase en Octubre de 2015, proyectándose hasta principios de 2016 [5, 7]; y se prevé la presencia de éste en un futuro próximo [6]. Con el fin de buscar una posible solución a esta problemática, el presente trabajo propone el desarrollo de hidrogeles (HG), materiales poliméricos que permiten aumentar la disponibilidad de agua en el suelo, para regular la humedad y reducir la frecuencia de irrigación de los cultivos.

Los HG son redes poliméricas capaces de hincharse en presencia de agua u otro fluido biológico hasta alcanzar su equilibrio termodinámico [8]. Al ser hidrofílicos, pueden emplearse en áreas como la biomédica, la biotecnológica, la farmacéutica, así como en la industria de alimentos, cosméticos y agrícola. En esta última, suelen emplearse para la liberación controlada de nutrientes en los cultivos, como reservorios de agua y acondicionadores de suelo [9, 10].

Con el objetivo de contribuir en la aplicabilidad de los HG en la agroindustria, el Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS (GIP) propone sintetizar HG a partir de la polimerización del glicerol, aprovechando así la sobreoferta de este subproducto de bajo valor comercial (US\$ 0,05/lb), generada por la sobreproducción de biodiesel que pasó de 959 a 15760 millones de litros de 2001 a 2009, y se espera alcance los 45291 millones de litros en el 2020 [11, 12]. Por lo cual, en este trabajo de investigación se plantea como objetivo desarrollar una red polimérica con propiedades hidrofílicas, a partir de poliglicerol (PG) modificado con pentaeritritol (PTR) como extensor de cadena [13] y entrecruzado con una mezcla de ácido oleico (AO) y ácido gálico (AG); en donde se espera que el PTR le confiera alta funcionalidad al material [13], el AO mayor flexibilidad [14] y el AG menor dificultad de manipulación [15]. A su vez, se estudiará el efecto de la relación molar (RM) entre los grupos funcionales a entrecruzar y la variación de las proporciones entre los dos agentes entrecruzantes (AE), en las propiedades finales del polímero sintetizado.

Para la caracterización de estos nuevos materiales se llevarán a cabo pruebas de hinchamiento para evaluar la máxima absorción de agua, microscopías electrónicas de barrido (SEM) para conocer la morfología del material y un análisis mecánico-dinámico (DMA) para estudiar las propiedades mecánicas de los HG. También se realizará un análisis térmico del material, constituido por análisis termogravimétricos (TGA) y pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así como pruebas de espectroscopía infrarroja (IR) con el fin de determinar los grupos funcionales característicos. Finalizando con una evaluación preliminar del material como posible reservorio de agua.

El presente trabajo está estructurado en cinco partes principales. En la primera, se presentará el marco teórico que describe los tipos de reacción que posiblemente se

están llevando a cabo en todo el proceso y las características, propiedades y aplicaciones de los HG. En segundo lugar, se describirá la metodología experimental, iniciando con el protocolo de reacción, posteriormente el diseño de experimentos empleado y las pruebas de caracterización realizadas. En la tercera parte, se describirán y analizarán los resultados obtenidos de los polímeros sintetizados. En cuarto lugar, conclusiones y recomendaciones. Finalmente se presentarán los anexos del proyecto.

1. MARCO TEÓRICO

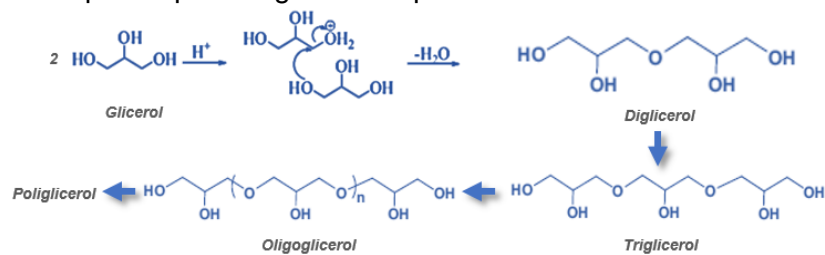
1.1 POLIGLICEROL (PG)

El glicerol, también conocido como glicerina o 1,2,3-propanotriol [16], es un monómero biodegradable de interés para la producción de polímeros “verdes” o sostenibles [12]. De ahí que, la mayor cantidad de glicerol producido a nivel industrial se ha destinado al proceso de polimerización [17]. Cuando la polimerización se da por etapas hay un mayor crecimiento de la cadena si se compara con la polimerización por adición, debido a que las cadenas crecen continuamente por la combinación de otras más cortas, haciendo que el peso molecular aumente de forma exponencial con la conversión [18]. Se debe tener presente que si la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas se favorece la formación de glicidol, un epóxido tóxico capaz de reaccionar con el glicerol [12].

Básicamente, la polimerización del glicerol por etapas o condensación se da por la reacción catalizada entre grupos funcionales hidroxilo, en donde el uso de un ácido fuerte como catalizador permite la protonación del alcohol primario del glicerol, dando lugar a un grupo hidroxilo saliente que formará parte de una molécula pequeña de agua que se genera como subproducto (Ver Figura 1) [12, 18]. Debido a la necesidad de utilizar un catalizador para este tipo de reacciones y con el objetivo de determinar su influencia en la obtención de PG de alto peso molecular, *Salehpour* y *Dubé* [12] realizaron un estudio donde se determinó que la polimerización del glicerol se lleva a cabo a una mayor velocidad de reacción cuando se utiliza el ácido sulfúrico como catalizador, sumado a que permite obtener mayores conversiones (alrededor del 90%) y polímeros de alto peso molecular. Sin embargo, encontraron que hay una formación de productos secundarios debido a las reacciones de hidratación u oxidación y por los cuales el polímero final presenta una tonalidad oscura [19].

El PG producto de la polimerización del glicerol es un poliol poliéter de alta funcionalidad, compuesto por una mezcla compleja de oligómeros que de acuerdo a los grupos hidroxilo que reaccionen puede ser lineal, ramificado o cíclico [20, 21]; dicho polímero puede ser transformado en ésteres de poliglicerol (PGE) para su uso en las industrias de cosméticos, polímeros, alimentos, fármacos, entre otras [19].

Figura 1. Reacción por etapas del glicerol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador.



Fuente: Adaptado de SALEHPOUR, S. y DUBÉ, M. A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol; SIVAIAH, M. V., *et al.* Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols.

1.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE PENTAERITRITOL (PTR) DURANTE LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL

El PTR es un compuesto orgánico cristalino de color blanco, no tóxico para la vida acuática y biodegradable [22]. Su estructura química está formada por cuatro grupos hidroxilo unidos a un carbono primario, los cuales le permiten reaccionar fácil y rápidamente con diferentes cadenas poliméricas; generando así la formación de una gran variedad de compuestos polifuncionales [13, 23].

A nivel industrial este compuesto es usado en la elaboración de poliuretano, lubricantes sintéticos, pinturas, cosméticos, entre otros [24]. Con la adición de PTR se pueden obtener materiales con mejores propiedades fisicoquímicas y/o mecánicas, como se evidencia en los trabajos realizados por Manuel Valero [23,25] en los cuales se sintetizaron materiales poliméricos que presentaron mejores

propiedades mecánicas cuando el PTR fue adicionado al material. Otro estudio del GIP demostró que con la adición de PTR como agente modificador, se obtuvo un polímero con mayor número de ramificaciones e índice de hidroxilo (I.H) si se compara con el PG sin modificar [13]. Por lo tanto, debido a las notorias ventajas que se obtienen con la adición de PTR, en el presente trabajo también se hará uso de este compuesto como agente modificante.

1.3 ESTERIFICACIÓN DEL POLIGLICEROL (PG)

Los PGE son compuestos que pueden formarse mediante la esterificación de ácidos orgánicos con los grupos hidroxilo del PG [26]. La esterificación directa consiste en la reacción de un alcohol con un ácido alifático o aromático en presencia de un catalizador ácido de *Brønsted* o *Lewis*, donde la activación del carbono carboxílico genera un ataque nucleofílico al alcohol, y produce la transferencia de un átomo de hidrógeno al oxígeno del ácido. Posteriormente, se forma el éster liberando el sitio activo (*Lewis*) o regenerando el catalizador (*Brønsted*). De igual forma que para la polimerización, se ha reportado el uso del ácido sulfúrico como catalizador en la producción de PGE [27]. Las propiedades finales de los PGE dependen del grado de polimerización y esterificación, de la naturaleza de los oligómeros [26], además de la fracción polar derivada del PG y la no polar del ácido [28].

Según lo reportado por el GIP, se han logrado sintetizar HG usando ácido cítrico (AC) y AO como AE, donde el producto final fue un hidrogel absorbente, flexible y un poco frágil, esto último debido a las características estructurales del AC [21]. Por tal motivo, en el presente trabajo de investigación se va a utilizar ahora una mezcla de AO y AG, ambos de origen vegetal, con la finalidad de que el AG le otorgue al material una menor dificultad de manipulación (lo que no se obtuvo con el AC), ya que cuenta con un anillo aromático y la presencia de dos grupos funcionales diferentes en sus extremos; mientras que el AO en presencia de ácido sulfúrico

reaccionaría para saturar su doble enlace agregando un grupo hidroxilo (Ver Anexo A) [29, 30], para finalmente brindarle al material más flexibilidad y estabilidad debido a la linealidad de la cadena carbonada que lo caracteriza. Las posibles reacciones de entrecruzamiento del PG con el AO y el AG se pueden ver en el Anexo B.

1.4 HIDROGELES (HG)

1.4.1 Características y propiedades. Los HG, materiales poliméricos entrecruzados en forma de redes tridimensionales, se caracterizan por absorber grandes cantidades de agua u otros fluidos biológicos desde un 10% hasta mil veces su peso seco; ya que poseen una estructura química capaz de retener en su interior dicha sustancia sin disolverse en presencia de ella [11, 31]. Así, la habilidad hidrofílica de estos geles es fuertemente dependiente de las características de la cadena principal del polímero, su naturaleza, el número de grupos secundarios, y la presencia de grupos tales como -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H [11, 32]; mientras que la resistencia a la disolución surge del entrecruzamiento de las cadenas mediante uniones fuertes como las covalentes o débiles como los enlaces Van der Waals, las atracciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno [31, 33].

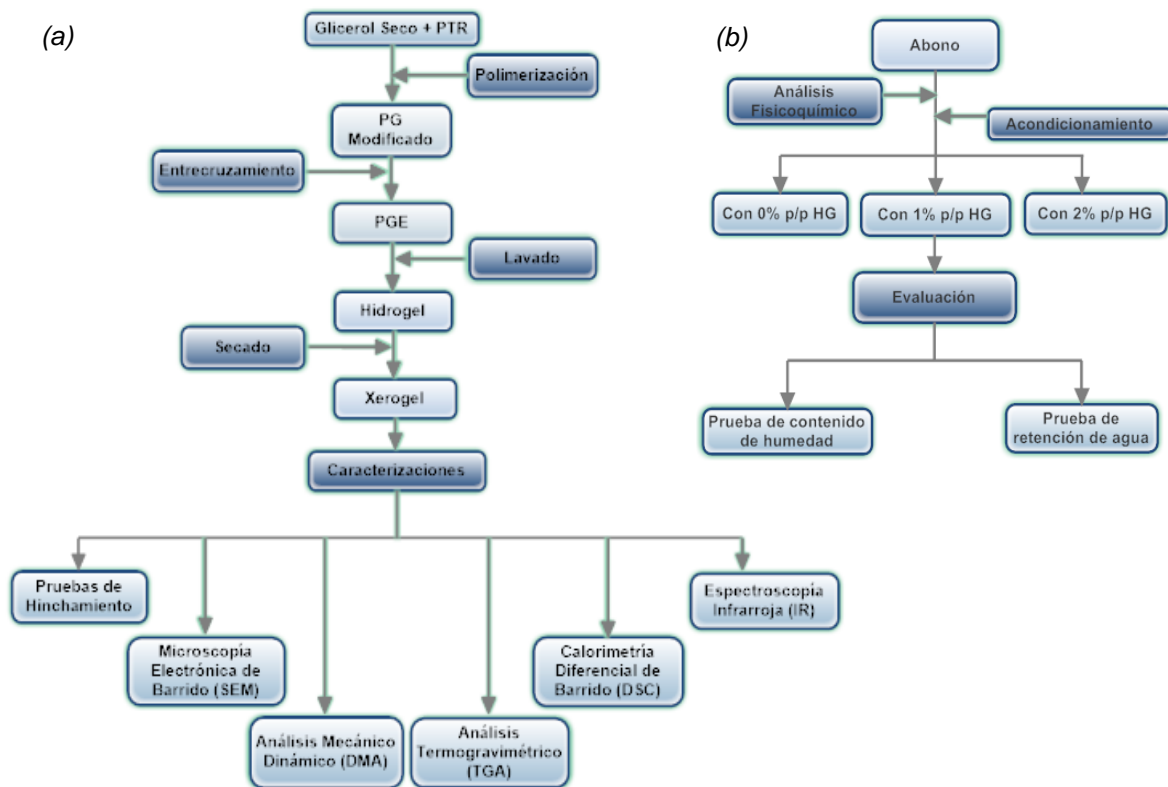
1.4.2 Aplicaciones en la agroindustria. En el sector de la agricultura, los HG permiten preservar el agua en el suelo al liberarla de una manera sostenida y controlada, manteniendo así la humedad durante un lapso de tiempo [10]. Además la presencia del material polimérico mejora la porosidad en el suelo debido al proceso de expansión que se genera por los ciclos de absorción-liberación del mismo, proporcionando mayor oxigenación a las raíces de las plantas [9, 34]. Cuando se mezcla el hidrogel con el suelo éste actúa como un reservorio de agua que permite aprovechar mejor el agua de lluvia y de riego, ya que se presenta una menor pérdida de agua por filtración o evaporación de la misma [35]. Con lo

mencionado anteriormente se evidencia el potencial de estos materiales cuando son utilizados en la agricultura, en donde su uso reduce la pérdida de fertilizantes y mejora la disponibilidad del agua; ventajas que los potencializan como posibles candidatos para combatir las consecuencias medioambientales que se han venido desencadenando producto del cambio climático [9].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La experimentación desarrollada en el presente trabajo se dividió en dos etapas secuenciales. La primera (Figura 2.a) describe la síntesis de los HG y su caracterización. La segunda (Figura 2.b) fue llevada a cabo para evaluar de forma preliminar el uso de los HG como reservorios de agua en abono.

Figura 2. Metodología experimental para a) Síntesis y caracterización de HG a base de PG modificado con PTR usando una mezcla de AO y AG como AE; y b) Evaluación preliminar del HG más absorbente (HG+) como reservorio de agua en abono.



2.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.1 Reactivos y materiales. Para la síntesis de los HG se utilizaron los siguientes reactivos, cada uno con un determinado porcentaje de pureza: glicerol al 85% (*Merck*), PTR al 98% (*Fisher Scientific Company*), ácido sulfúrico al 95-97% (*Merck*), AO al 75% (Laboratorios León S.A) y AG al 97,5-102,5% (*Sigma*). El montaje experimental usado para la síntesis de los HG se muestra en el Anexo C.

2.1.2 Polimerización. El glicerol (previamente secado) fue sometido a un proceso de polimerización por condensación, en donde se utilizó el ácido sulfúrico como catalizador con el fin de obtener PG de alto peso molecular [12]; siendo agua el principal subproducto de la reacción que se extrae de forma continua por la bomba de vacío y el condensador. El tiempo de adición del PTR tiene un efecto significativo sobre la variación del I.H, específicamente es mayor cuando se añade el PTR al mismo tiempo que el glicerol [13]; permitiendo la obtención de un polímero a base de glicerol con mayor funcionalidad que el PG sin modificar (Ver cantidad de PTR utilizado y temperatura de reacción en el Anexo D; así como el protocolo de polimerización del glicerol modificado con PTR en el Anexo E).

2.1.3 Entrecruzamiento del PG con la mezcla de ácidos. Para la obtención de los PGE se utilizó una mezcla de AO y AG como AE que se agregó al PG obtenido. La cantidad de ácido a utilizar se obtiene teniendo en cuenta las moles del grupo hidroxilo del PG en relación con las moles de los grupos carboxilo basadas en la funcionalidad de éstos dos ácidos. Las RM trabajadas en la experimentación se presentan en la Tabla 1 y un ejemplo de cómo se calculan se muestra en el Anexo F.

Tabla 1. Diseño de experimentos de las 16 muestras a sintetizar. Cantidad de AO y AG para cada relación.

Mezcla de ácidos (% mol)	Relación molar OH:COOH (PG: AE)			
	1:0,07	1:0,05	1:0,03	1:0,01
80%AO	1,272 ml	0,909 ml	0,545 ml	0,182 ml
20%AG	0,171 g	0,122 g	0,073 g	0,024 g
50%AO	0,795 ml	0,568 ml	0,341 ml	0,114 ml
50%AG	0,429 g	0,306 g	0,184 g	0,061 g
30%AO	0,477 ml	0,341 ml	0,205 ml	0,068 ml
70%AG	0,600 g	0,429 g	0,257 g	0,086 g

El entrecruzamiento se realizó a las mismas condiciones de reacción de la polimerización (Ver protocolo de entrecruzamiento en el Anexo H), agregando los dos ácidos al tiempo según la experimentación preliminar realizada (Ver Anexo G).

2.1.4 Lavado de los PGE. Al ser el AE una mezcla de ácidos y el catalizador también ácido, fue necesario lavar los HG sintetizados para retirar el exceso de ácido que no reaccionó. Cada muestra fue sumergida en agua destilada, cambiándose ésta cada 3 a 4 horas hasta alcanzar una medición de pH de 5.

2.1.5 Secado de los PGE. Los HG hinchados luego de ser lavados se mantuvieron sobre papel filtro para que se secaran a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, se obtiene un sólido seco denominado xerogel, siendo éste material el utilizado para las pruebas de caracterización y evaluación preliminar.

2.1.6 Caracterización del HG

2.1.6.1 Prueba de absorción o capacidad de hinchamiento. Realizada con el fin de determinar el porcentaje de hinchamiento de cada muestra a condiciones ambiente y a diferente temperatura, empleando la siguiente ecuación [17]:

$$\%H = \frac{W_H - W_S}{W_S} * 100\%$$

Donde W_H es el peso de la muestra hinchada y W_S es el peso de la muestra seca.

2.1.6.1.1 Prueba de absorción cada 5 minutos a condiciones ambiente. Una porción pequeña de cada xerogel es pesado y sumergido en agua destilada. Cada 5 minutos se retiró del agua, se pesó y se ingresó nuevamente al agua destilada hasta que el peso de la muestra hinchada permaneció constante.

Para las posteriores caracterizaciones se escogieron los HG que presentaron el mayor y menor hinchamiento, en base a los resultados obtenidos en las pruebas de absorción a temperatura ambiente.

2.1.6.1.2 Prueba de absorción cada 5 minutos a diferentes temperaturas. En una plancha de calentamiento se establecieron las temperaturas de trabajo, 35°C y 45°C, para realizar las pruebas de absorción. Se escogió 45°C como el valor máximo de temperatura teniendo como referencia que en el 2015 se superaron los históricos de altas temperaturas en Colombia, con 45°C en Puerto Salgar (Cundinamarca) a finales de Diciembre, como lo anunció el IDEAM [36].

2.1.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Este análisis permitió apreciar la morfología del material obtenido, mostrando las diferencias estructurales provenientes de las reacciones propuestas; así como los tamaños de poro que pueden presentar las muestras. Los HG fueron preparados según el Anexo I y se pasaron a través del microscopio *Quanta FEG 650* con tecnología de emisión de campo (*Schotty Field Emission Gun*).

2.1.6.3 Análisis Mecánico-Dinámico (DMA). El fin de este análisis fue conocer el comportamiento de las propiedades viscoelásticas del material, basado en el principio de estímulo-respuesta. El equipo utilizado fue un Analizador Mecánico-Dinámico serie Q800 de la marca *TA Instruments*. El método empleado fue de sumersión-compresión con modo de operación *CREEP*.

2.1.6.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). El objetivo de esta prueba consistió en determinar las propiedades térmicas de los HG sintetizados identificando así el rango de temperatura de trabajo del material. Se realizaron dos análisis diferentes: en uno se registró la medición continua de la pérdida de masa en función de la temperatura (desde 27°C hasta 550°C) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min; y en el otro se registró la pérdida de masa en función del tiempo a temperatura constante (25°C, 35°C y 45°C durante 600 min), utilizando la Balanza Termogravimétrica serie *Discovery* de la marca *TA Instruments* con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

2.1.6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta prueba se llevó a cabo para obtener información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero, evaluando la variación del flujo calórico en función de la temperatura (desde -90°C hasta 350°C) mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido serie *Discovery* de la marca *TA Instruments* bajo una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

2.1.6.6 Espectroscopía Infrarroja (IR). Se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales de los HG sintetizados y su variabilidad de acuerdo a las RM entre ácidos planteadas en el diseño de experimentos, según la amplitud de los picos presentados. Se utilizó el espectrómetro *Shimadzu 8400s* obteniendo un espectro en modo transmitancia con un rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.1.7 Evaluación preliminar. Con el propósito de evaluar la influencia del uso de HG como reservorios de agua en abono, se propuso un diseño de experimentos tomando como única variable el porcentaje de HG+ que se va a mezclar en el abono, estableciendo así tres niveles según se muestra en la Tabla 2. La evaluación preliminar de los materiales se realizó con abono comercializado en el Vivero Menzuly de Bucaramanga (Ver Anexo J).

Tabla 2. Diseño de experimentos de la evaluación preliminar.

Nivel	Tipo de Hidrogel
1	Abono con 0% p/p de HG (Testigo)
2	Abono con 1% p/p de HG
3	Abono con 2% p/p de HG

2.1.7.1 Prueba para determinar el contenido de humedad del abono. Se llevó a cabo con el fin de establecer la retención de humedad del abono con y sin HG en base al peso seco del mismo. El contenido de humedad en el abono fue calculado siguiendo la fórmula [37]:

$$w = \left[\frac{(M_{cws} - M_{cs})}{(M_{cs} - M_c)} \right] * 100\%$$

Donde M_{cws} es el peso del recipiente con el abono húmedo, M_{cs} es el peso del recipiente con el abono ya seco y M_c es el peso del recipiente.

2.1.7.2 Prueba de capacidad de retención de agua del abono. Se determinó la capacidad de retención de agua en el abono con base a la cantidad de agua agregada al inicio y al agua drenada en las probetas al final de la prueba.

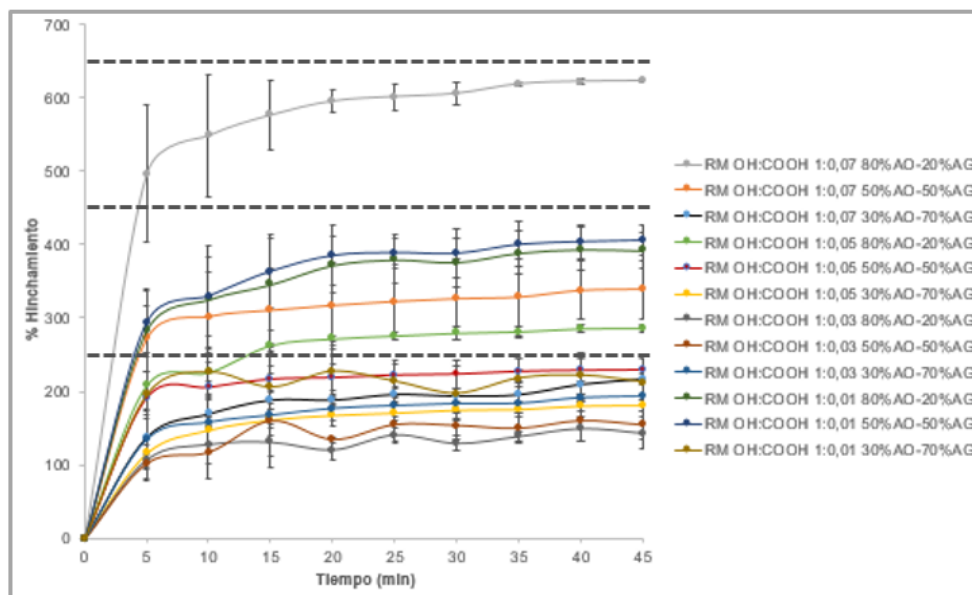
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ABSORCIÓN

3.1.1 Absorción cada 5 minutos a condiciones ambiente. La prueba de hinchamiento se realizó a todos los HG sintetizados (Ver Anexo K) según el diseño de experimentos presentado en la Tabla 1. El tiempo total de las pruebas fue de 45 minutos, pues en este punto el hidrogel logró estabilizar su peso. La Figura 3 presenta los resultados de las pruebas de absorción cada 5 minutos.

El análisis de los resultados obtenidos se realizó estableciendo tres rangos de absorción como objeto de estudio: rango de absorción N°1 comprendido entre 0%-250%, rango N°2 desde 250%-450% y rango N°3 desde 450%-650%.

Figura 3. Prueba de hinchamiento cada 5 minutos a condiciones ambiente.



En el primer rango de absorción la muestra que mayor porcentaje de hinchamiento presentó (229,77%) fue la correspondiente a la RM 1:0,05 con porcentaje entre ácidos 50%AO-50%AG, alcanzando en promedio 3,30 veces su peso seco; en el mismo rango se obtuvo un menor porcentaje de hinchamiento (154,55%) con la misma relación entre ácidos pero RM 1:0,03, muestra que obtuvo 2,54 veces su peso seco. El resultado obtenido puede deberse a que a mayor relación entre grupos funcionales, mayor cantidad de AE es incorporado a la estructura del HG favoreciendo así la absorción mediante la formación de gran cantidad de poros aunque de menor tamaño [21].

En el segundo rango las mayores absorciones fueron presentadas por las muestras de RM 1:0,01 con porcentaje entre ácidos de 50%AO-50%AG y 80%AO-20%AG, siendo 405,53% y 392,38% respectivamente. Al presentar la misma RM se acude que el porcentaje de hinchamiento se ve afectado en este caso por la relación entre ácidos, donde aquella cuyo porcentaje de AO era mayor obtuvo una capacidad de absorción menor (13,15%), lo que puede deberse a que los grupos hidroxilo libres del PG reaccionaron con el exceso de AO y de igual forma el AO y el AG llegaron a reaccionar entre sí haciendo la estructura más compacta y dificultando así la movilidad de las cadenas poliméricas para retener agua.

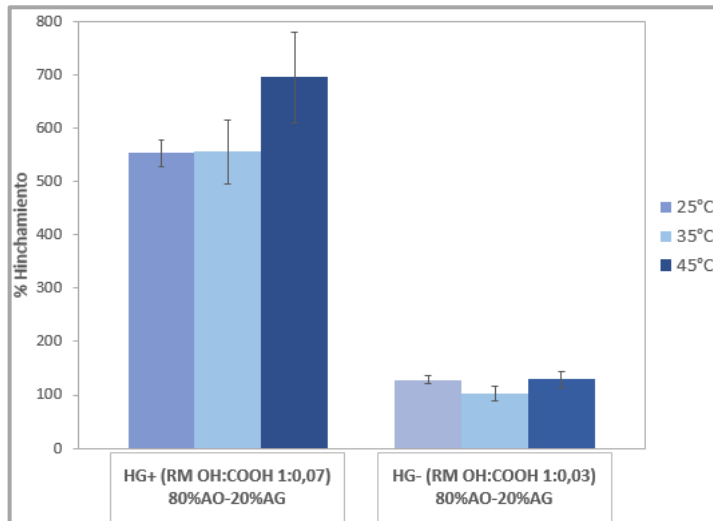
En el último rango la única muestra presente y la de mayor absorción respecto a los otros dos rangos, fue la de RM 1:0,07 80%AO-20%AG, absorbiendo 7,23 veces su peso seco. Al ser la muestra con la mayor RM entre grupos funcionales y el mayor porcentaje de AO en su estructura; se estima que posiblemente esto favoreció el entrecruzamiento con la red polimérica formando gran cantidad de cavidades que permitieron el almacenamiento de agua y de igual forma, al tener más flexibilidad se mejoró su capacidad de absorber agua [14].

En términos generales, para las RM trabajadas entre más cantidad de AO estuviese presente la absorción fue mayor, excepto para la RM 1:0,03 donde el mayor porcentaje de hinchamiento se obtuvo con la relación entre ácidos 30%AO-70%AG; lo cual puede deberse a que al tener mayor cantidad de AG los grupos hidroxilo libres de éste AE favorecieron la absorción.

En comparación con otros HG, los porcentajes de hinchamiento obtenidos en este trabajo son menores en un 100% a los sintetizados a partir de una mezcla de AC-AO [21]; y mayores en un 150% para una mezcla de AC-AGL [38].

3.1.2 Absorción cada 5 minutos a diferentes temperaturas. Los HG sometidos a esta prueba fueron aquellos que presentaron el mayor y el menor porcentaje de hinchamiento (denotados como HG+ y HG-), es decir, el hidrogel de RM 1:0,07 y 1:0,03 con porcentaje entre ácidos 80%AO-20%AG; respectivamente. En la Figura 4 se muestran los resultados para cada muestra transcurridos los 45 min.

Figura 4. Porcentajes de hinchamiento luego de 45 minutos a diferentes temperaturas para el HG+ y el HG-.



Se observa que el mayor hinchamiento para el HG+ se obtuvo a 45°C, temperatura menor pero la más cercana a la temperatura de transición vítrea del material que fue de 79,57°C; por lo que se acude dicho comportamiento posiblemente al incremento de la flexibilidad de las cadenas poliméricas del material, haciéndolo menos rígido y más gomoso [39], logrando así absorber hasta 9 veces su peso seco.

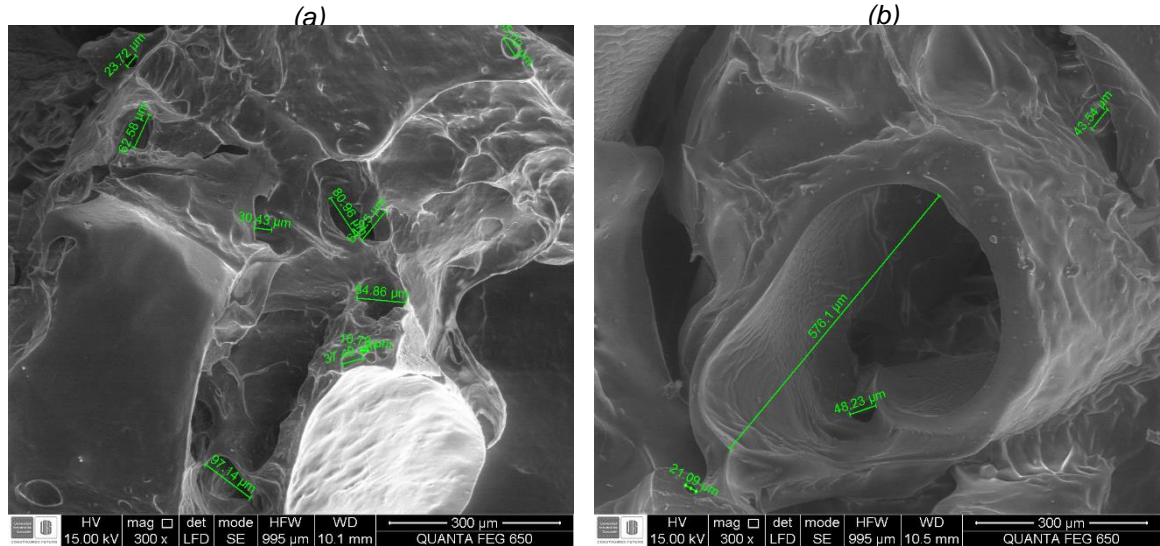
Para el HG-, el mayor porcentaje de hinchamiento se dio a 45°C (aproximadamente a 3°C de su transición vítrea), con tan sólo una diferencia del 0,86% respecto al obtenido a 25°C; quizá porque al estar en su estructura el AG en mayor cantidad, solo cierta fase del material se reacomodó para hacerlo más flexible sin la obtención de un cambio más notorio.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se estudió la morfología del HG+ y HG-, cuyas muestras fueron pasadas por el microscopio sin recubrimiento alguno, en modo ambiental y campo de 300 µm, operado a un voltaje de 15kV. Las imágenes capturadas de la morfología de cada HG se muestran en la Figura 5.

En la Figura 5.a se observa una porosidad heterogénea distribuida en las redes del HG, donde los poros presentaron diámetros variables entre 10-100 µm. Además se ve una estructura con gran cantidad de canales que le otorgan una apariencia rugosa al material, característica importante en materiales porosos ya que pueden formar capilares irregulares que les confieren redes tridimensionales complejas [40] sirviendo de medio para la recepción y captura del agua.

Figura 5. Micrografías SEM de los HG donde (a) HG+ y (b) HG-.



La estructura en general de la red del HG+ está formada por una cantidad considerable de cavidades interconectadas de menor tamaño al compararla con las obtenidas en la Figura 5.b, debido a que de acuerdo con los resultados obtenidos en la síntesis de un HG a partir de la esterificación de PG con AO, a mayor cantidad de éste AE el tamaño de poro disminuye [14]. Así, para el HG- se registran poros cercanos a los 580 μm , aunque los demás que se encuentran en mayor cantidad, se acercan a 50 μm . También se encontró una apariencia rugosa en el HG- aunque no tan notoria como en el HG+. Lo anterior permite concluir que para los HG del presente trabajo a mayor RM OH:COOH se favorece el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y a su vez la capacidad de absorción del material, mediante la formación de mayor cantidad de poros aunque de menor tamaño, lo que convierte al material aquí descrito en un HG macroporoso ya que su tamaño de poro promedio está por encima de los 0,1-1 μm [41].

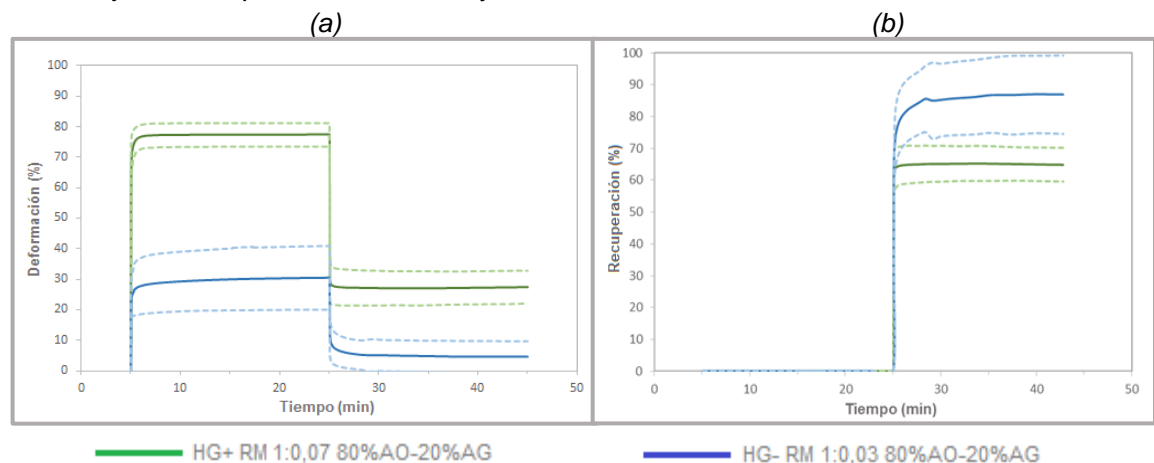
Se ha reportado la síntesis y caracterización de un HG cuyo AE fue una mezcla de AC y AO, donde el hidrogel menos absorbente fue aquel con RM 1:1 y porcentaje entre ácidos de 90%AC-10%AO presentando tamaños de poro alrededor de 5-50

μm [21] similares a los obtenidos en el presente trabajo; excepto por los macroporos que se forman. También se ha sintetizado un HG de RM 1:0,5 y porcentaje entre ácidos de 95%AC-5%AGL, donde el rango del tamaño de poro fue de 15-270 μm [38], siendo ésta última la muestra de mayor porcentaje de absorción.

3.3 ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO (DMA)

Las propiedades de deformación y recuperación a la deformación de los materiales fueron estudiadas a través de este análisis, con la finalidad de determinar cuál de los dos materiales caracterizados presenta mejores propiedades elásticas, plásticas o viscoelásticas. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos en esta prueba, en donde las líneas punteadas representan la desviación estándar de los resultados obtenidos experimentalmente.

Figura 6. Pruebas del DMA donde (a) Porcentaje de deformación del HG+ y HG- y (b) Porcentaje de recuperación del HG+ y HG-.



Se observa en la Figura 6.a que el porcentaje de deformación para el HG+ es del 77,44%, en donde el 49,98% de la deformación corresponde a la respuesta elástica del material y el 27,46% a la plástica; de igual forma para el HG- se obtuvo una

deformación del 30,52%, donde el 25,91% es producto de la respuesta elástica del HG y el 4,61% de la plástica.

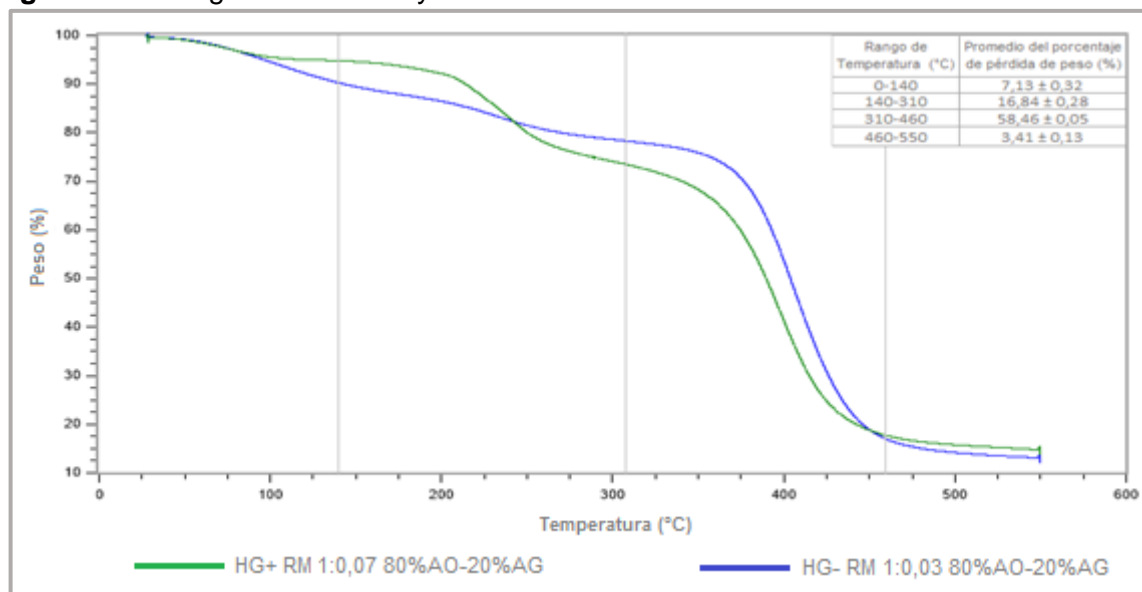
Asimismo, se observa que el HG+ presentó una diferencia en el porcentaje de deformación del 46,92% respecto al HG-, lo cual puede atribuirse a que presenta una estructura con cadenas poliméricas más elásticas y flexibles, producto del entrecruzamiento con AO, compuesto cuya cadena lineal le confiere al material una mejor respuesta a los esfuerzos de compresión. De ahí que el HG+ presente una mayor capacidad de absorción, a pesar de tener una menor recuperación a la deformación que el HG-. En cuanto al porcentaje de recuperación, en la Figura 6.b se puede observar que para el HG+ y HG- fueron del 65,10% y 84,90%, respectivamente.

3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El termograma realizado en función de la temperatura permitió encontrar las etapas de descomposición, la temperatura máxima de trabajo y de degradación total del material; mientras que el termograma en función del tiempo a temperatura constante (25°C, 35°C y 45°C) tuvo como fin evaluar el mayor y el menor tiempo de liberación del agua en los HG y a su vez determinar la temperatura en la cual el material puede retener más agua.

3.4.1 Pérdida de peso del hidrogel en función de la temperatura. La Figura 7 presenta el termograma correspondiente al HG+ y HG-.

Figura 7. Termograma del HG+ y HG-.



Se observa que las dos curvas presentan un proceso de descomposición en cuatro etapas. La primera etapa que va hasta 140°C presenta una pérdida de peso del 4,82% para el HG+ y del 9,44% para el HG-, debido a la ebullición del agua que contenía el material. La segunda etapa que va desde 140°C hasta 310°C, presenta una pérdida de peso del 21,53% para el HG+ y 12,16% para el HG-, lo cual posiblemente es producto de la descomposición del glicerol y de los demás precursores del HG como el AO y el AG (Ver Anexo L) [14], donde la diferencia en las pérdidas de peso se podrían atribuir a la RM presente en cada HG. En la tercera etapa, que va hasta 460°C, es donde se presenta la mayor pérdida de peso debido a la degradación de la estructura del HG, siendo del 55,59% para el HG+ y del 61,33% para el HG-. En la etapa final, el material se convierte en cenizas a temperaturas mayores de 460°C, presentando pérdidas de peso aproximadamente del 2,96% y 3,86% para el HG+ y HG-, respectivamente.

El comportamiento de descomposición que presenta el HG+ cuando es sintetizado sin la modificación con PTR se muestra en el Anexo M, evidenciándose que la

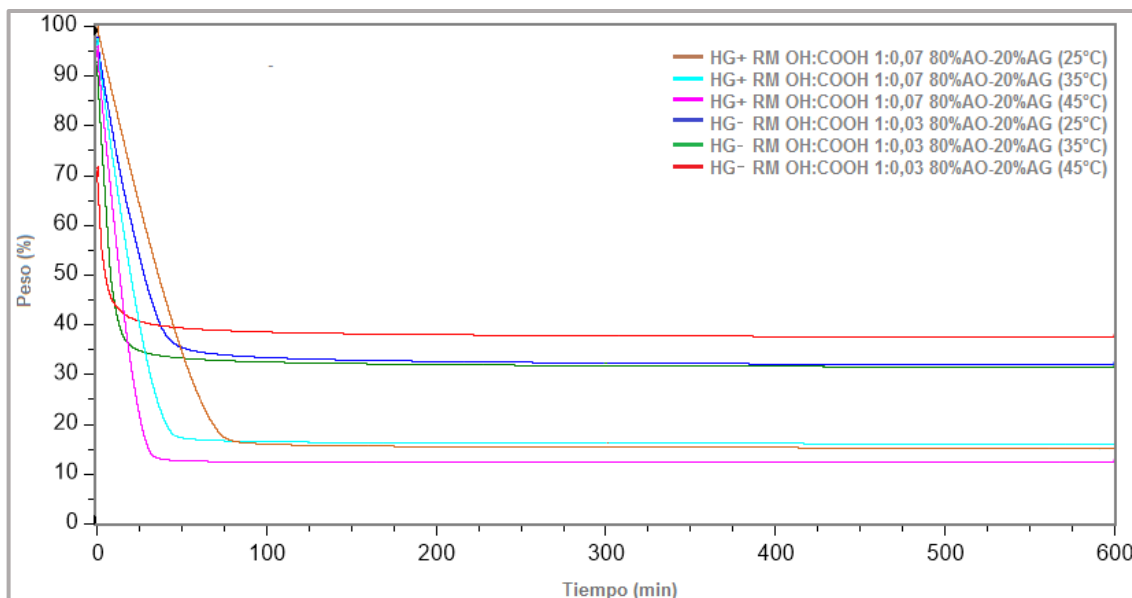
descomposición del material se da en tres etapas, destacándose así la importancia del PTR, cuyo principal objetivo es incrementar las posibilidades de entrecruzamiento del AG y AO con el PG, provocando de tal forma que la temperatura de descomposición del material aumente.

Así, con el análisis termogravimétrico realizado se sugiere una temperatura máxima de trabajo para el material de 300°C, pues a temperaturas más altas se presenta la mayor pérdida de peso del HG; sin embargo, es importante tener presente que debido a la evaluación preliminar que se desea realizar en este proyecto, la temperatura de trabajo deberá estar por debajo de 100°C (punto de ebullición del agua); lo cual hace de este HG, un material idóneo para utilizar en las épocas de sequía, en donde se alcanzan temperaturas hasta de 45°C, según los registros del IDEAM 2015 [36].

3.4.2 Desorción de los HG. La Figura 8 presenta los termogramas correspondientes de los HG+ y HG-, los cuales fueron sometidos a tres temperaturas diferentes, 25°C, 35°C y 45°C. La pérdida de peso corresponde al agua liberada por el HG (razón por la cual los materiales fueron previamente hinchados) a las condiciones de temperatura dadas.

Al analizar la Figura 8, se evidencia que para las 3 temperaturas usadas (25°C, 35°C y 45°C), la pérdida de agua fue mayor para el HG+ en comparación al HG-, posiblemente debido a que al tener mayor capacidad de absorción este material va a poder albergar más agua en su interior y; por lo tanto, el agua desorbida va a ser mayor si se compara con el HG-, presentándose una diferencia en el porcentaje de agua desorbida entre estos dos materiales del 18,11%, 17,12% y 39,51% para las temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C, respectivamente.

Figura 8. Termogramas de los HG+ y HG- a diferentes temperaturas (25°C, 35°C y 45°C).



Por otro lado, el HG que presentó una mayor pérdida de agua en base a las temperaturas a las que fueron sometidos fue el HG+ a 45°C (84,33%), lo cual indica que al exponer este material a una temperatura de trabajo de 45°C, su capacidad de absorción será mayor que a temperaturas inferiores (Ver Tabla 3).

Tabla 3. Pérdidas de peso y tiempo de liberación del agua contenida al interior del HG, para los termogramas realizados a temperatura constante.

Hidrogel	Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Tiempo de liberación del agua (min)
HG+ (RM 1:0,07)	25	83,17	78,77
	35	81,44	45,21
	45	84,33	30,73
HG- (RM 1:0,03)	25	65,06	75,74
	35	64,32	67,87
	45	44,82	60,51

Con las pruebas de termogavimetría a temperatura constante se encontró que el tiempo de liberación del agua del HG+ a 25°C fue de 78,77 min, siendo éste el mayor tiempo de liberación presentado; mientras que el menor tiempo fue de 30,73 min y se obtuvo con el HG+ a 45°C, existiendo una diferencia de 48,04 min entre estos dos, lo cual puede atribuírsele tanto a la capacidad de absorción que caracteriza a cada uno de estos HG como al tamaño de poro que cada uno de estos posee, ya que al presentar el HG+ un tamaño de poro más pequeño, el agua contenida en el material se va a desorber a través de un diámetro de poro más pequeño en comparación al HG-, tomándole así mucho más tiempo desorber el agua contenida en su interior.

Asimismo, al incrementar la temperatura, se favorecen los efectos difusivos que ocurren en el interior del material, los cuales permiten que se libere el agua absorbida en un menor tiempo. Esto último se considera porque los termogramas de cada HG a diferentes temperaturas fueron obtenidos bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (50 ml/min) que podría favorecer el transporte de masa de agua del HG hacia el medio. Además, con el aumento de la temperatura también es posible que se produzca un mayor movimiento de las cadenas poliméricas del material, contribuyendo así a que la liberación del agua absorbida por el HG sea más rápida.

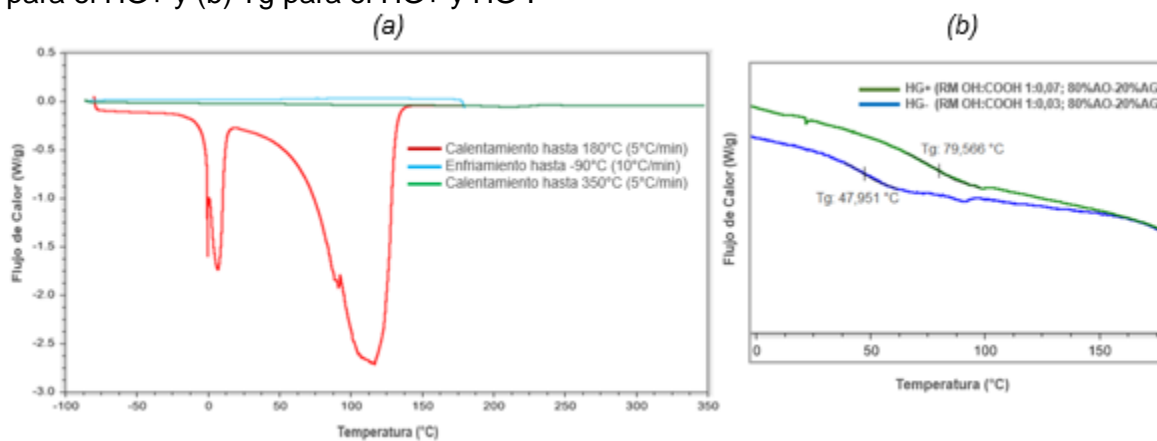
3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) para las muestras HG+ y HG- fueron de 79,57°C y 47,95°C, respectivamente, como se observa en la Figura 9.b.

Al estar relacionada la T_g con el estado en el que el material deja de ser quebradizo y vítreo, para hacerse menos rígido y más gomoso [39], se acude a que la diferencia en las temperaturas se debe posiblemente a la RM con la que fueron sintetizadas

las muestras, pues a mayor entrecruzamiento la movilidad de las cadenas poliméricas se reduce, conllevando al incremento de la Tg.

Figura 9. Termogramas obtenidos con la técnica DSC donde (a) Análisis completo DSC para el HG+ y (b) Tg para el HG+ y HG-.



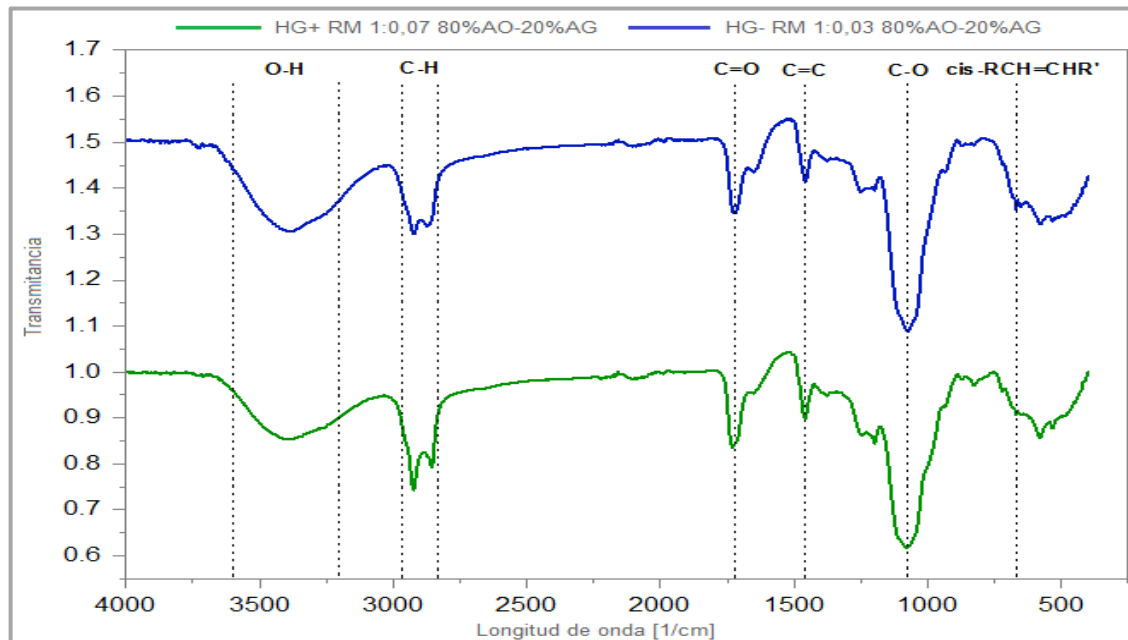
Se ha reportado la Tg en un polímero de glicerol entrecruzado sólo con AO de RM PG:AO 1:0,01 aproximadamente en 23°C; en cambio para un HG de PG entrecruzado con AC y AO se encontraron dos Tg para una RM 1:0,5 con porcentaje entre ácidos 90%AC-10%AO, una a 28,93°C y otra a 81,82°C. Además, se sintetizó y determinó la Tg de un HG+ sin PTR, la cual fue 5°C mayor que la obtenida en la Figura 9.b (Ver Anexo M).

Para el caso de los HG sintetizados en este trabajo se presenta sólo una Tg, lo cual puede deberse a que en el caso de que se hubiesen presentado fases independientes de cada AE en el material, éstas se unieron para formar una zona de transición vítrea más amplia.

3.6 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

Los espectros obtenidos de las muestras más (HG+) y menos absorbentes (HG-) se muestran en la Figura 10.

Figura 10. Espectro IR del HG+ y del HG-.



Se evidencia la frecuencia de grupo para una vibración de tensión O-H en el rango de 3600-3200 cm^{-1} [42], producto de la polimerización del glicerol y de su modificación con PTR. Al ser agregados los AE, un 7% de los grupos OH del PG reaccionan teóricamente con los grupos carboxilos e hidroxilos del AO y del AG para el caso del HG de RM 1:0,07, y sólo un 3% para el HG con RM de 1:0,03; por tanto, la banda O-H es mayor para el HG de RM 1:0.03, debido a que el entrecruzamiento es menor si se compara con el HG de RM 1:0,07, quedando libre una mayor cantidad de grupos O-H.

Las reacciones de entrecruzamiento entre el PG con el AO y AG dan lugar a la formación de grupos ésteres y éteres, cuyas frecuencias de grupo para una vibración de tensión C=O y C-O se encuentran registradas a una longitud de onda de 1721 cm^{-1} y 1076 cm^{-1} [42], respectivamente. Asimismo, se observa que la banda C=O es menos intensa que la banda C-O debido a que se presentan más reacciones de eterificación que de esterificación, ya que tanto la modificación del PG con PTR y su entrecruzamiento con el AO y el AG se producen por reacciones de eterificación; mientras que teóricamente sólo reaccionan dos grupos COOH, uno del AG y otro del AO, con los grupos O-H del PG para formar enlaces ésteres.

La frecuencia de grupo para una vibración de tensión C-H comprendida entre $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ [42], indica la presencia de cadenas carbonadas en estos materiales poliméricos, siendo mayor para el HG+, ya que presenta más cantidad de AO en su estructura debido a la RM con la que fue sintetizado. Otro de los picos destacados se identifica en 1459 cm^{-1} , el cual corresponde a la frecuencia de grupo para una vibración de tensión C=C dado por la estructura del AG [42], debido a que los anillos aromáticos presentan una serie típica de picos en el intervalo de $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ producto de los movimientos moleculares complejos del anillo [43]. Finalmente, existe un pico en 667 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de grupo para una vibración de tensión cis-RCH=CHR' [44], alqueno cis-disustituido proveniente de la insaturación en la estructura del AO, el cual es casi despreciable debido a la saturación de este doble enlace [14].

3.7 EVALUACIÓN PRELIMINAR

3.7.1 Prueba para determinar el contenido de humedad del abono. Los porcentajes de humedad obtenidos al final de la prueba se registran en la Tabla 4. En el Anexo N, se describe el protocolo estipulado para llevar a cabo esta prueba.

Tabla 4. Resultados de la prueba para determinar el contenido de humedad del abono.

TIPO DE MUESTRA	PESO DE RECIPIENTE (g)	PESO HÚMEDO (g)	PESO SECO (g)	PORCENTAJE DE HUMEDAD
Abono Testigo	100,69	126,40	109,65	186,91
Abono con 1% p/p de HG	96,20	121,46	105,64	167,64
Abono con 2% p/p de HG	102,79	129,15	111,68	196,49

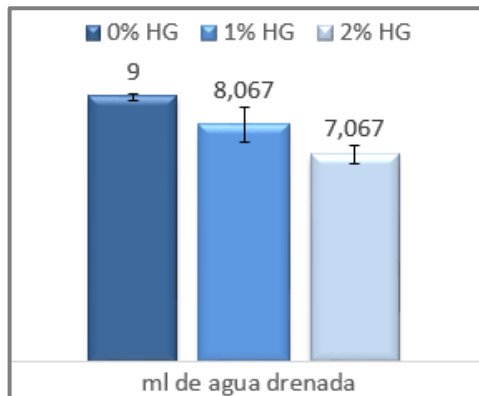
Los resultados obtenidos muestran que el mayor porcentaje de humedad para el diseño de experimentos planteado, luego del tratamiento de secado, corresponde al abono con la mayor cantidad de HG; observándose que respecto al abono testigo el aumento en el porcentaje de humedad fue del 9,31%. Por el contrario se presenta una disminución del 18,45% para el caso de la muestra con 1% HG, debido a que en este caso específico se presentaron pérdidas de abono por el drenaje del recipiente utilizado luego del proceso de secado. Cabe aclarar que en todas las muestras se presentaron pérdidas, pero para el nivel 2 (abono con 1% HG) fueron más relevantes de tal forma que se vio afectado el resultado final. La adición de HG, si bien permite un aumento en el porcentaje de humedad, es necesario que el material polimérico cuente con tiempo suficiente para hincharse.

3.7.2 Prueba de capacidad de retención de agua del abono. La prueba se realizó por triplicado y el resultado promedio de la cantidad de agua que drenaron las muestras en sus respectivas probetas se presenta en la Figura 11. En el Anexo O, se registra el protocolo estipulado para llevar a cabo esta prueba.

El abono que contenía el mayor porcentaje de HG (2%), retuvo en su interior el 64,67% del agua adicionada al inicio de la prueba (20 ml), mientras que el suelo testigo tan sólo el 55,00%, con lo cual se observa que con la adición del mayor porcentaje de HG al abono se favoreció el aumento de la capacidad de retención en un 9,67%. Realizando un análisis estadístico (Ver Anexo P) se determinó que

realmente el aporte brindado al adicionar 1% de HG no es influyente en la capacidad de retención de agua.

Figura 11. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua del abono.



Se ha reportado la síntesis de HG a partir de una mezcla de AC y AO cuyo porcentaje de capacidad de retención de agua utilizando 1% de HG fue de 57,52%, 7,15% menos al obtenido en este trabajo con 2% de HG [45]. Esto puede deberse a que el AG aporta a la red polimérica una mejor estabilidad estructural.

4. CONCLUSIONES

Nuevos HG fueron sintetizados por medio de reacciones de entrecruzamiento entre el PG modificado con PTR y una mezcla de AO y AG como AE, logrando obtener una red polimérica con menor dificultad de manipulación al utilizar AG como parte de dicha mezcla.

Se determinó la muestra más y menos absorbente de las sintetizadas (HG+ y HG-), cuyo porcentaje de AO fue el mayor de los establecidos en el diseño de experimentos; la formación de una red entrecruzada estable fue determinante en la capacidad de absorción de los HG, con base en la microscopía electrónica de barrido (SEM) realizada. También se logró evidenciar que el aporte de flexibilidad en la cadena fue otorgado por el AO, mediante la técnica de análisis mecánico-dinámico (DMA). De igual forma, se estudiaron las propiedades térmicas de los materiales, estableciendo una temperatura de trabajo para los HG sintetizados de 300°C con el análisis termogravimétrico (TGA). Tanto la estructura química como las reacciones propuestas fueron comprobadas por la espectroscopía infrarroja (IR).

El tiempo de liberación del agua contenida en la estructura de estos HG se vio afectado por la temperatura a la que eran sometidos, siendo menor a medida que la temperatura incrementaba. La evaluación preliminar como reservorios de agua de estos materiales poliméricos promete un mejoramiento en la capacidad de retención de agua comparado con abono en que no se utiliza.

5. RECOMENDACIONES

Realizar una evaluación agrícola con mayor cantidad de abono a la trabajada en este proyecto, con el fin de que la cantidad de HG a utilizar sea más influyente en la capacidad de retención de agua del mismo.

Evaluar la síntesis de este material polimérico con RM entre grupos funcionales y porcentajes entre ácidos diferentes a las estudiadas en el presente trabajo, así como las demás condiciones de reacción.

Estudiar la síntesis de HG con otros ácidos orgánicos que no hayan sido trabajados en el GIP buscando siempre la formación de una red más estable que otorgue una mayor capacidad de absorción.

Si se realiza una evaluación agrícola con este material, llevar a cabo un análisis del abono luego de la siembra para determinar la influencia de los HG en las características fisicoquímicas del suelo. Así como, estudiar los efectos biológicos que podrían llegar a ocasionar el uso de estos aditivos en las plantas.

CITAS

[1] RUÍZ CABARCAS, Aida del Carmen y PABÓN CAICEDO, José Daniel. Efecto de los fenómenos de El Niño y La Niña en la precipitación y su impacto en la producción agrícola del departamento del Atlántico (Colombia). *Cuadernos de Geografía, Revista Colombia de Geografía*. Julio- Diciembre, 2013, vol.22, nro. 2, p. 35-54.

[2] DNP-BID (2014). Impactos Económicos del Cambio Climático en Colombia-Síntesis. Bogotá D.C, Colombia.

[3] PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL DESARROLLO (Colombia). El cambio climático en Colombia y en el Sistema de las Naciones Unidas. Proyecto Integración de riesgos y oportunidades del cambio climático en los procesos nacionales de desarrollo y en la programación de país de las Naciones Unidas. Bogotá D.C: PNUD, 2010.

[4] ORTÍZ, Rodomiro. El cambio climático y la producción agrícola. Banco Interamericano de Desarrollo-BID: 2012.

[5] UNIDAD NACIONAL PARA LA GESTIÓN DEL RIESGO DE DESASTRES (Colombia). Plan Nacional de Contingencia ante el Fenómeno del Niño 2014-2015. Bogotá D.C: UNGRD, 2014.

[6] INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (Colombia). Condiciones hidroclimáticas actuales y predicción climática para los próximos meses. Colombia: IDEAM, 2015.

[7] El niño continúa presente y se intensifica [en línea]. Bogotá D.C. (Col.): Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales-IDEAM, 2015- [Fecha de consulta: 22 noviembre 2015]. Disponible en Internet: <<http://www.ideam.gov.co/web/sala-de-prensa/noticias>>.

[8] KOETTING, Michael C., *et al.* Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications. *Materials Science and Engineering R*. Julio, 2015, vol. 93, p. 1-49.

[9] ULLAH, Faheem, *et al.* Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*. Diciembre, 2015, vol. 57, p. 414-433.

[10] GUILHERME, Marcos R., *et al.* Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*. Noviembre, 2015, vol.72, p. 365-385.

[11] SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Application Properties of Stimuli-Responsive Polyglycerol Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. Febrero, 2012, vol. 49, nro. 2, p. 103-110.

[12] SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Journal of Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011, vol. 212, p. 1284-1293.

[13] 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 80 p.

[14] GONZÁLEZ TÉLLEZ, Carlos Steven y ZEA BALLESTEROS, Daira Tatiana. Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 70 p.

[15] SUN, Xiuxiu, *et al.* The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan-gallic acid films. *LWT-Food Science and Technology*. Junio, 2014, vol. 57, nro. 1, p. 83-89.

[16] TAN, H.W.; ABDUL AZIZ, A.R. y AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Noviembre, 2013, vol. 27, p. 118-127.

[17] SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. y DUBÉ, Marc A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Febrero, 2012, vol. 114, nro. 1, p. 92-99.

[18] CARRASQUERO LÓPEZ, Francisco. Fundamento de polímeros. Mérida: Universidad de los Andes, 2004. 59 p.

[19] SIVAIAH, M. V., *et al.* Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*. Diciembre, 2012, vol. 198, nro. 1, p. 305-313.

[20] GHOLAMI, Zahra; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi y LEE, Keat-Teong. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Noviembre, 2014, vol. 39, p. 327-341.

[21] BRAVO SANABRIA, Cesar 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 76 p.

[22] ECROS. Pentaeritritol. Resumen de seguridad GPS [en línea]. [Fecha de consulta: 24 septiembre 2015]. Disponible en Internet: <http://www.ercros.es/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=771&Itemid=647>.

[23] VALERO VALDIVIESO, Manuel Fernando. Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca. Trabajo de grado Doctor en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2009. 158 p.

[24] ONEWORLD Investments Limited. Pentaeritritol [en línea]. [Fecha de consulta: 24 septiembre 2015]. Disponible en Internet: <[http://tradeoneworld.com/site_flash/cat.%20produc/CATALOGO%20PENTA%20ONE%20WORLD%20\[Modo%20de%20compatibilidad\].pdf](http://tradeoneworld.com/site_flash/cat.%20produc/CATALOGO%20PENTA%20ONE%20WORLD%20[Modo%20de%20compatibilidad].pdf)>.

[25] VALERO, Manuel F., *et al.* Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*. Noviembre, 2008, vol.31, nro.8, p. 2076-2082.

[26] CORMA, Avelino; IBORRA, Sara y VELTY, Alexandra. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*. Enero, 2007, vol. 107, p. 2411-2502.

[27] MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC. Tesis de Magíster en Ingeniería Química. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, 2010. 109 p.

[28] CURSCHELLAS, Corina, *et al.* Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. *Journal of Colloid and Interface Science*. Marzo, 2013, vol. 393, p. 182-191.

[29] NELSON, Donna J.; BRAMMER, Christopher y LI, Ruibo. Substituent effects in acid-catalyzed hydration of alkenes, measured under consistent reaction conditions. *Tetrahedron Letters*. Noviembre, 2009, vol. 50, nro. 47, p. 6454-6456.

[30] YUZAWA, Hayato, *et al.* Anti-Markovnikov hydration of alkenes over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst. *Catalysis Science & Technology*. Julio, 2013, vol. 3, nro. 7, p. 1649-1856.

[31] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. Julio, 2013, vol. 6, p. 105-121.

[32] CARRILLO, Mirtha, *et al.* Síntesis de hidrogeles de poli (ácido itacónico-co-metacrilato metilo). *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Julio, 2009, vol. 10, nro. 4, p. 188-195.

[33] MUÑOZ, Gustavo A. y ZULUAGA, Fabio. Síntesis de hidrogeles a partir de acrilamida y ácido alilmalónico y su utilización en la liberación controlada de fármacos. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. Diciembre, 2009, vol. 33, nro. 129, p. 539-548.

[34] BARÓN CORTÉS, Andrés, *et al.* Evaluación de hidrogeles para aplicaciones agroforestales. *Ingeniería e Investigación*. Diciembre, 2007, vol. 27, nro. 3, p. 35-44.

[35] ESTRADA GUERRERO, Rodolfo F., *et al.* Hidrogeles biopoliméricos potencialmente aplicables en agricultura. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Marzo, 2010, vol. 12, nro. 2, p. 76-87.

[36] EL ESPECTADOR (Colombia). Medio Ambiente: Altas temperaturas rompen récord [en línea]. [Fecha de consulta: 17 enero 2016]. Disponible en Internet: <<http://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/altas-temperaturas-rompen-record-articulo-611104>>.

[37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. ASTM D2216-10. Pensilvania: ASTM INTERNATIONAL, 2010. 7 p.

[38] ÁVILA MENDOZA, Cindy Clarena y GONZÁLEZ PIÑERES, Claudia Milena. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido glutámico como agente entrecruzante. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 82 p.

[39] HE, Jiang; LIU, Wei y HUANG, Yao-Xiong. Simultaneous Determination of Glass Transition Temperatures of Several Polymers. *Public Library of Science (PLOS ONE)*. Marzo, 2016, vol. 11, nro. 3, p. 1-12.

[40] LÓPEZ, Raúl Horacio. Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Trabajo de grado Doctor en Física. San Luis: Universidad Nacional de San Luis. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales. Departamento de Física, 2004. 131 p.

[41] GANJI, Fariba, *et al.* Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iranian Polymer Journal*. Marzo, 2010, vol. 19, nro. 5, p. 375-398.

[42] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy A. Aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo. En: Principios de análisis instrumental. 5 ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U., 2001. p. 435-461.

[43] MCMURRY, John. Benceno y aromaticidad. En: Química Orgánica. 5 ed. México: International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2001. p. 559-591.

[44] CAREY, Francis A. Espectroscopia. En: Química Orgánica. 6 ed. México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V., 2006. p. 528-586.

[45] PARRA RODRÍGUEZ, Kelly Johanna y SAAVEDRA PÉREZ, Mónica Patricia. Evaluación de hidrogeles a partir de poliglicerol como aditivos agrícolas sobre la germinación y crecimiento de plántulas de frijol. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 79 p.

[46] JARAMILLO, Luz Marina. Alquenos, Dienos y Alquinos. Curso de Química Orgánica General. Santiago de Cali. Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2001. 61 p.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. Julio, 2013, vol. 6, p. 105-121.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. ASTM D2216-10. Pensilvania: ASTM INTERNATIONAL, 2010. 7 p.

ÁVILA MENDOZA, Cindy Clarena y GONZÁLEZ PIÑERES, Claudia Milena. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido glutámico como agente entrecruzante. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 82 p.

BRAVO SANABRIA, Cesar 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 76 p.

CARRASQUERO LÓPEZ, Francisco. Fundamento de polímeros. Mérida: Universidad de los Andes, 2004. 59 p.

GANJI, Fariba, *et al.* Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iranian Polymer Journal*. Marzo, 2010, vol. 19, nro. 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 70 p.

GUILHERME, Marcos R., *et al.* Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*. Noviembre, 2015, vol.72, p. 365-385.

HE, Jiang; LIU, Wei y HUANG, Yao-Xiong. Simultaneous Determination of Glass Transition Temperatures of Several Polymers. *Public Library of Science (PLOS ONE)*. Marzo, 2016, vol. 11, nro. 3, p. 1-12.

JARAMILLO, Luz Marina. Alquenos, Dienos y Alquinos. Curso de Química Orgánica General. Santiago de Cali. Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2001. 61 p.

LÓPEZ, Raúl Horacio. Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Trabajo de grado Doctor en Física. San Luis: Universidad Nacional de San Luis. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales. Departamento de Física, 2004. 131 p.

PARRA RODRÍGUEZ, Kelly Johanna y SAAVEDRA PÉREZ, Mónica Patricia. Evaluación de hidrogeles a partir de poliglicerol como aditivos agrícolas sobre la germinación y crecimiento de plántulas de fríjol. Trabajo de grado Ingeniero

Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 79 p.

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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 80 p.

SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Application Properties of Stimuli-Responsive Polyglycerol Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. Febrero, 2012, vol. 49, nro. 2, p. 103-110.

SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Journal of Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011, vol. 212, 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*. Febrero, 2012, vol. 114, nro. 1, p. 92-99.

SIVIAIAH, M. V., *et al.* Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*. Diciembre, 2012, vol. 198, nro. 1, p. 305-313.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy A. Aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo. En: Principios de análisis instrumental. 5 ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U., 2001. p. 435-461.

ULLAH, Faheem, *et al.* Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*. Diciembre, 2015, vol. 57, p. 414-433.

UNIDAD NACIONAL PARA LA GESTIÓN DEL RIESGO DE DESASTRES (Colombia). Plan Nacional de Contingencia ante el Fenómeno del Niño 2014-2015. Bogotá D.C: UNGRD, 2014.

VALERO VALDIVIESO, Manuel Fernando. Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca. Trabajo de grado Doctor en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2009. 158 p.

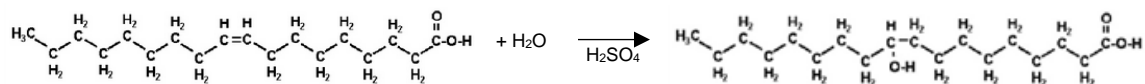
ANEXOS

ANEXO A. Hidratación de alquenos catalizada por ácido

La hidratación de alquenos catalizada por ácido, es una reacción orgánica de gran importancia a nivel industrial para la síntesis de alcoholes secundarios y terciarios, la cual se lleva a cabo mediante el mecanismo que sigue la regla de *Markovnikov* [29].

De acuerdo a esta regla, básicamente el mecanismo de hidratación consiste en tres etapas, donde previamente el ácido reacciona con agua (que está en exceso) formando agua protonada. En la primera etapa, el protón H^+ cedido por el agua protonada se añade al carbono con menos sustituyentes alquilo en el enlace doble carbono-carbono, es decir, el que tiene más hidrógenos. Ya en la segunda, el carbocatión se combina con el oxígeno (nucleofílico) de una molécula de agua formándose un alcohol protonado. Finalmente, éste entrega un protón al anión o base conjugada del ácido, regenerándose así el catalizador y obteniéndose el grupo funcional hidroxilo en la cadena carbonada [30, 46]; como se observa en la Figura A₁, donde el alqueno correspondiente es el AO. Los ácidos utilizados comúnmente para catalizar la hidratación de alquenos son el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico [46].

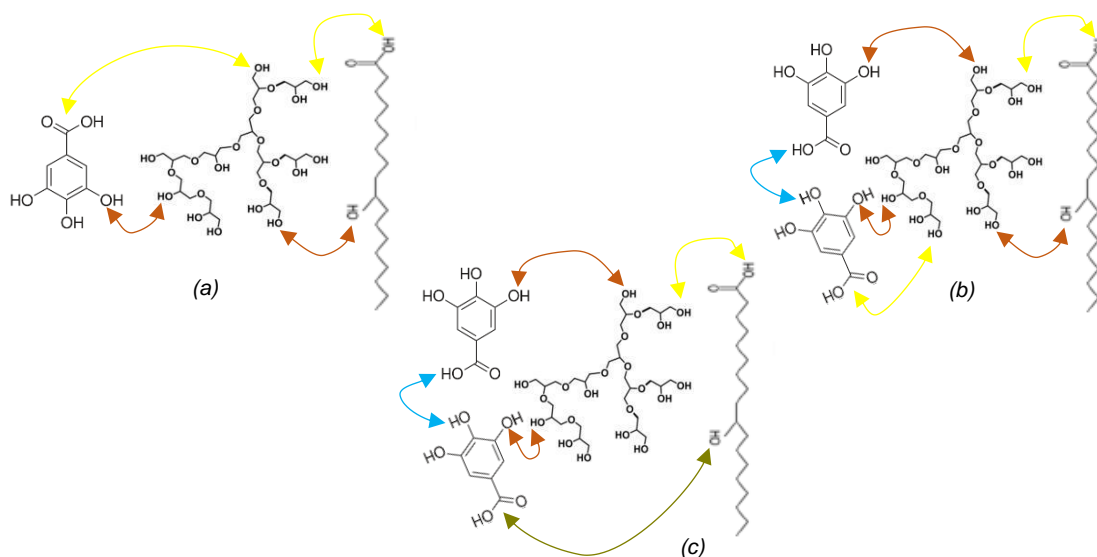
Figura A₁. Hidratación del AO catalizada por ácido sulfúrico.



ANEXO B. Posibles reacciones con los agentes entrecruzantes (AO y AG)

La Figura B₁ está compuesta por tres imágenes que representan las posibles reacciones principales que ocurrirían al entrecruzar el PG modificado con PTR con la mezcla de AO y AG como AE. La Figura B_{1.a} representa tanto las reacciones de esterificación de los grupos funcionales carboxilo de los ácidos entrecruzantes con los grupos hidroxilo del PG, como las reacciones de eterificación entre los OH del PG y los OH de los AE. En la Figura B_{1.b} el AG reacciona consigo mismo mediante reacciones de esterificación y a su vez se entrecruza con el PG, cumpliéndose también esto último para el AO. Finalmente, la Figura B_{1.c} muestra las reacciones que podrían llevarse a cabo entre los dos AE, sumado a las reacciones de eterificación y esterificación con el PG.

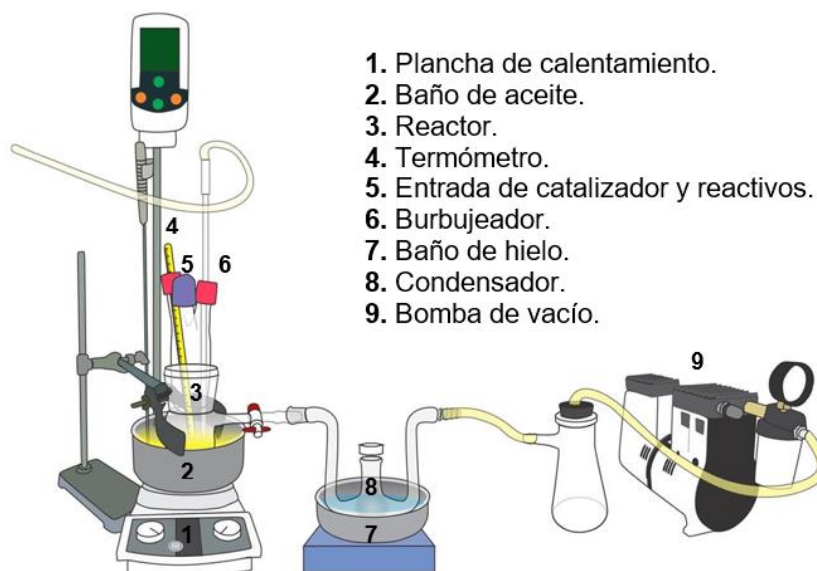
Figura B₁. Posibles reacciones principales que ocurrirían en la esterificación del PG modificado con PTR y los dos ácidos usados como AE, el AO y el AG.



ANEXO C. Montaje utilizado para la polimerización y el entrecruzamiento

El montaje utilizado tanto para la polimerización como para el entrecruzamiento se muestra en la Figura C₁, el cual consta de un reactor de 50 ml con tres entradas: una para el termómetro con el fin de controlar la temperatura de reacción, otra para el flujo de nitrógeno necesario para mantener una atmósfera inerte y permitir que los reactivos permanezcan en contacto; y la última para la adición del catalizador y de los reactivos. Además, el reactor cuenta con una salida lateral conectada a un condensador, que se encuentra sumergido en un baño de hielo con el fin de condensar el vapor de agua que se produce en la reacción, y que a su vez está conectado a una bomba de vacío. Todo el montaje tiene el propósito de extraer el agua que se genera como subproducto para garantizar así el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación de los productos. La temperatura de reacción se mantiene gracias a la transferencia de calor desde un baño de aceite mineral en una plancha de calentamiento.

Figura C₁. Montaje experimental para la síntesis de los HG.



ANEXO D. Cantidad de PTR y establecimiento de la temperatura de reacción

En la tesis titulada “Efecto de la adición de pentaeritritol durante la polimerización del glicerol sobre la morfología final del polímero” desarrollada en el GIP, se determinaron las condiciones óptimas para la modificación de PG con PTR, por lo que en este trabajo se van a tomar las condiciones registradas en la Tabla D₁.

Tabla D₁. Condiciones base para determinar la cantidad de PTR a utilizar en el diseño de experimentos.

Temperatura (°C)	Relación molar (glicerol/PTR)
150	1:0,084

Para determinar la cantidad de PTR se tiene en cuenta la siguiente ecuación:

$$\text{moles OH} = \frac{(\text{masa promedio PG en g}) \left(\text{I.H} \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right)}{\left(\frac{1000 \text{ mg KOH}}{1 \text{ g KOH}} \right) \left(56,1 \frac{\text{g KOH}}{\text{mol}} \right)}$$

Donde la masa promedio de PG trabajada en dicha tesis fue de 5,14 g y el I.H de 346,52 mg KOH/g.

Reemplazando valores en la ecuación anterior, se obtendrían 0,032 moles de OH.

Teniendo en cuenta que la RM Glicerol:PTR de 1:0,084 se halla a partir de la RM PG:PTR de 1:1,5; se toma este último valor para encontrar los gramos de PTR necesarios para la síntesis. Al tener el PTR funcionalidad 4, debido a la cantidad de grupos hidroxilo que posee en su estructura, el cálculo de moles de PTR se realiza de la siguiente manera:

$$\text{moles PTR} = \frac{(0,032 \text{ mol de OH}) * (1,5)}{(4)} = 0,012 \text{ moles PTR}$$

En gramos equivale a:

$$\text{g PTR} = (0,012 \text{ mol}) * \left(136,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = \mathbf{1,621 \text{ g PTR}}$$

ANEXO E. Protocolo de polimerización del glicerol modificado con PTR

El protocolo para la obtención de PG modificado con PTR, se describe en los siguientes pasos:

- **Paso N°1:** Se adicionan al reactor 10 ml de glicerol y 1,621 g de PTR, calentando la mezcla hasta una temperatura de 150°C establecida como la temperatura de reacción. Dentro del reactor se burbujea nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y para que haya un contacto mayor entre los reactivos; a la vez se genera una presión de vacío de 22 inHg con la bomba.
- **Paso N°2:** Como catalizador se inyecta ácido sulfúrico al 5,2% p/p una vez la temperatura se estabilice en 150°C. Cada vez que se adicione el catalizador o algún reactivo, es necesario suspender el suministro de nitrógeno y apagar la bomba con el fin de evitar desplazamientos hacia el condensador o trampas y perder así material reaccionante.
- **Paso N°3:** El tiempo de polimerización antes de llegar al punto de gel se establece en 24 min (mediante pruebas preliminares), de tal forma que el polímero aún pueda reaccionar con la mezcla de ácidos como AE, pues al ser mayor el tiempo de polimerización el polímero llegará al punto de gel sin poder entrecruzarse.

ANEXO F. Ejemplo de cantidad utilizada como AE en el desarrollo experimental

Inicialmente se calculan las moles de OH en base al I.H referenciado (890,99) para un peso promedio de PG de 4,556 g hallado mediante pruebas preliminares. El PG es polimerizado hasta adquirir una viscosidad necesaria sin llegar al punto de gel, con el fin de que posteriormente pueda entrecruzarse mediante reacciones de esterificación y eterificación.

$$\text{moles OH} = \frac{(\text{masa promedio PG}) \left(\text{I.H} \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right)}{\left(\frac{1000 \text{ mg KOH}}{1 \text{ g KOH}} \right) \left(56,1 \frac{\text{g KOH}}{\text{mol}} \right)} = \frac{(4,556 \text{ g}) \left(890,99 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right)}{\left(\frac{1000 \text{ mg KOH}}{1 \text{ g KOH}} \right) \left(56,1 \frac{\text{g KOH}}{\text{mol}} \right)} = \mathbf{0,072 \text{ moles OH}}$$

Tomando como ejemplo la RM OH:COOH 1:0,07 del diseño de experimentos planteado:

$$\text{moles COOH} = (0,072 \text{ moles OH}) * \left(\frac{0,07 \text{ moles COOH}}{1 \text{ mol OH}} \right) = \mathbf{0,005 \text{ moles COOH}}$$

Con una relación molar entre ácidos de 80%AO-20%AG:

$$\text{moles AO} = (0,005 \text{ moles COOH}) * (0,8) = 0,004 \text{ moles AO}$$

$$\text{moles AG} = (0,005 \text{ moles COOH}) * (0,2) = 0,001 \text{ moles AG}$$

En gramos equivale a:

$$g \text{ AO} = \frac{(N^\circ \text{ moles AO}) * (PM \text{ AO})}{(\text{Funcionalidad})} = \frac{(0,004 \text{ moles AO}) * \left(282,46 \frac{\text{g AO}}{\text{mol AO}} \right)}{1} = 1,139 \text{ g AO}$$

$$g \text{ AG} = \frac{(N^\circ \text{ moles AG}) * (PM \text{ AG})}{(\text{Funcionalidad})} = \frac{(0,001 \text{ moles AG}) * \left(170,12 \frac{\text{g AG}}{\text{mol AG}} \right)}{1} = \mathbf{0,171 \text{ g AG}}$$

Como el AO se encuentra en fase líquida, el volumen requerido es:

$$V \text{ AO} = \frac{(g \text{ AO})}{\left(0,895 \frac{\text{g AO}}{\text{ml AO}} \right)} = \frac{(1,139 \text{ g AO})}{\left(0,895 \frac{\text{g AO}}{\text{ml AO}} \right)} = \mathbf{1,272 \text{ ml AO}}$$

ANEXO G. Experimentación previa para determinar el orden de agregación de los ácidos en el entrecruzamiento

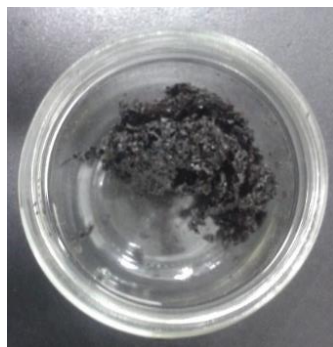
La cantidad de AO y AG utilizada como AE resultó determinante en la formación del hidrogel, ya que a mayor cantidad de cualquiera de éstos dos ácidos se obtuvo como resultado un polímero cuya apariencia no era similar a la de un HG debido a que el entrecruzamiento no se daba por completo, observándose cantidades de ácido sin reaccionar en la muestra final. Las RM OH:COOH mayores a 1:0,1 utilizando la combinación de porcentajes entre ácidos 90%AO-10%AG, no permitieron obtener resultados favorables; por lo que se establecieron estos valores como referencia para trabajar con relaciones menores.

Se sintetizó el hidrogel con RM OH:COOH 1:0,05 y porcentaje entre ácidos de 80%AO-20%AG para definir el orden en que se debían agregar los AE. Se llevaron a cabo tres experimentos:

- Agregando primero el AG

Una vez obtenido el PG, se esterifica con una mezcla de AO y AG como AE. El AG se inyectó inicialmente y luego de aproximadamente 10 minutos de reacción se adicionó el AO. El PGE obtenido presentó una estructura bastante rígida pero con algunas partes blandas al tacto, siendo más complejo retirarla del reactor pues se quedaba prácticamente adherida a éste. Por las razones mencionadas anteriormente no se escoge ésta como la forma de adición.

Figura G₁. HG de RM 1:0,05 (80%AO-20%AG), agregando primero el AG y luego el AO.



- Agregando primero el AO

Para el segundo experimento, se decidió agregar primero el AO y luego de aproximadamente 15 min de reacción el AG. El producto final fue un material aceitoso y bastante viscoso, sin presentar una apariencia de HG. Tampoco se escoge ésta como la forma de adición.

Figura G₂. HG de RM 1:0,05 (80%AO-20%AG), agregando primero el AO y luego el AG.



- Agregando los dos ácidos al tiempo

Se adicionaron al tiempo los dos ácidos al reactor luego de ocurrir la polimerización, mezclándolos previamente en un vidrio reloj. El producto final fue un PGE bastante firme pero no tan rígido como cuando se agregó primero el AG, sin un aspecto aceitoso y visualmente era la muestra que más apariencia de HG obtuvo. Además la muestra fue mucho más fácil de extraer una vez terminado el entrecruzamiento, lo cual se evidenció en su peso. Por esto se escoge ésta como la forma de adición.

Figura G₃. HG de RM 1:0,05 (80%AO-20%AG), agregando los dos ácidos al tiempo.



ANEXO H. Protocolo de entrecruzamiento del PG modificado con una mezcla de AO y AG

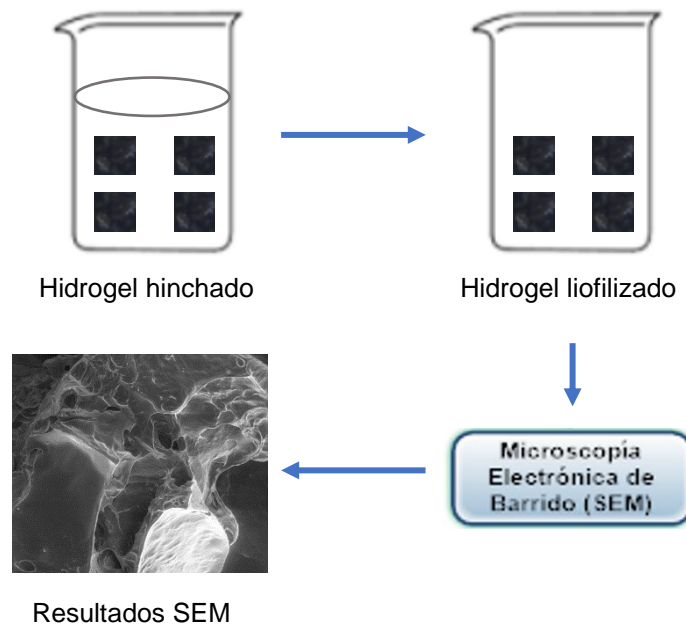
El protocolo para la obtención de los PGE luego de finalizada la polimerización, es el siguiente:

- **Paso N°1:** Transcurridos los 24 minutos establecidos de polimerización, se adiciona la mezcla de AO y AG correspondiente a las RM del diseño de experimentos. De igual forma que en la polimerización, cada vez que se agregue un reactivo se suspende el suministro de nitrógeno y se apaga la bomba con el fin de evitar desplazamientos hacia el condensador o trampas y perder así material reaccionante.
- **Paso N°2:** En este caso no es necesario inyectar más catalizador, ya que la cantidad de ácido sulfúrico adicionada en la polimerización es suficiente para catalizar también las reacciones de esterificación.
- **Paso N°3:** El tiempo de entrecruzamiento se establece en un rango de 18-24 min, según de la cantidad de AO y AG que se esté utilizando. Entre más AO se adicione la muestra tarda más tiempo en alcanzar el punto de gel debido a que éste agente hace que la muestra pierda viscosidad al encontrarse en fase líquida. Cuando el AG está presente en mayor cantidad, el tiempo es menor debido a que se aumenta la viscosidad al encontrarse éste agente en fase sólida.
- **Paso N°4:** Una vez finalizado el entrecruzamiento, es decir, alcanzando el material su punto de gel, se suspende el suministro de nitrógeno y se apaga la bomba para proceder a desmontar la muestra de PGE obtenida, que posteriormente es almacenada en un recipiente de vidrio previamente pesado y rotulado.



ANEXO I. Preparación de la muestra para la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El HG es hinchado en agua destilada durante 24 horas para luego ser liofilizado con el fin de poder ver de manera más clara los poros de las muestras. La liofilización se realizó en un equipo *VirTis AdVantage Es-S3* mediante un secado al vacío bajo condiciones de 0 hasta -40°C y de -40°C hasta 30°C cada $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ disminuyendo la presión desde 1 atm hasta 0,526 atm. En la Figura I₁ se ejemplifican las etapas.

Figura I₁. Técnica de preparación de HG sintetizados para realizarles el análisis SEM.



ANEXO J. Análisis fisicoquímico del abono utilizado en la evaluación preliminar

	LABORATORIO QUÍMICO DE CONSULTAS INDUSTRIALES	Código: F-PA-02	
	POST-ANALITICO	Versión: 05	
	INFORME DE RESULTADOS	Fecha: 2012/01/16	
		Página 1 de 2	



Acreditación por el IDEAM según la Resolución No. 1111 de 2012, en los parámetros pH, DRO, DQO, SOT, Sólidos, SARM, grasas y aceites en aguas, metales totales y disueltos en aguas, metales traza en suelos y tasa de muestras puntuales y compuestas



Autorización del Ministerio de la Protección Social, mediante la resolución 1615 de 2012, para la realización de análisis físicos, químicos y microbiológicos al agua para consumo humano

Informe de resultados No.	I-18-037	Fecha de emisión:	Febrero 17 de 2016
Cliente:	LAURA ALEJANDRA GOMEZ GOMEZ		
Dirección del cliente:	Carrera 9 A No. 9-31		
Solicitud de servicio No.	16-018	No. de muestras:	01
Fecha de recepción de las muestras:	Enero 27 de 2016		
Muestras recibidas por:	Amparo López		
Fecha de análisis:	Enero 27 de 2016 – Febrero 17 de 2016		

1. ANALISIS FISICOQUIMICO

Codificación de la Muestra:	16-018-01	Tipo de muestra:	Compuesta
Identificación de la muestra:	VIVERO MENZULY		
Matriz de la muestra:	Abono		
Muestreo realizado por:	El Cliente		
Lugar y punto de muestreo:	Fledecuesta / Vivero Menzuly		
Fecha del muestreo:	Enero 03 de 2016		





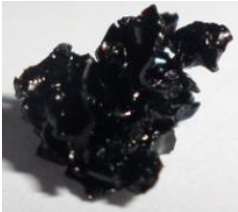
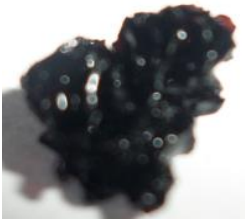

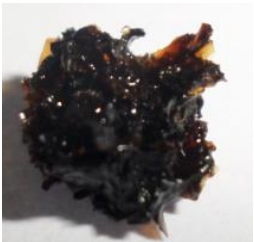
PARAMETRO	RESULTADO	MÉTODO/ NORMA
pH (Unidades de pH)	6,72	Potenciométrico / NTC 5167
Humedad (%)	28,06	Gravimétrico / NTC 5167
Conductividad (µS/cm)	576	Conductivimétrico / NTC 5167
Cenizas (%)	57,76	Gravimétrico/ NTC 5167
Carbono Orgánico Oxidable Total (% COOT)	4,94	Titrimétrico/ NTC 5167
Nitrógeno (% N)	1,30	Nitrosato-Titrimétrico/ NTC 5167
Fósforo (% P ₂ O ₅)	0,12	Espectrofotométrico/ NTC 5167
Calcio (%CaO)	1,04	Absorción Atómica/ NTC 5167
Cobre (mg Cu/Kg)	2,01	Absorción Atómica/ NTC 5167
Magnesio (% MgO)	0,14	Absorción Atómica/ NTC 5167
Potasio (% K ₂ O)	0,079	Absorción Atómica/ NTC 5167
Sodio (% Na)	0,03	Absorción Atómica/ NTC 5167
Hierro (% Fe)	0,29	Absorción Atómica/ NTC 5167
Cinc (mg Zn/Kg)	16,87	Absorción Atómica/ NTC 5167
Manganeso(mg Mn/Kg)	0,0053	Absorción Atómica/ NTC 5167
Azufre (% S)	0,011	Espectrofotométrico/ NTC 5167

Ciudad Universitaria Carrera 27 Calle 9 – Edificio Camilo Torres/ Laboratorio 222
 Consultador: (7) 6344000 Ext. 1469-2463-2465, Telefax: (7) 6349009
 Página web: <http://ciencias.uis.edu.co/lqci/> E-mail: labquimco@gmail.com; labquimco@uis.edu.co
 Bucaramanga - Colombia

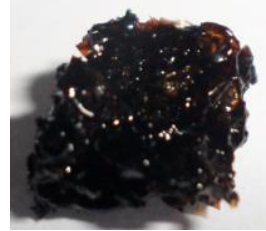
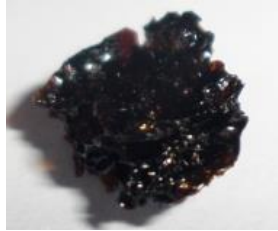
ANEXO K. HG sintetizados secos e hinchados

Los HG sintetizados y posteriormente hinchados para cada RM y porcentaje entre ácidos se muestran en la Tabla K₁.

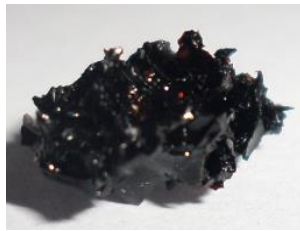
Tabla K₁. HG sintetizados secos e hinchados.

HIDROGEL SECO	HIDROGEL HINCHADO
RM 1:0,07 80%AO-20%AG	
	
RM 1:0,07 50%AO-50%AG	
	
RM 1:0,07 30%AO-70%AG	
	
RM 1:0,05 80%AO-20%AG	
	

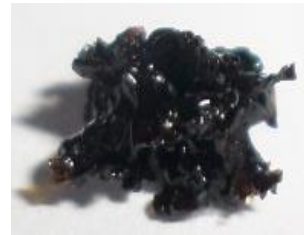
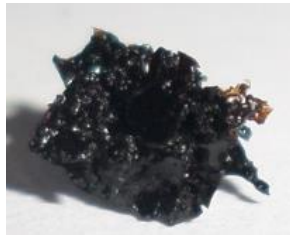
RM 1:0,05 50%AO-50%AG



RM 1:0,05 30%AO-70%AG



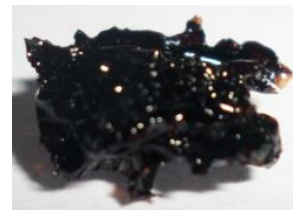
RM 1:0,03 80%AO-20%AG



RM 1:0,03 50%AO-50%AG



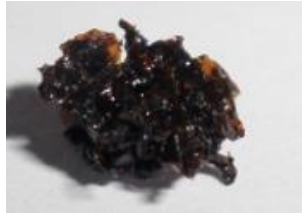
RM 1:0,03 30%AO-70%AG



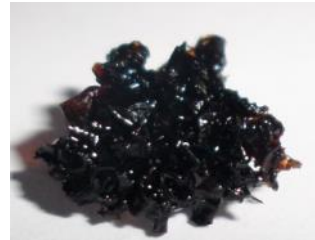
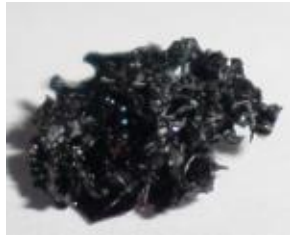
RM 1:0,01 80%AO-20%AG



RM 1:0,01 50%AO-50%AG



RM 1:0,01 30%AO-70%AG



ANEXO L. Termograma de los precursores del PGE

Figura L₁. Termograma del Glicerol.

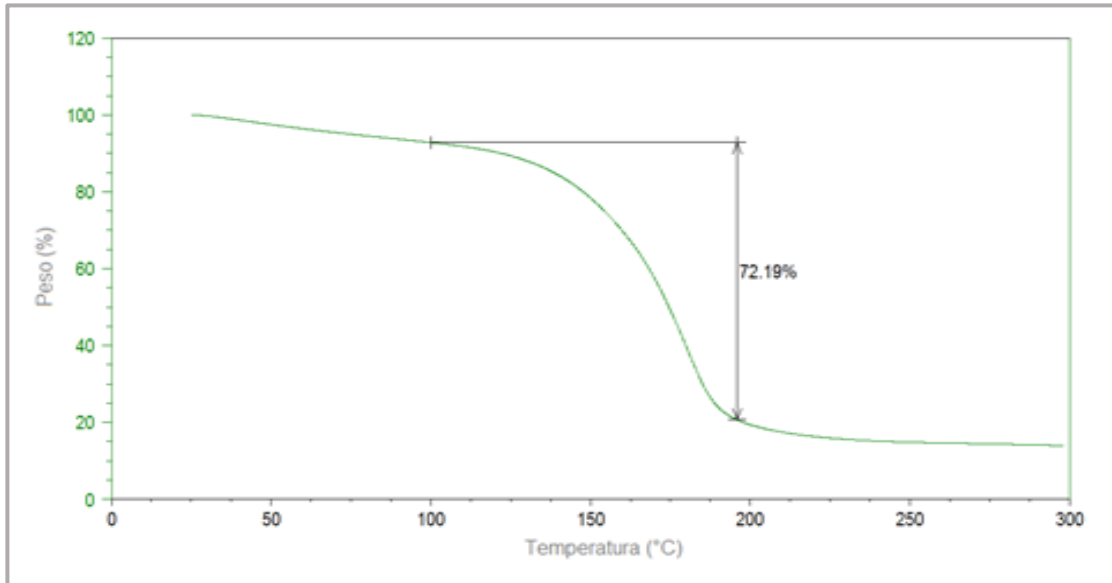


Figura L₂. Termograma del PG.

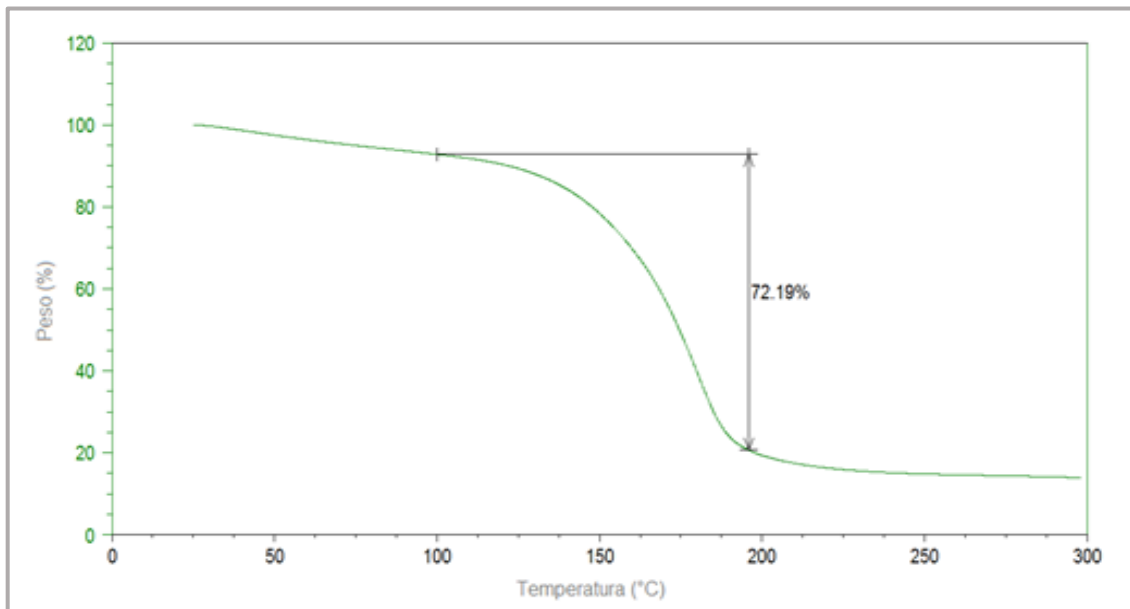


Figura L₃. Termograma del AG.

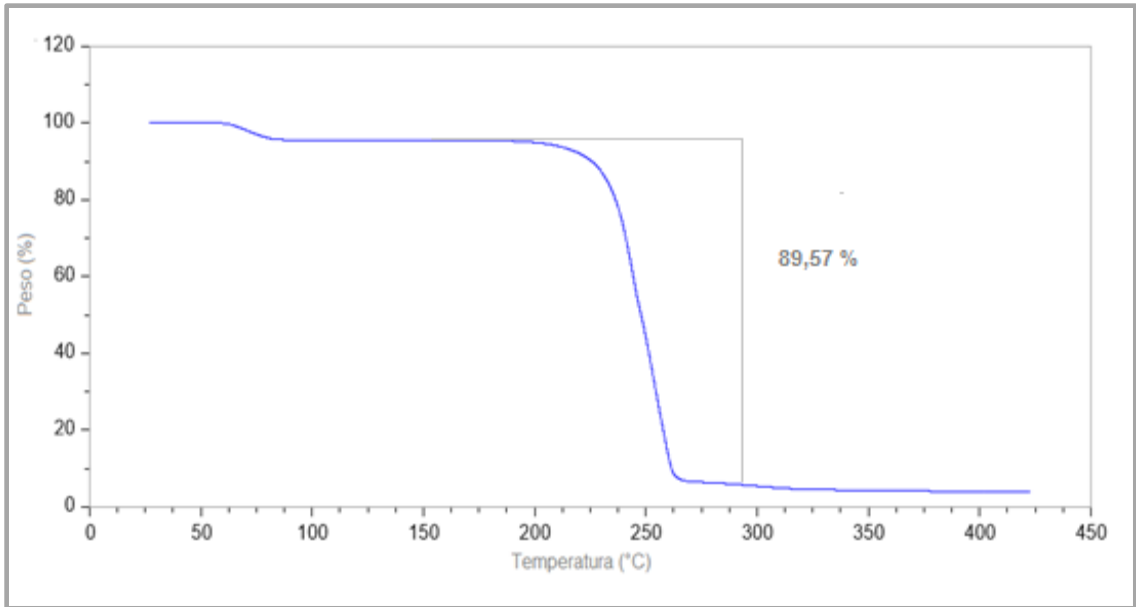
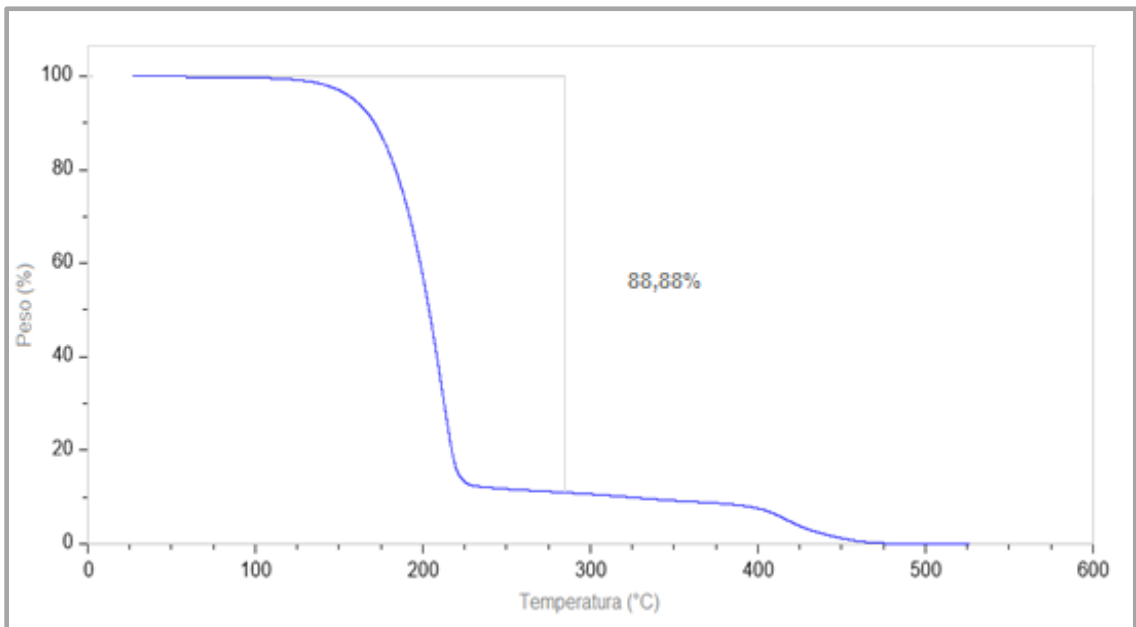


Figura L₄. Termograma del AO.



ANEXO M. Caracterización de un HG+ sin PTR

Figura M₁. Termograma obtenido con la técnica TGA para una muestra de RM 1:0,07 y porcentaje entre ácidos 80%AO-20%AG sintetizada sin PTR.

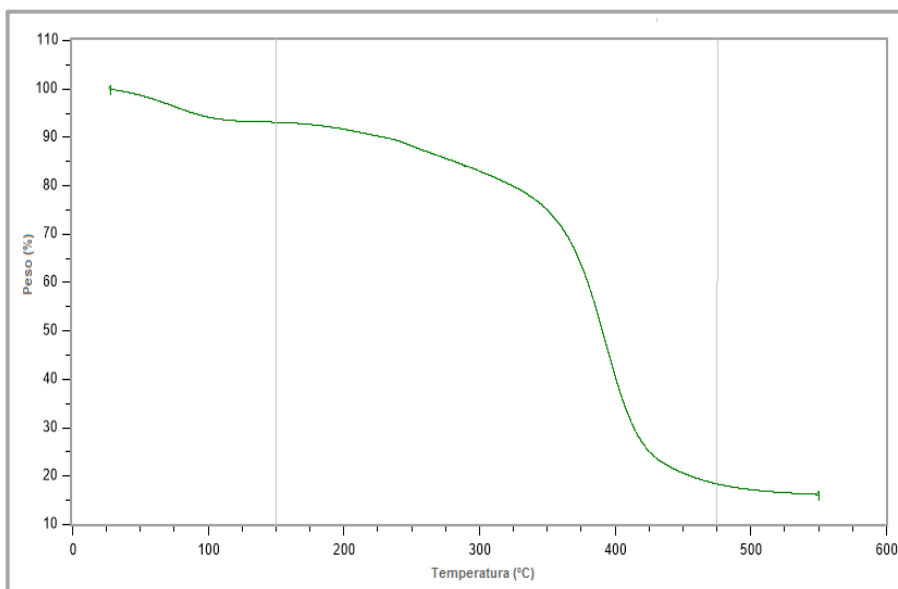
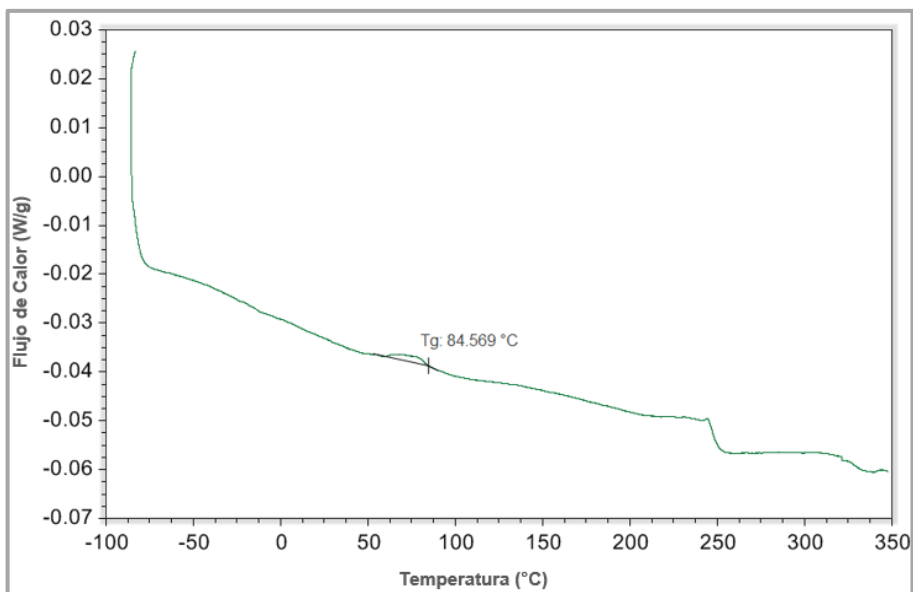






Figura M₂. Prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para una muestra de RM 1:0,07 y porcentaje entre ácidos 80%AO-20%AG sintetizada sin PTR.



ANEXO N. Protocolo de la prueba para determinar el contenido de humedad del abono al diseño de experimentos propuesto

En la Tabla N₁ se describen los pasos a seguir para la prueba en mención.

Tabla N₁. Protocolo de la prueba de capacidad de retención de agua del abono.





Paso N°1	Paso N°2
<p>Se pesan 15 g de abono para cada nivel del diseño de experimentos y se disponen en recipientes previamente rotulados (1-0%HG, 1'-1%HG, 1''-2%HG). El peso del recipiente debe ser registrado antes de pesar el abono.</p> 	<p>Se introducen las muestras de abono al horno para un secado previo de 2 horas a una temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, con el fin de retirar la humedad presente antes de iniciar la prueba.</p>  <p style="text-align: center;"><i>Muestras luego del secado</i></p>
Paso N°3	Paso N°4
<p>Transcurridas las 2 horas, se pesan las muestras y con base a la cantidad de abono seco que se obtuvo, se pesan y adicionan las cantidades de HG correspondientes.</p> 	<p>A la mezcla abono-HG se agregan 20 ml de agua dejándola 45 minutos para que drene, con el fin de que el HG cuente con el tiempo suficiente para hincharse.</p> 

Paso N°5	Paso N°6
<p>Transcurridos los 45 min de drenaje, se pesan y ubican las muestras (mezcla abono-HG) en el horno a una temperatura de $110^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ en un período de 12-16 horas para secar el material.</p> 	<p>Transcurrido el tiempo de secado, las muestras son pesadas para determinar el contenido de humedad del material. El secado continuará hasta que el cambio en la masa luego de dos períodos consecutivos (mayores a 1 hora) sea una cantidad superior a 0,1%.</p> 

ANEXO O. Protocolo de la prueba de capacidad de retención de agua del abono para el diseño de experimentos propuesto

En la Tabla O₁ se describen los pasos a seguir para la prueba en mención.

Tabla O₁. Protocolo de la prueba de capacidad de retención de agua del abono.

Paso N°1	Paso N°2
<p>Se pesan 15 g de abono para cada nivel del diseño de experimentos y se disponen en recipientes previamente rotulados.</p> 	<p>De acuerdo al porcentaje de HG a trabajar, se pesa la cantidad correspondiente con base en los 15 g de abono.</p> 
<p>Una vez pesada la cantidad de HG, se agrega al abono. A la mezcla abono-HG se adicionan 20 ml de agua, dejándola sumergida durante 50 minutos con el fin de que el HG cuente con el tiempo suficiente para hincharse.</p> 	<p>Disponer de papel filtro sobre un embudo, ubicando éste último sobre una probeta.</p> 

Paso N°5	Paso N°6
<p>Transcurridos los 50 minutos de absorción, se ubica la mezcla abono-HG sobre el papel filtro durante 40 minutos para que inicie el drenaje.</p>	<p>Transcurridos los 40 minutos se mide la cantidad de agua drenada en las probetas con una pipeta. La cantidad de agua aquí medida corresponde al resultado final de la prueba.</p>
	

ANEXO P. Prueba t para evaluar si difieren de manera significativa los datos obtenidos en la prueba de capacidad de retención de agua del abono

Se realiza el análisis estadístico para determinar si los resultados obtenidos (Ver Tabla P₁) al agregar 1% de HG y 2% de HG difieren de manera significativa respecto al abono testigo.

Tabla P₁. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua del abono.

% HG	Réplica 1 (ml)	Réplica 2 (ml)	Réplica 3 (ml)
0% HG	9,00	8,90	9,10
1% HG	8,00	8,70	7,50
2% HG	7,20	7,30	6,70

La prueba t se basa en una prueba de hipótesis sobre medias en poblaciones distribuidas normalmente. Las dos hipótesis que se plantean son:

- **Hipótesis nula:** Los promedios de las pruebas se consideran iguales. En éste caso el promedio de la prueba realizada con 1% de HG sería igual al promedio de la prueba realizada con el abono testigo. De igual forma se plantea que el promedio de la prueba realizada con 2% de HG sea igual al obtenido con el abono sin HG.
- **Hipótesis alternativa:** Los promedios de las dos pruebas son diferentes.

Con la prueba t se define un intervalo de confianza fuera del cual se encuentra la región crítica donde se rechazará la hipótesis nula, es decir, si el valor de t_0 calculado se encuentra dentro del intervalo de confianza, la hipótesis nula **no** será rechazada.

Los parámetros a calcular son descritos por las siguientes ecuaciones:

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1) * s_1^2 + (n_2 - 1) * s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t_0 = \frac{y_{prom,1} - y_{prom,2}}{S_p * \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde:

- n_1 y n_2 representan la cantidad de datos para cada nivel, como ésta prueba se hizo por triplicado para todos los niveles hay tres datos.
- s_1 y s_2 son las desviaciones estándar de cada grupo de datos a comparar.
- $y_{prom,1}$ y $y_{prom,2}$ son los promedios de cada grupo de datos a comparar.

Así, se requiere conocer los siguientes valores de los datos tabulados en la Tabla P₁:

Tabla P₂. Promedio y desviación estándar para cada nivel.

Nivel	Promedio	Desviación estándar
0% HG	9,00	0,10
1% HG	8,07	0,60
2% HG	7,07	0,32

Reemplazando los datos para calcular el valor de S_p y t_0 , se obtiene:

$$S_p^2 = \frac{(3 - 1) * 0,10^2 + (3 - 1) * 0,60^2}{3 + 3 - 2} = 0,19$$

$$S_p = \sqrt{0,19} = 0,43$$

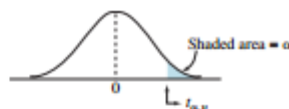
$$t_0 = \frac{9,00 - 8,07}{0,43 * \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = 2,65$$

Para determinar el intervalo de confianza se utiliza el valor común de nivel de probabilidad ($\alpha = 0,05$) y se calculan los grados de libertad:

$$d_f = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) = (3 - 1) + (3 - 1) = 4$$

Con el valor de $\alpha/2$ y d_f se busca el valor del intervalo de confianza en la Tabla P₃.

Tabla P₃. Puntos porcentuales de la distribución t.



Percentage points of Student's *t* distribution

<i>df</i> / α =	.40	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.001	.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.309	636.619
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327	31.599
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.768
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
35	0.255	0.682	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	3.340	3.591
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50	0.255	0.679	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.160	3.373
inf.	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

De acuerdo a lo anterior, el intervalo de confianza está dado por $(-2,776; 2,776)$ y como el valor de t_0 se encuentra en dicho intervalo, la hipótesis nula **no** se rechaza. Con lo que se concluye que los resultados obtenidos en la prueba de capacidad de retención de agua del abono para el nivel que se utiliza 1% de HG no difieren de forma significativa respecto a los obtenidos con el abono testigo.

Para el nivel en que se usa 2% de HG se hace exactamente lo mismo, obteniendo los siguientes valores de S_p y t_0 :

$$S_p^2 = \frac{(3 - 1) * 0,10^2 + (3 - 1) * 0,32^2}{3 + 3 - 2} = 0,06$$

$$S_p = \sqrt{0,06} = 0,24$$

$$t_0 = \frac{9,00 - 7,07}{0,24 * \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = 9,95$$

Como el intervalo de confianza es el mismo y el valor de t_0 se encuentra por fuera de éste, la hipótesis nula **si** se rechaza, es decir, que los resultados obtenidos en la prueba de capacidad de retención de agua del abono para el nivel que se utiliza 2% de HG difieren de forma significativa respecto a los obtenidos con el abono testigo.

En la Figura P₁ se registran los resultados obtenidos en Excel, para corroborar los datos aquí calculados.

Figura P₁. Resultados de la prueba t para cada caso planteado (izquierda 1% HG, derecha 2% HG).

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales			Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales		
	Variable 1	Variable 2		Variable 1	Variable 2
Media	9,00	8,07	Media	9,00	7,07
Varianza	0,01	0,36	Varianza	0,01	0,10
Observaciones	3,00	3,00	Observaciones	3,00	3,00
Varianza agrupada	0,19		Varianza agrupada	0,06	
Diferencia hipotética de las medias	0,00		Diferencia hipotética de las medias	0,00	
Grados de libertad	4,00		Grados de libertad	4,00	
Estadístico t	2,65		Estadístico t	9,95	
P(T<=t) una cola	0,03		P(T<=t) una cola	0,00	
Valor crítico de t (una cola)	2,13		Valor crítico de t (una cola)	2,13	
P(T<=t) dos colas	0,06		P(T<=t) dos colas	0,00	
Valor crítico de t (dos colas)	2,78		Valor crítico de t (dos colas)	2,78	