

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

OBTENCIÓN DE HIDROGELES DE NANOCELULOSA A PARTIR DE FIBRAS DE ABACÁ

ELABORACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE NANOCELULOSA DE ABACÁ MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTERMAL

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
AGROINDUSTRIAL**

KAREN MISHELLE CELI SUQUILLO

karen.celi@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. OMAR FERNANDO BONILLA HIDALGO, M.SC.

omar.bonilla@epn.edu.ec

DMQ, marzo 2023

CERTIFICACIONES

Yo, KAREN MISHELLE CELI SUQUILLO declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



KAREN MISHELLE CELI SUQUILLO

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por KAREN MISHELLE CELI SUQUILLO, bajo mi supervisión.



**ING. OMAR FERNANDO BONILLA HIDALGO, M.SC.
DIRECTOR**

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

KAREN MISHALLE CELI SUQUILLO

ING. OMAR FERNANDO BONILLA HIDALGO, M.SC.

DEDICATORIA

A mis padres, Pepe y Sandra, quienes siempre me brindaron un apoyo incondicional, en especial a mi papi quien ha estado conmigo en todo momento y me ha enseñado la importancia del estudio y la satisfacción de cada centavo ganado mediante el esfuerzo constante.

A mis hermanas, Eli y July, quienes a pesar de nuestros problemas siempre me han demostrado su apoyo y su cariño.

A mi novio, Darío, por su cariño y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por entregarme sabiduría y fortaleza para cumplir mis metas y permitirme seguir a pesar de las adversidades.

A mis padres y hermanas, por su apoyo y sobre todo por el amor y cariño que me han brindado.

A Darío por estar a mi lado en los buenos y malos momentos durante mi formación profesional.

A mi familia en general, por estar siempre presentes en mi vida.

Al Ing. Omar Bonilla, quien fue mi tutor, por su paciencia, ayuda y guía durante el proyecto

A la Ing. Cristina Riofrio e Ing. Hilda Trujillo, del Centro Textil Politécnico, quienes con su experiencia supieron brindarme su ayuda y tiempo durante la realización experimental del proyecto.

A la Ing. Vanessa Sánchez por compartirme la experiencia de su proyecto de titulación, el cual me fue de mucha ayuda para el desarrollo de mi trabajo de integración curricular.

A la Escuela Politécnica Nacional, por las enseñanzas adquiridas durante mi formación profesional.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Alcance	2
1.4 Marco teórico	3
1.4.1 Abacá.....	3
1.4.2 Nanocelulosa	5
1.4.3 Tipos de nanocelulosa.....	5
1.4.3.1 Nanocristales de celulosa (CNC).....	6
1.4.3.2 Nanofibrillas de celulosa (CNF).....	7
1.4.4 Hidrogeles.....	8
1.4.4.1 Tipos de hidrogeles.....	9
1.4.5 Método de elaboración de hidrogeles mediante síntesis hidrotérmica.....	10
1.4.6 Caracterización de los hidrogeles	11
1.4.6.1 Prueba de hinchamiento.....	11
2. METODOLOGÍA.....	13
2.1 Materiales, reactivos y equipos.....	13
2.2 Obtención de CNC de fibra de abacá	15
2.3 Obtención de hidrogeles de CNC a partir de fibra de abacá.....	17
2.4 Caracterización de hidrogeles	19
3. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	19
3.1 Resultados	19
3.2 Conclusiones.....	24
3.3 Recomendaciones	24
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
5. ANEXOS	29

ANEXO I. Ejemplos de cálculo	29
ANEXO II. Conjunto de datos obtenidos en la caracterización de hidrogeles.....	31

RESUMEN

La planta de abacá pertenece a la familia de las Musáceas, su producto de interés corresponde a las fibras extraídas de su pseudotallo. Para la obtención de nanocristales de celulosa se debe destruir las regiones no cristalinas mediante hidrólisis ácida; los nanocristales se emplean en la elaboración de hidrogeles que permiten absorber altas cantidades de agua. El objetivo del proyecto fue obtener hidrogeles a partir de CNC de abacá mediante síntesis hidrotermal. El proceso de obtención de celulosa inició cortando las fibras de abacá a longitudes de 5 cm, seguido de una digestión con hidróxido de sodio para obtener una pulpa que se lavó con abundante agua, después se secó la pulpa de celulosa. Se molió la celulosa, se realizó una hidrólisis ácida a 45°C por 45 minutos y se diluyó en agua desionizada tipo 1 en una relación 1:10, se centrifugó a 1500 rpm por 20 minutos y realizó una diálisis hasta tener pH neutro, se sonicó a 40% de amplitud y se filtró a tamaño de 4 μm para obtener una solución de cristales de nanocelulosa (CNC). Para la obtención del hidrogel, la solución de CNC se concentró al 4%, se sonicó a una amplitud del 40% y se agitó, después se colocó una muestra de la solución en el reactor que trabajó a 100 o 120°C durante 20 horas. El proceso se repitió para concentraciones de 5 y 6% de CNC. Se obtuvieron hidrogeles con una concentración del 6% de CNC con una mayor estabilidad en su estructura, el mayor porcentaje de hinchamiento y contenido de agua en equilibrio fue de 41.32% y 29.94% respectivamente, para una concentración del 4% a 100°C.

PALABRAS CLAVE: celulosa, hidrólisis ácida, nanocristales, hidrogel.

ABSTRACT

The abaca plant belongs to the Musaceae family, its product of interest corresponds to the fibers extracted from its pseudostem. To obtain cellulose nanocrystals the non-crystalline regions must be destroyed by acid hydrolysis; nanocrystals are used in the production of hydrogels that allow the absorption of high amounts of water. The objective of the project was to obtain hydrogels from abaca CNC by hydrothermal synthesis. The process for obtaining cellulose began by cutting the abaca fibers to lengths of 5 cm next followed by digestion with sodium hydroxide to obtain a pulp that was washed with most of water later the cellulose pulp was dried. The cellulose was ground next an acid hydrolysis was carried out at 45°C for 45 minutes and it was diluted in type I deionized water using a liquor ratio of 1:10, it was centrifuged at 1500 rpm for 20 minutes and a dialysis was carried out until it had a neutral pH. This product was sonicated at 40% amplitude and filtered to a size of 4 μm to obtain a solution of cellulose nanocrystals (CNC). To obtain the hydrogel the CNC solution was concentrated to 4%, sonicated at a 40% amplitude and stirred then a sample of the solution was placed in the reactor that worked at 100 or 120°C for 20 hours. This process was repeated for concentrations of 5 and 6%. Hydrogels were obtained with a concentration of 6% of CNC have a greater stability in its structure; the highest percentage of swelling and equilibrium water content were 41.32% and 29.94% respectively for a concentration of 4% at 100°C.

KEYWORDS: cellulose, acid hydrolysis, nanocrystals, hydrogel.

1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Los hidrogeles son redes tridimensionales poliméricas que son capaces de absorber grandes cantidades de agua. En base al origen, los hidrogeles se clasifican en hidrogeles naturales que son elaborados a partir de polímeros de origen natural, como los polisacáridos y las proteínas, mientras que los hidrogeles sintéticos son elaborados utilizando polímeros sintéticos, como el ácido poliacrílico, el polihidroxietilmetacrilato y el polietilenglicol. Los hidrogeles naturales presentan ventajas como la biocompatibilidad, biodegradabilidad y bajo costo y son usados principalmente en la medicina regenerativa de tejidos; mientras que los hidrogeles sintéticos presentan mejores propiedades mecánicas y características más estables, sin embargo, una desventaja de los hidrogeles sintéticos es que algunos se degradan en productos no deseados como ácidos, por lo que no se los puede usar en la medicina regenerativa de tejidos (Ramírez, Benítez, Rojas de Astudillo & Rojas de Gáscue, 2016; Pettinelli, 2020).

El método de síntesis hidrotermal consiste en someter a un material a elevadas temperaturas y presiones dentro de un reactor, lo que ocasiona que los cristales de nanocelulosa (CNC) sufran un proceso de desulfatación, con lo que se reduce la carga superficial de los cristales y se fomenta la gelificación de la solución de CNC (Lewis, Derakhshandeb, Hatzikiriakos, Hanad & MacLachlan, 2016).

En el caso de las soluciones con polímeros de origen natural, como los obtenidos a partir de celulosa, la gelificación se produce a temperaturas en un rango de 80 a 120 °C y una presión de 1 atm. Los tiempos de residencia para la formación de hidrogeles de origen natural son largos, mientras que las concentraciones de las soluciones utilizadas varían entre 1 a 7 % (Lewis et. al, 2016).

El procedimiento de síntesis hidrotermal para la formación de hidrogeles a partir de biomasa de celulosa presenta ventajas respecto a otros métodos, tales como simplicidad del método, se requieren menos reactivos para la formación de hidrogeles, se puede controlar la forma y la estructura de los hidrogeles obtenidos y además es posible controlar con mayor facilidad la temperatura y la presión del proceso (Yong, Analapitiya, Zhen, Xi & Mingheng, 2020).

1.1 Objetivo general

Obtener hidrogeles a partir de CNC de abacá mediante síntesis hidrotermal.

1.2 Objetivos específicos

1. Determinar la concentración de soluciones acuosas de CNC y la temperatura de síntesis hidrotermal que produzcan una mejor gelificación.
2. Caracterizar los hidrogeles obtenidos mediante la prueba del grado de hinchamiento por absorción de agua.

1.3 Alcance

El desarrollo del proyecto se llevó a cabo en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional. Como materia prima se utilizaron cristales de nanocelulosa de abacá, los cuales se obtuvieron previamente de acuerdo con el proceso descrito por Herrera et. al (2019).

Primero se prepararon las 3 soluciones de CNC de abacá de las siguientes concentraciones 4, 5 y 6%, luego para el proceso de gelificación por el método de síntesis hidrotermal se colocó la solución al 4% de concentración de CNC dentro del recipiente de teflón del reactor, a continuación, se colocó el reactor a las temperaturas de ensayo de 100 y 120°C, durante 20 horas. Todas las experimentaciones se realizaron por duplicado, además se repitió el proceso para las concentraciones de 5 y 6% (Lewis et. al, 2016).

A continuación, se caracterizaron los hidrogeles por la prueba de hinchamiento, por lo que los hidrogeles obtenidos se secaron a 60 °C durante 24 horas y se obtuvieron xerogeles (hidrogeles sin contenido de agua), luego se tomó una muestra de 0.01 g y se colocó en 50 mL de agua destilada hasta que el peso del hidrogel llegó a un valor constante. (Sánchez, 2017). A partir de esta prueba se determinó el porcentaje de hinchamiento y el contenido de agua en equilibrio.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Abacá

El abacá, también conocido como cáñamo de Manila, es una planta herbácea perteneciente a la familia de musáceas denominada científicamente *Musa textiles*. Es una planta que puede alcanzar hasta los 7 m de altura, con similitud a la planta de plátano en sus flores y frutos, pero diferenciándose en la forma de sus hojas y que su fruto no es comestible. Es una planta con alta importancia en la economía debido a la fibra que se puede extraer de su pseudotallo y es empleada de manera artesanal e industrial debido a su resistencia mecánica, así como resistencia al daño en contacto con agua salada (Rodríguez, 2014).

Las mayores zonas de producción de abacá son en climas húmedos con precipitaciones entre los 1800 y 2500 mm/año, temperaturas entre los 22 a 28°C, en ausencia de vientos fuertes. En Ecuador las provincias de Santo Domingo, Esmeraldas, Manabí, Los Ríos y Pichincha cumplen con estas condiciones (Pardo, 2014).



Figura 1.1 Planta de abacá (Pardo, 2014)

Las fibras pueden alcanzar longitudes de hasta 3 m con diámetros que se encuentran entre 151,4 y 284 micras, con brillo natural y dependiendo del su lugar autóctono, sus colores varían entre blanco a habano, presentando tonalidades oscuras; su densidad es 1.3 g/cm³ (Pardo, 2014).

La fibra de abacá está compuesta en un 63,2% de celulosa, 19,6% de hemicelulosa, 5,1% de lignina, 0,5% de pectina, 10% de humedad, 1,4% de extractos acerosos y 0,2% de grasas y ceras, además presenta alta resistencia a la hidrólisis, debido a su contenido de lignina. La tasa de humedad del abacá se encuentra entre el 8 al 10%. Por otro lado, entre

sus propiedades mecánicas presenta un esfuerzo a la tracción entre 400 y 1289 MPa, con un módulo de elasticidad de 45 GPa y una elongación a la fractura del 2,7% (Pardo, 2014).



Figura 1.2.- Fibra de abacá (Pardo, 2014)

La celulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n es un homopolisacárido lineal con alto peso molecular debido a que no presenta ramificaciones en su estructura y está formado por un solo tipo de monosacárido conocido como glucosa; la celulosa es el componente mayoritario de la pared celular sobre componentes como lignina, hemicelulosa, pectina y ceras (Visakh & Sabu, 2010).

La celulosa resulta de la unión de β -glucosas unidas por enlaces 1-4 glucosídicos, su configuración más estable es la conformación de silla donde la glucosa va rotando 180° con respecto a la anterior, obteniendo un dímero llamado celobiososa, que se va repitiendo a lo largo de la cadena como se muestra en la Figura 1.3. Los grupos hidroxilos ubicados en el C₁ de la glucosa son del grupo aldehídos, por lo tanto, son reductores, por otro lado, los grupos hidroxilos del C₄ de la glucosa ubicados al extremo opuesto son alcoholes, por lo tanto, no son reductores (Vásquez, 2013).

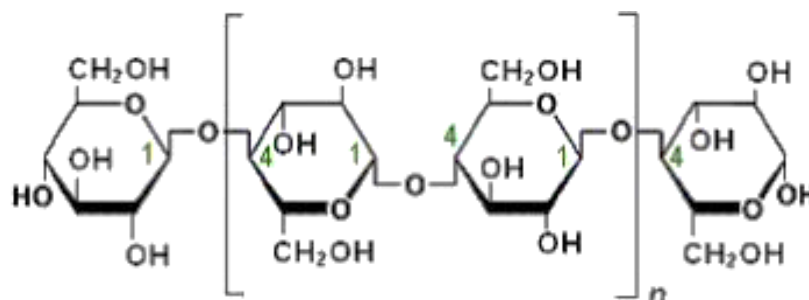


Figura 1.3. Estructura molecular de la celulosa (Vásquez, 2013).

Es un biopolímero numeroso, renovable, biodegradable y no presenta toxicidad, se pueden encontrar en la mayoría de las plantas, y en pequeñas cantidades en bacterias, hongos o algas (Castro & Delgado, 2016).

1.4.2 Nanocelulosa

La nanocelulosa se puede encontrar en forma de nanocristales y nanofibrillas o nanofibras, se caracterizan por tener dimensiones en la escala nanométrica, por lo que, comparada con la celulosa vegetal, poseen propiedades mecánicas altas, menores densidades y capacidad dieléctrica (Castro & Delgado, 2016).

De las fibras o microfibras de celulosa, se pueden obtener nanocristales de celulosa o nanofibrillas de celulosa. En la primera se debe eliminar la región no cristalina que se muestra en la Figura 1.4 mediante la adición de ácido, mientras que en la segunda se debe romper los enlaces entre fibrillas mediante tratamientos mecánicos conservando las regiones cristalinas y no cristalinas (Muñoz, 2018).

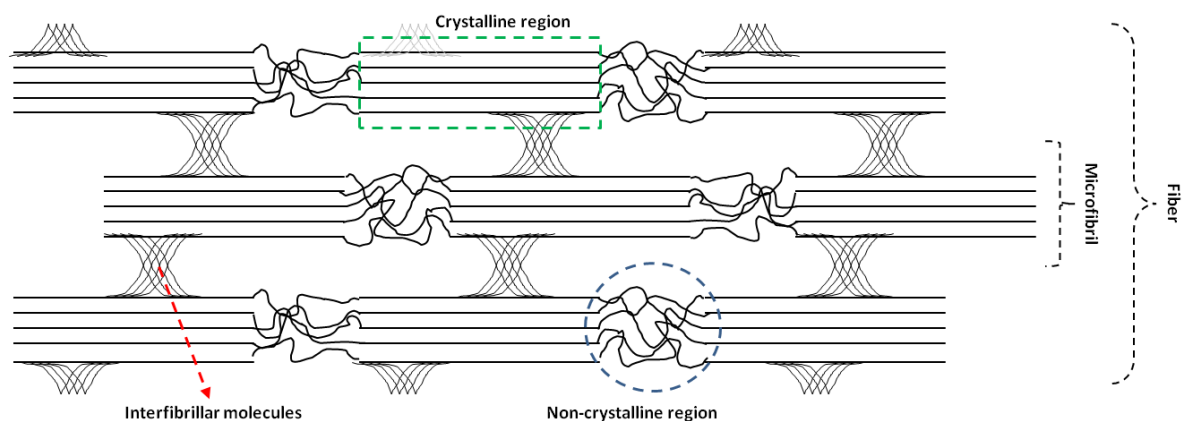


Figura 1.4. Representación de la región cristalina y no-cristalina de una fibra de celulosa (Borjesson & Westman, 2015).

1.4.3 Tipos de nanocelulosa

En 2011, la Asociación Técnica de la Industria de la Celulosa y el Papel (TAPPI) publicó las abreviaturas para diferenciar los tipos de nanocelulosas establecidas de la siguiente manera: nanocristales de celulosa (CNC) y nanofibrillas de celulosa (CNF).

1.4.3.1 Nanocristales de celulosa (CNC)

Las dimensiones de los nanocristales de celulosa presentan diámetros entre los 5 a 50 nm y longitudes entre los 100 a 500 nm. Su resistencia a la tracción está entre 7,5 a 7,7 GPa y módulo de elasticidad entre 110 a 220 GPa encontrándose por encima de materiales como el kevlar o el cable de acero, que tienen valores de resistencia a la tracción de 3,5 y 4,1 GPa, respectivamente. Los nanocristales de celulosa se degradan en un rango de temperaturas entre 183 a 330°C (Muñoz, 2018).

Uno de los procesos para la obtención de nanocristales de celulosa se da mediante hidrólisis ácida donde se rompen las regiones no cristalinas por la hidrólisis de los enlaces glucosídicos de la fibra, dando lugar a una región cristalina libre como se muestra en la Figura 1.5. Entre los parámetros más importantes a controlar durante el proceso de hidrólisis ácida de la pulpa de celulosa se tiene la concentración del ácido, el tiempo de reacción y la temperatura del proceso (Muñoz, 2018).

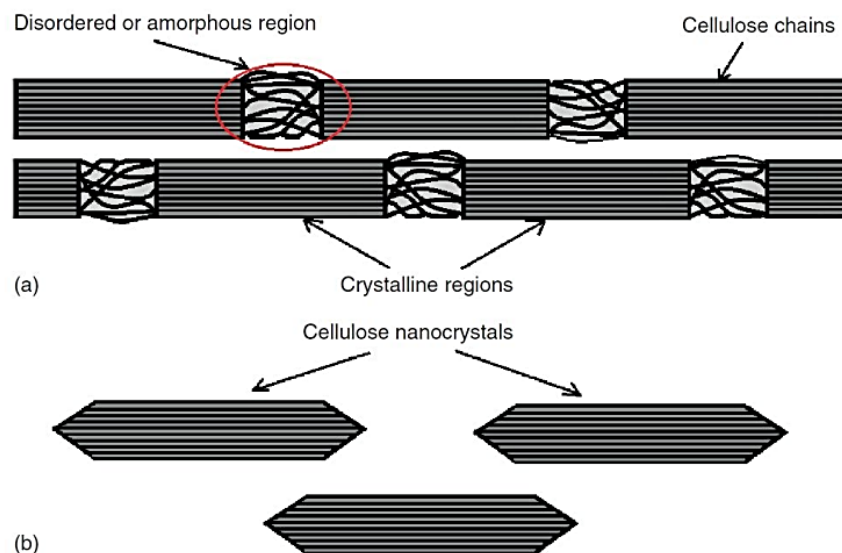


Figura 1.5. Nanocristales de celulosa (Muñoz, 2018).

Para la obtención de nanocristales por hidrólisis ácida se utilizan ácidos como el sulfúrico, bromhídrico, nítrico, acético y clorhídrico. Sin embargo, el ácido más utilizado es el sulfúrico, ya que este permite conseguir suspensiones coloidales con elevada estabilidad y altos rendimientos, además se obtienen nanocristales con carga negativa, a causa de la esterificación entre los grupos hidroxilos que se encuentran en la superficie y una molécula de H_2SO_4 , es decir, la conversión de celulosa $-OH$ a celulosa $-OSO_3 H^+$ (Borjesson &

Westman, 2015). A continuación, en la Figura 1.6 se muestra el mecanismo de hidrólisis ácida y el proceso de esterificación de la superficie de los cristales de nanocelulosa.

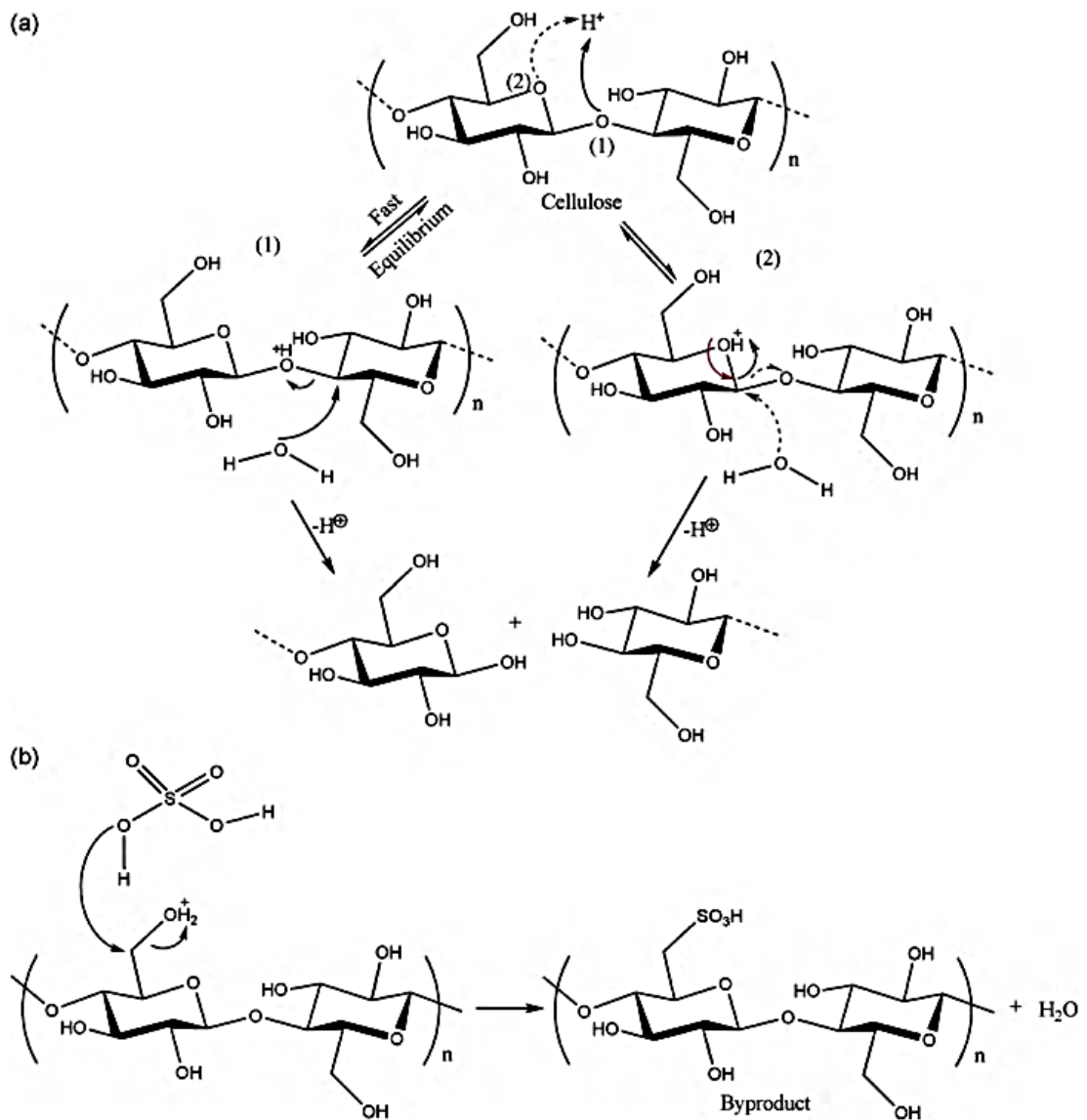


Figura 1.6. a) Mecanismo de hidrólisis ácida a partir de nanocelulosa y b) esterificación de la superficie de los CNC (Lu & Hsieh, 2010).

1.4.3.2 Nanofibrillas de celulosa (CNF)

Las dimensiones de las nanofibrillas de celulosa corresponden a diámetros entre los 20 a 50 nm y longitudes entre los 500 a 2000 nm.

A diferencia de los nanocristales de celulosa, las nanofibrillas se producen por procesos mecánicos donde se mantiene la región no cristalina en las microfibrillas, obteniendo haces de fibras largas en formas de hilo de celulosa estables debido a los enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilos de la celulosa. En el proceso se romperán los enlaces interfibrilares de las fibras, obteniendo nanofibrillas con las dimensiones correspondientes (Muñoz, 2018).

1.4.4 Hidrogeles

Un hidrogel es un material de base polimérica formado por redes tridimensionales entrecruzadas, como se muestra en la Figura 1.7, que, aunque son insolubles en agua, les permiten absorber altas cantidades de agua u otros fluidos debido a sus grupos funcionales como -OH, -COOH, -CONH₂, y -SO₃H y a su permeabilidad hacia una gran cantidad de moléculas. Debido a su contacto con el agua aumentan ampliamente su volumen sin perder su forma inicial, convirtiéndose en materiales elásticos y blandos que son de gran interés principalmente en medicina (González, 2007).

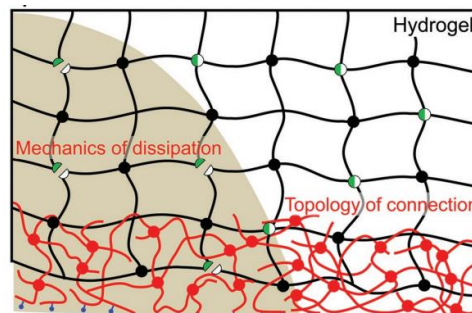


Figura 1.7. Estructura de los hidrogeles (Yang, Bai, Chen & Suo, 2019).

Los hidrogeles en base a celulosa tienen varias aplicaciones en la biomedicina, ya que tienen un comportamiento semejante a tejidos vivos por lo que una de las principales propiedades es la biocompatibilidad. Las aplicaciones más importantes están en la ingeniería de tejidos y la liberación de fármacos. Los hidrogeles de nanocelulosa se elaboran a partir de nanofibras (CNF) o nanocristales (CNC). Los CNC solo actúan como relleno en los hidrogeles no como el componente principal, debido a la limitada capacidad para enrollarse, ya que son compactos, por lo que necesitan ser preparados con una sal o un ácido o a través de un entrecruzamiento químico. Mientras que los CNF son más flexibles y tienen una mayor facilidad de entrecruzarse sin la adición de ningún reactivo para formar los hidrogeles (Ehman, 2019).

1.4.4.1 Tipos de hidrogeles

Los hidrogeles se pueden clasificar según su fuente de obtención en naturales o sintéticos y según la naturaleza del entrecruzamiento en químicos o físicos.

- Gel químico: Cuando los enlaces covalentes son fuertes y estables forman “redes permanentes” o “covalentes reticuladas”. Parámetros como la interacción polímero-agua y la densidad del entrecruzamiento permiten llegar al estado de equilibrio del hinchamiento.
- Gel físico: También llamados “geles reversibles” se produce cuando las redes permanecen juntas por entrecruzamientos moleculares, enlaces hidrógenos, condensación de cargas e interacciones iónicas o hidrofóbicas, estas cadenas poliméricas son flexibles. Cuando el gel se relaciona con un líquido, las cadenas se desenrollan hasta disolverse totalmente y perder su estructura física. La reversibilidad se da en todas las interacciones y es posible detenerlas por una alteración en las condiciones (García, 2015).

Las interacciones hidrofóbicas permiten que los dominios hidrofóbicos de las cadenas poliméricas se entrecrucen en medios acuosos por gelación térmica reversa, llamada sol-gel, donde el segmento hidrófobo se une a la sección del polímero hidrofílico por postcopolimerización por injerto o directamente por medio de un copolímero dibloque anfótero, como se muestra en la Figura 1.8. Los copolímeros anfóteros se solubilizan en agua a temperaturas bajas, caso contrario al aumentar la temperatura, los dominios permiten minimizar la superficie de contacto con el agua, al disminuir la cantidad de agua libre. La temperatura está en función de la concentración del polímero, su estructura y la medida de sus bloques hidrofóbicos (Soto & Oliva, 2012).

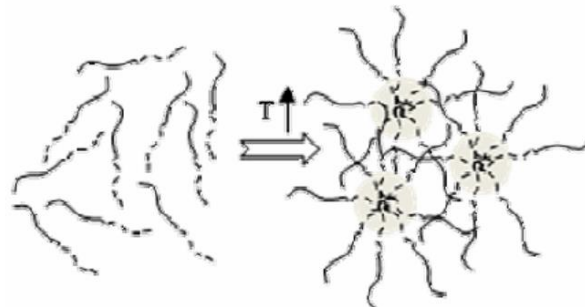


Figura 1.8. Interacciones hidrofóbicas (Soto & Oliva, 2012)

- Los hidrogeles también se clasifican según el tipo de redes: redes de homopolímeros, redes de copolímeros, redes de interpenetración o redes de dobles enlaces.
- Según su porosidad: en transparentes o macroporos.
- Según la naturaleza de los grupos laterales: en neutros o iónicos (catiónicos, aniónicos o anfóteros).

Además, en función del porcentaje de hinchamiento según su absorción de agua, los hidrogeles se clasifican en: 20 al 50% bajo hinchamiento, 50 al 90% medio, 90 al 99,5% alto y mayor al 99,5% como superabsorbente (Ramírez, 2010).

Existen diversos métodos para la elaboración de hidrogeles como: el método de síntesis hidrotermal, suspensión por glicerol, irradiación, sonicación, entre otros.

1.4.5 Método de elaboración de hidrogeles mediante síntesis hidrotermal

Para la formación de hidrogeles a partir de CNC en un reactor, se debe someter los CNC a elevadas temperaturas y presiones, estas condiciones ocasionan en los cristales de nanocelulosa (CNC) un proceso de desulfatación, ya que se reduce la carga superficial de los cristales y se fomenta la gelificación de la solución de CNC (Lewis et al., 2016). El método de síntesis hidrotermal se basa en el mecanismo de desulfatación descrito en la Figura 1.9.

La unión de cadenas macromoleculares se conoce como gelificación, son solubles al inicio y forman una mezcla polidispersa denominada “sol”. Durante el proceso, el entrelazamiento de las cadenas ocasiona un descenso en la solubilidad iniciando la fase “gel”. El cambio de un sistema constituido por un polímero, con una cantidad limitada de moléculas tipo gel (fase red) se conoce como “transición sol-gel” o “gelificación” (García, 2015).

Este método no requiere la adición compuestos como: polímeros, sales metálicas, reactivos u otros solventes para controlar el grado de sulfatación (Lewis et. al, 2016).

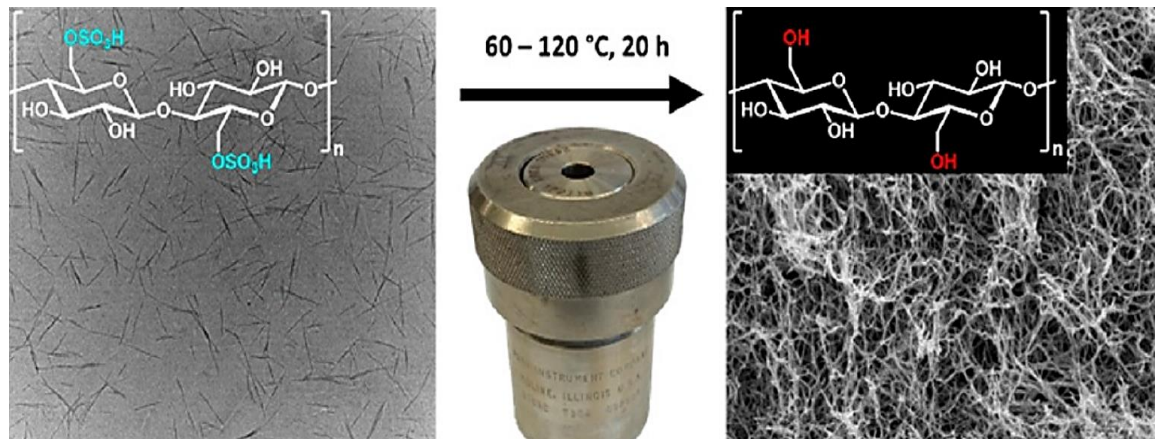


Figura 1.9. Mecanismo de la formación de hidrogeles a partir de CNC (Lewis et. al, 2016).

1.4.6 Caracterización de los hidrogeles

Para la caracterización de hidrogeles es necesario analizar las propiedades físicas, químicas y mecánicas. La propiedad de mayor importancia de los hidrogeles es el porcentaje de hinchamiento ya que mide su capacidad de absorción y del cual dependen las propiedades mecánicas de los hidrogeles (González, Halah, Contreras & Rojas, 2018).

1.4.6.1 Prueba de hinchamiento

Esta prueba mide la capacidad de absorción de los hidrogeles mediante un método gravimétrico (Bocourt, Cruz, Bada & Peniche, 2008). El porcentaje de hinchamiento se calcula de acuerdo con la Ecuación 1.1.

$$\%H = \frac{WH - WS}{WS} * 100\%$$

Ecuación 1.1. Porcentaje de hinchamiento.

En donde WH representa el peso del hidrogel hinchado en un tiempo t y WS representa el peso del xerogel al inicio de la prueba (Sánchez, 2017). Un xerogel proviene de un gel sometido a un proceso de secado, se encuentra en estado sólido y presenta una elevada porosidad (25%) con poros de tamaños entre 1 a 10 nm (Soto & Olivia, 2012).

A partir de la prueba de hinchamiento también se determina el contenido de agua en equilibrio, sirve para determinar la máxima cantidad de agua que absorbe el xerogel, se calcula de acuerdo con la Ecuación 1.2.

$$\%W = \frac{WH - WS}{WH} * 100\%$$

Ecuación 1.2. Contenido de agua en equilibrio.

El hinchamiento se produce cuando el xerogel entra en contacto con el agua, este se expande hasta absorber la cantidad máxima de agua posible, es decir alcanza el equilibrio. Esto se da por el balance entre las fuerzas osmóticas, que provocan que el agua entre a las cadenas del polímero hidrófilo y las fuerzas de cohesión existentes que se resisten a la expansión (Soto & Olivia, 2012).

En la Figura 1.10 se muestra que para hidrogeles con entrecruzamiento químico el porcentaje de hinchamiento es mayor que para hidrogeles con entrecruzamiento físico. Además, una investigación con hidrogeles basado en almidón y polivinil alcohol, con entrecruzamiento físico, éstos empiezan a desintegrarse después de 3 días, ya que este tipo de hidrogeles tienen una mayor inestabilidad estructural que los hidrogeles con entrecruzamiento químico (Ruffa, 2015).

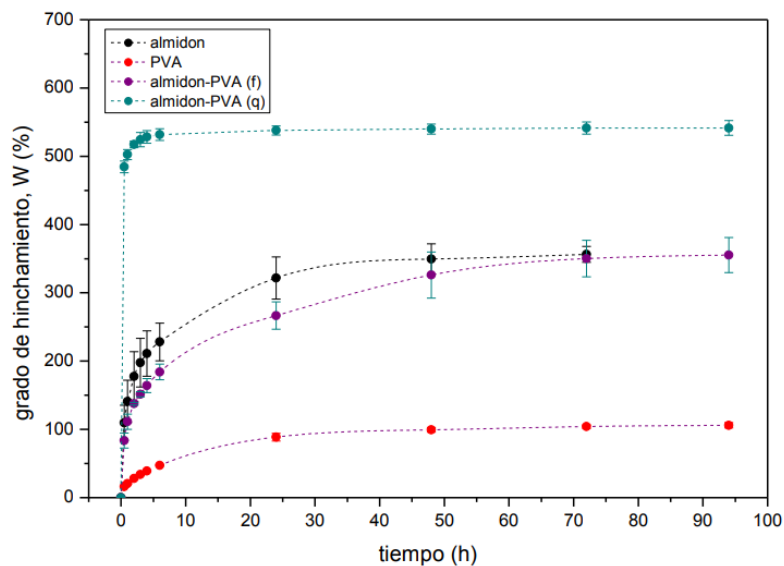


Figura 1.10. Curvas de hinchamiento en función del tiempo, hidrogeles de almidón, hidrogeles de PVA, hidrogeles de almidón y PVA con entrecruzamiento físico y químico (Ruffa, 2015).

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales, reactivos y equipos.

En la Tabla 2.1 se detallan los materiales utilizados para la obtención de hidrogeles.

Tabla 2.1. Materiales.

Materiales	Casa comercial	Características	Etapas de ensayo
Fibra de abacá, grado 4	-	Materia prima donada por CADE (Corporación de abacaleros del Ecuador)	Obtención de CNC
Membranas de diálisis	SIGMA	Elaboradas con celulosa regenerada, con un peso de 12000 Da	Obtención de CNC

En la Tabla 2.2 se detallan los reactivos empleados en la obtención de hidrogeles.

Tabla 2.2. Reactivos.

Reactivos	Pureza	Grado	Casa Comercial	Etapas del ensayo
Ácido Sulfúrico	95-97%	Reactivo	Merck	Obtención de CNC
Hidróxido de sodio	98.3%	Reactivo	Fisher Chemical	Obtención de CNC
Agua desionizada Tipo1	Obtenida del Laboratorio de Operaciones Unitarias			Obtención de CNC e hidrogeles
Agua destilada	Obtenida del Laboratorio de Análisis Instrumental			Obtención de CNC y caracterización de hidrogeles

En la Tabla 2.3 se detallan los equipos utilizados en la obtención de hidrogeles.

Tabla 2.3. Equipos.

Equipos	Marca	Modelo	Características	Etapas del ensayo
Digestor giratorio	SKF	-	Capacidad del reactor 2 L	Obtención de CNC
Molino de cuchillas	Thomas Wiley	4	Dispone diferentes aberturas de mallas. En este trabajo se utilizó allá de 1 mm de abertura.	Obtención de CNC
Centrífuga de precisión	PRECISION	10BC-6	-	Obtención de CNC
Medidor de pH	OAKTON	PC 700	-	Obtención de CNC
Bomba de vacío 1	SA	DOA-P704A-AA	Capacidad: 100 psi Apreciación: 1 psi	Obtención de CNC
Bomba de vacío 2	WELCH	2044	Capacidad: 76 cm Hg Apreciación: 1 cm Hg	Obtención de CNC
Sonicador	BRANSON	SFX 550	-	Obtención de CNC e hidrogeles
Plancha de calentamiento	CORNING	PC-620D	Capacidad: 1150 rpm Apreciación: 10 rpm Capacidad: 550°C Apreciación: 5°C	Obtención de CNC e hidrogeles
Balanza analítica 1	KERN	440-49N	Capacidad: 4000 g Apreciación: 0.1 g	Obtención CNC
Balanza analítica 2	Denver Instrument	XS-210	Capacidad: 210 g Apreciación: 0.001 g	Obtención CNC
Balanza analítica 3	KERN	ABS-220-4	Capacidad: 220 g Apreciación: 0.1 mg	Caracterización de hidrogeles
Estufa 1	Memmert	-	Temperatura máxima 300 °C	Obtención de CNC y caracterización de hidrogeles
Estufa 2	POL-EKO	-	Temperatura máxima 300 °C	Obtención de hidrogeles
Reactor de síntesis hidrotermal	Parr Instrument	4749	Elaborado en acero inoxidable Contiene 3 recipientes de teflón de diversas capacidades 5, 11 y 23 mL Rango de temperatura máxima 200-250 °C Presión > 5 MPa	Obtención de hidrogeles

A continuación, se muestra el reactor y el recipiente de teflón utilizado en el método de síntesis hidrotermal para la elaboración de hidrogeles.



Figura 2.1. Reactor de síntesis hidrotermal, recipiente de teflón de 11 mL y diagrama de la forma del recipiente de teflón.

2.2 Obtención de CNC de fibra de abacá

Primero se obtuvo celulosa purificada a partir de la fibra de abacá, para ello, se cortó la fibra en longitudes aproximadas de 5 cm, se procedió al pulpaje de 200 g de fibra de abacá cortada mediante digestión con NaOH a una concentración de 15% (spf) y con una relación licor de 1:5, en un digestor giratorio a una temperatura de 140 °C durante una hora. La pulpa obtenida se lavó con bastante agua destilada para retirar los restos de lignina degradada e hidróxido de sodio residual. A continuación, se secó la pulpa de celulosa a una temperatura de 70 °C por un periodo de 24 horas (Alfaro, 2008).

El proceso para la obtención de CNC se basa en el proceso descrito por Herrera et al. (2019). La celulosa seca se redujo de tamaño usando un molino de cuchillas con una malla de 1 mm. A continuación, se realizó la hidrólisis ácida en baño María con agitación constante a 45 °C durante 45 minutos, para esto se añadió 10 mL de solución de ácido sulfúrico al 64% por cada gramo de celulosa. Se procesaron 4 g de celulosa en matraces de 125 mL, evitando una mayor cantidad de celulosa para que no se produzca el aglutinamiento de la misma, ya que mientras mayor cantidad de celulosa se utiliza es más difícil mezclar el ácido y la celulosa en el proceso de hidrólisis, al finalizar este proceso se realizó la dilución en una relación 1:10 de agua desionizada Tipo 1 con el objetivo de detener la reacción. A continuación, se colocó la solución en frascos de vidrio y se llevó a la centrifuga a 1500 rpm durante 20 minutos, el precipitado obtenido fue sometido a un proceso de diálisis hasta obtener un pH neutro.

Posteriormente se sonicó a 40% de amplitud durante 30 minutos en un baño de hielo para evitar un calentamiento excesivo, a continuación, se filtró la solución en crisoles filtrantes con un tamaño de poro de 4 - 4,5 micras. La solución de CNC obtenida después del proceso de filtración se almacenó en un vaso de precipitación cubierto con papel aluminio a temperatura ambiente para su posterior utilización en la elaboración de hidrogeles.

En la Figura 2.2 se puede observar el diagrama de flujo para la obtención de CNC de fibra de abacá descrito anteriormente.

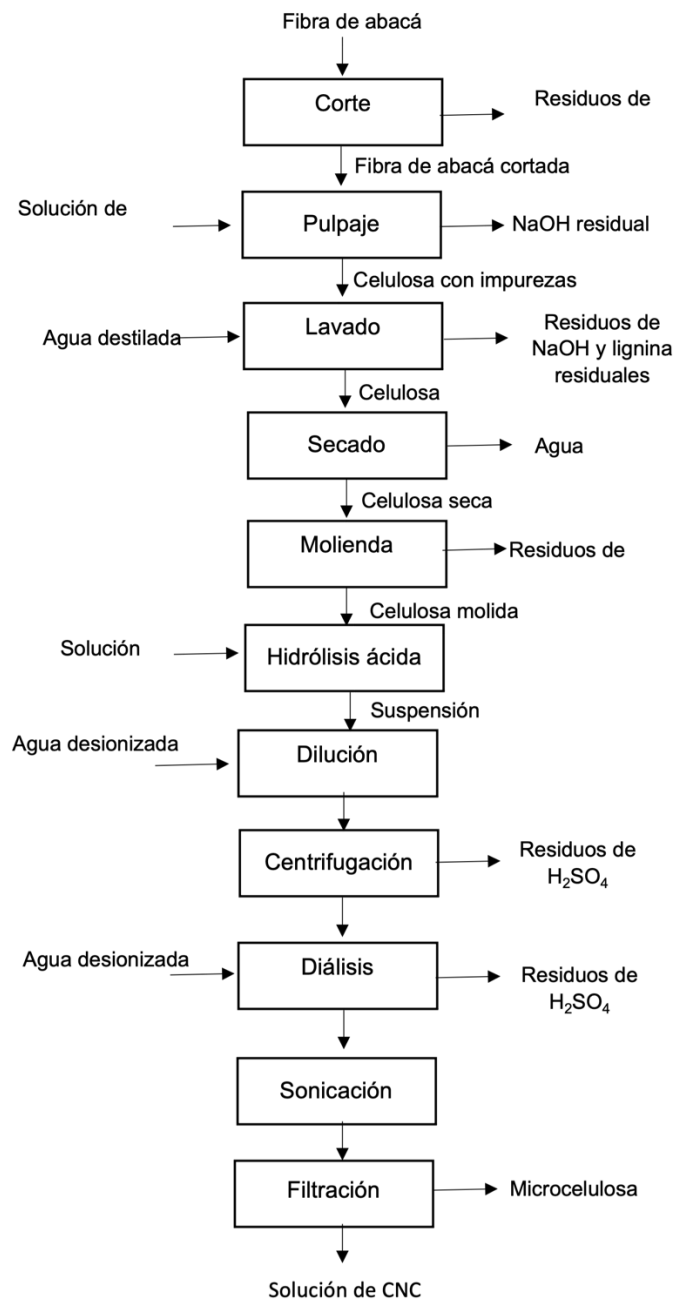


Figura 2.2. Diagrama para la obtención de CNC de fibra de abacá.

2.3 Obtención de hidrogeles de CNC a partir de fibra de abacá

El proceso para la obtención de hidrogeles de CNC se basa en el proceso descrito por (Lewis et. al, 2016). Se concentró la solución de CNC en la estufa a 90°C hasta obtener una concentración del 4%, a continuación, se agitó la solución durante 12 horas, luego se sonicó a 40% de amplitud con un aporte de energía aproximado de 9000 J/g de CNC, se almacenó la solución a temperatura ambiente, la solución se utilizó para la elaboración de todos los hidrogeles a una concentración al 4%. Se agitó durante 30 minutos previamente a colocar la solución en el reactor para dispersar la solución, a continuación, se colocaron aproximadamente 3 mL de solución en el recipiente de teflón y se colocó el reactor en la estufa por un período de 20 horas, a las temperaturas de ensayo de 100 y 120°C. Todas las experimentaciones se realizaron por duplicado. Se repitió el proceso para las concentraciones de 5 y 6%. Los hidrogeles obtenidos se almacenaron a temperatura ambiente en frascos de vidrio cerrados, hasta su posterior caracterización.

En la Figura 2.3 se puede observar el diagrama de flujo para la obtención de hidrogeles de CNC a partir de fibra de abacá.

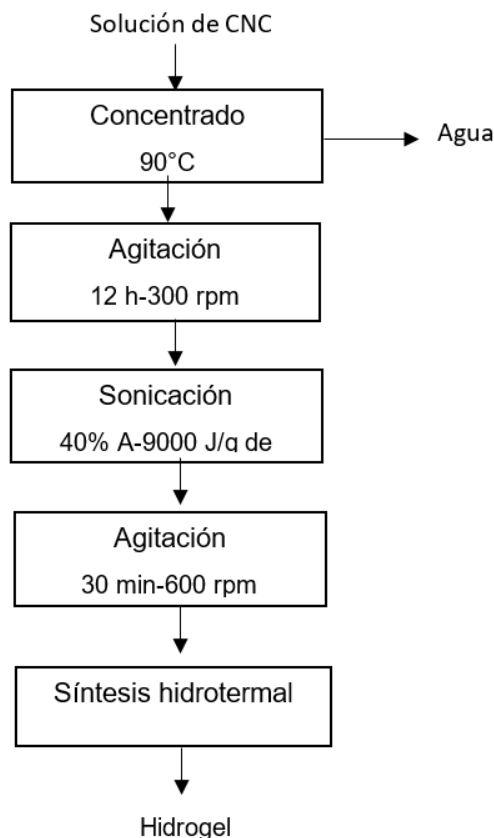


Figura 2.3. Diagrama para la obtención de CNC de fibra de abacá.

2.4 Caracterización de hidrogeles

Para la caracterización de hidrogeles, se secaron los hidrogeles a una temperatura de 60°C durante 24 horas y se obtuvieron xerogeles (hidrogel sin contenido de agua). Se tomó una muestra de aproximadamente 0.01 g de xerogel y se colocó en 50 mL de agua destilada. Posteriormente, se pesó el xerogel en distintos intervalos de tiempo hasta que el peso del hidrogel llegó a un valor constante (Sánchez, 2017). Este procedimiento se realizó por duplicado.

3. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

El proceso de desulfatación para la formación de hidrogeles que se observa en la Figura 1.9, se inicia por la disminución de las cargas superficiales negativas de la solución de cristales de nanocelulosa ($-SO_3H$) empezando el proceso de gelificación.

Durante el proceso de desulfatación los grupos ésteres de sulfato producidos durante la hidrólisis ácida entra en contacto con el agua de la solución generando una desestabilización en la solución debido a la hidrólisis, formando un producto con un grupo funcional ($-OH$) junto con ácido sulfúrico que se puede reutilizar (Lewis et. al, 2016). En algunos casos, se puede producir dióxido de azufre (SO_2) que es un contaminante (Rodríguez, 2012). En la Figura 3.1 se pueden observar gotas en las paredes del recipiente del reactor, sin embargo, no se realizó un análisis de elementos, por lo que no se determinó si el azufre que sale después del método de síntesis hidrotermal se convirtió totalmente en ácido sulfúrico o se liberó dióxido de azufre al ambiente.



Figura 3.1. Recipiente de teflón con el hidrogel después del proceso de síntesis hidrotermal

La concentración de los grupos ésteres sulfato establecen las condiciones para la formación de los hidrogeles, ya que el pH de la solución afecta las temperaturas óptimas para la gelificación, se tiene que a una determinada concentración de nanocelulosa (4%) que tenga un pH ácido (pH: 2.3) se necesitan temperaturas entre 80 a 120°C para producir la gelificación (Lewis et. al, 2016).

Las temperaturas superiores a los 120°C pueden ocasionar una carbonización hidrotermal donde los compuestos orgánicos se convierten en carbonos estructurales que no permiten la absorción de agua. Debido a que las soluciones obtenidas para las concentraciones de 4, 5 y 6% de CNC, presentaron valores de pH de 2.51, 2.42 y 2.37 respectivamente, por lo que se optó por trabajar a temperaturas de 100 y 120°C.

Se obtuvieron hidrogeles a una concentración de 4, 5 y 6% a temperaturas de gelificación de 100 y 120°C. En la Figura 3.2 se puede observar que el hidrogel al 6% de concentración tiene la forma de acuerdo con el recipiente de teflón del reactor en comparación con el hidrogel a una concentración al 4%, ya que al momento de sacarlo del recipiente de teflón pierde la forma del mismo, además es más blando y pegajoso que el hidrogel al 6 %, ya que el hidrogel a una concentración al 4 % se quedó adherido un poco del hidrogel en las paredes del recipiente del reactor y el frasco de vidrio de almacenamiento del hidrogel.



Figura 3.2. Hidrogeles a 100°C con una concentración de 4, 5 y 6% (De izquierda a derecha).

En la Figura 3.3 se muestran los xerogeles obtenidos antes de la caracterización presentan rugosidades, no tienen el mismo espesor en todo el xerogel y son disformes (no tienen forma definida), son compactos y al momento de tomar la muestra se fragmentaron en varios pedazos. En la etapa de la caracterización se debe tener cuidado al manipular la muestra en cada pesaje, ya que se fragmentan con facilidad.



Figura 3.3. Xerogeles al 5% a 100°C.

En la Tabla 3.1 se observan los porcentajes de pérdida de agua al secar los hidrogeles para la obtención de xerogeles.

Tabla 3.1. Porcentaje de pérdida de agua.

Hidrogel	Pérdida de agua (%)
Hidrogel 4% a 100°C	96.89
Hidrogel 4% a 120°C	97.43
Hidrogel 5% a 100°C	95.84
Hidrogel 5% a 120°C	95.88
Hidrogel 6% a 100°C	94.49
Hidrogel 6% a 120°C	94.35

En la Tabla 3.1 se observan que la mayor pérdida de agua fue de 97.43 y 96.89% que pertenecen a los hidrogeles obtenidos a una concentración al 4% para las temperaturas de 120 y 100°C respectivamente, debido a que tienen una menor cantidad de CNC en su composición respecto a los hidrogeles al 5 y 6%.

A continuación, en la Tabla 3.2 se encuentran los porcentajes de hinchamiento para los hidrogeles todas las concentraciones y temperaturas.

Tabla 3.2. Porcentaje de hinchamiento.

Hidrogel	Hinchamiento promedio (%)
Hidrogel 4% a 100°C	41.32
Hidrogel 4% a 120°C	38.69
Hidrogel 5% a 100°C	38.81
Hidrogel 5% a 120°C	35.72
Hidrogel 6% a 100°C	29.91
Hidrogel 6% a 120°C	26.99

El mayor porcentaje de hinchamiento obtenido fue de 41.32% para una concentración de 4% a 100°C, como se muestra en la Tabla 3.2, por lo que determinó que se obtuvieron

hidrogeles con un bajo porcentaje de hinchamiento debido a que un porcentaje de hinchamiento entre 20 a 50% implica que los hidrogeles obtenidos presentan un bajo porcentaje de hinchamiento (Ramírez, 2010).

Los porcentajes de pérdida de agua de los hidrogeles para la obtención de xerogeles son mayores a los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles. Debido a estos bajos de porcentaje de hinchamiento, se espera que los hidrogeles no recuperen la cantidad de agua pérdida durante el proceso de secado para la obtención de xerogeles, debido a que las interacciones hidrofóbicas presentes en el entrecruzamiento físico de las cadenas de CNC son fuerzas que se oponen al hinchamiento de los hidrogeles en medio acuoso y a que los CNC tienen zonas cristalinas lo que obstaculiza el ingreso de agua (Hernández, Calverie, Bravo & Friedrich, 2003; Bodugoz, Kung & Muratoglu, 2009).

En la Tabla 3.3 se observa el contenido de agua en el equilibrio para los hidrogeles a todas las concentraciones y temperaturas.

Tabla 3.3. Contenido del agua en el equilibrio.

Hidrogel	Contenido de agua en el equilibrio promedio (%)
Hidrogel 4% a 100°C	29.24
Hidrogel 4% a 120°C	27.90
Hidrogel 5% a 100°C	27.96
Hidrogel 5% a 120°C	26.32
Hidrogel 6% a 100°C	23.02
Hidrogel 6% a 120°C	21.25

El contenido de agua en equilibrio tiene relación directa con el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles, lo que ocasiona que a un mayor porcentaje de hinchamiento se tenga un mayor porcentaje de contenido de agua en el equilibrio obteniéndose el valor más alto de 29.24%, correspondiente al hidrogel obtenido a una concentración del 4% de CNC y 100°C de tratamiento hidrotermal, como se muestra en la Tabla 3.3. El contenido de agua en equilibrio determina la cantidad máxima que el hidrogel puede absorber cuando alcanza el mayor porcentaje de hinchamiento (Sánchez, 2017).

Para determinar el porcentaje de hinchamiento se pesaron las muestras a diferentes intervalos de tiempo, observándose que en los 3 minutos iniciales los hidrogeles absorbieron la mayor cantidad de agua, por lo que posteriormente se incrementaron los

intervalos de tiempo de acuerdo con la variación de la cantidad de agua absorbida, por un periodo total de 24 horas.

En la Figura 3.4 se observa que en el caso de los hidrogeles a una concentración al 4% el mayor porcentaje de hinchamiento se produce a los 51 min, para los hidrogeles al 5% de concentración el mayor porcentaje de hinchamiento se produce a los 81 min y para la concentración al 6% el mayor porcentaje de hinchamiento se produce a los 141 min.

En todas las concentraciones se observa que, una vez alcanzado el equilibrio y los hidrogeles ya no absorben más agua, se produce una fase de degradación, la cual se explica porque al tratarse de hidrogeles con entrecruzamiento físico, debido a las interacciones hidrofóbicas provocadas por las elevadas temperaturas, este entrecruzamiento es reversible, por lo que al colocar los hidrogeles en agua los enlaces de los hidrogeles se empiezan a desenrollar y a disolverse en el agua (García, 2015). Los hidrogeles con una concentración al 4% presentan una mayor degradación ya que los CNC actúan como parte estructural dentro de la red del hidrogel, motivo por el cual a concentraciones menores de CNC, hay menos CNC que sostienen la estructura del hidrogel, lo que ocasiona que el hidrogel colapse y se empiece a degradar con mayor rapidez que un hidrogel a mayor concentración (Lewis et. al, 2016).

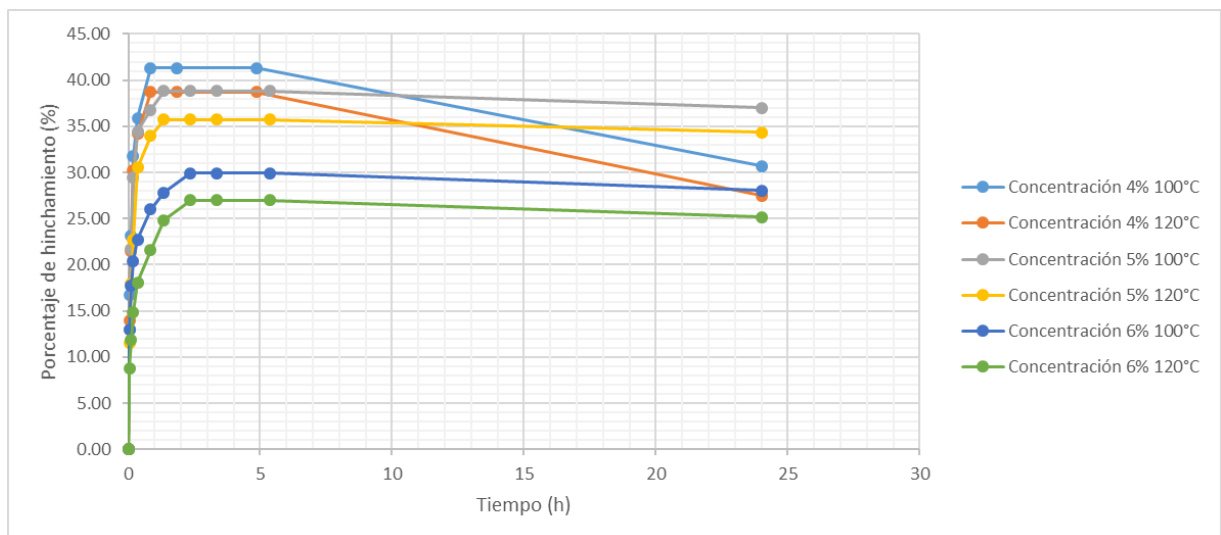


Figura 3.4. Hinchamiento en función del tiempo.

A continuación, en la Figura 3.4 se observa de manera más clara el hinchamiento de los hidrogeles hasta alcanzar el máximo porcentaje de hinchamiento, lo que sucede en tiempos menores de 2.5 horas.

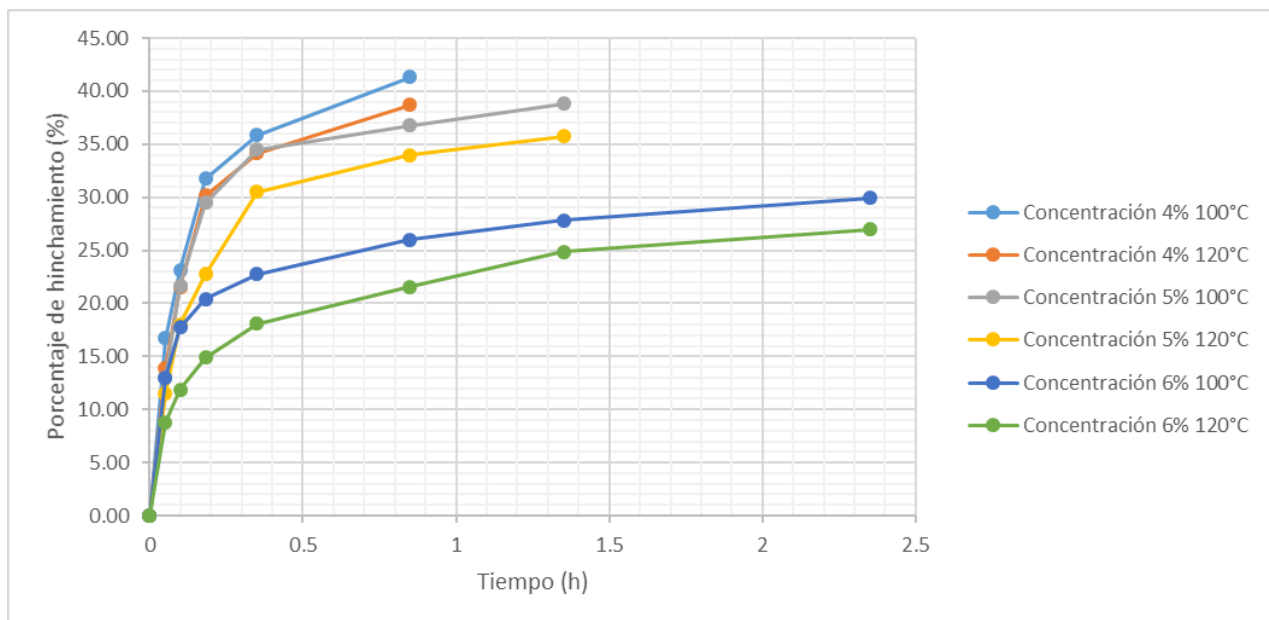


Figura 3.5. Hinchamiento en función del tiempo hasta a un valor estable de hinchamiento.

En la Figura 3.5 se aprecia que los hidrogeles con menor concentración (4% de CNC) y a la menor temperatura presentan un hinchamiento más rápido, además que el mayor porcentaje de hinchamiento en el caso de los hidrogeles con menor concentración, esto se explica los hidrogeles con menor contenido de CNC tienen una baja densidad de entrecruzamiento, motivo por el cual es capaz de absorber mayor cantidad de agua en los espacios de entrecruzamiento, mientras que los hidrogeles con mayor concentración tienen una elevada densidad de entrecruzamiento, lo que provoca en los hidrogeles un volumen libre disponible menor para el hinchamiento de los hidrogeles (Echeverri, Vallejo & Londoño, 2009).

También en la Figura 3.5 se observan dos etapas de absorción de agua hasta llegar al equilibrio, en la primera etapa para los hidrogeles a una concentración al 4% se dio una etapa de absorción rápida de agua desde el tiempo 0 hasta las 0.18 horas y para los hidrogeles a una concentración de 5 y 6% se dio una etapa de absorción rápida de agua desde el tiempo 0 hasta las 0.35 horas, luego se observa una disminución en la velocidad de absorción hasta llegar al equilibrio, ya que en la etapa de absorción existen espacios vacíos en la red polimérica de los hidrogeles y luego se produce la etapa de disminución de la velocidad de absorción puesto que los espacios vacíos han sido ocupados por el agua (Chowdhury, Ismail, Bed & Hegde, 2015).

En la biomedicina para la aplicación en la absorción y expulsión de fármacos, los hidrogeles necesitan propiedades como el porcentaje de hinchamiento y la biodegradabilidad, las

cuales buscan ser optimizadas para obtener hidrogeles con mejores propiedades. Los hidrogeles obtenidos cumplen con una de las propiedades que es la biodegradabilidad ya que fueron elaborados a partir de fibra de abacá y mediante entrecruzamiento físico por lo que se degradan rápidamente, sin embargo, esta propiedad de degradabilidad depende de la velocidad necesaria para la expulsión de los fármacos dependiendo de los requerimientos médicos de los pacientes (Arredondo & Londoño, 2009).

No se realizó la prueba del tubo invertido descrito en el Plan de Integración Curricular debido a que para realizar esta prueba el ensayo debe hacerse en el recipiente en el que se forma el hidrogel y dar la vuelta el recipiente y dejar por dos semanas, al disponer únicamente de un recipiente para la síntesis hidrotermal, no se pudo realizar esta prueba por el tiempo necesario para su ejecución.

3.2 Conclusiones

Los hidrogeles con una concentración del 6% tienen una mejor definición de la forma, son menos blandos y pegajosos y tienen una mayor facilidad de manipulación.

El mayor porcentaje de hinchamiento y contenido de agua en equilibrio fue de 41.32% y 29.94%, respectivamente, para una concentración del 4% de CNC y 100°C de tratamiento hidrotermal.

A menor concentración de CNC, los hidrogeles obtenidos presentan un mayor porcentaje de hinchamiento.

Se obtuvieron hidrogeles de CNC con un porcentaje de hinchamiento bajo, en un rango del 26.99 y 41.32%.

3.3 Recomendaciones

Se podría realizar hidrogeles con entrecruzamiento químico ya que estos tienen propiedades mecánicas más estables que los hidrogeles con entrecruzamiento físico, como sonicación entre los CNC y sales alcalinas, suspensión en glicerol, ya que se produce una reticulación fuerte y estable entre las cadenas poliméricas.

Se podría realizar un análisis por espectrofotometría, para determinar la concentración de los iones sulfato en los hidrogeles, ya que se este tipo de hidrogeles se utiliza para biomedicina por lo que no deben ser tóxicos, debido a esto si existen iones sulfato se debe realizar una purificación, un método se basa en secar los hidrogeles por congelación luego realizar un enjuague con doble lavado con agua destilada mediante filtración al vacío para eliminar los iones sulfato, luego se secaron los hidrogeles nuevamente por congelación previo a realizar nuevamente el análisis por espectrofotometría.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Alfaro, M. (2008). *Elaboración de Cartón a Partir de Puntas de Fibra de Abacá para la Industria del Pañal* (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Agroindustrial). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- [2] Arredondo, A & Londoño, M. (2009). *Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos*. Universidad CES. <http://www.scielo.org.co/pdf/rinbi/v3n5/v3n5a13.pdf>.
- [3] Bocourt, M., Cruz, J., Bada, N. & Peniche, C. (2008). *Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida*. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181615046002.pdf>.
- [4] Bodugoz, H. Kung, J & Muratoglu, O. (2009). *Poly (vinyl alcohol)-acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute*. Biomaterials. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.010.
- [5] Borjesson, M & Westman, G. (2015). *Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification and Properties*. INTECH. <https://dx.doi.org/10.5772/61899>.
- [6] Castro, C & Delgado, F. (2017). *La nanocelulosa: Propiedades y Aplicaciones*. www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf.
- [7] Chowdhury, N., Ismail, A., Bed, D. & Hegde, G. (2015). *Polyvinyl alcohol/polysaccharides hydrogel graft materials for arsenic and heavy metal removal*. New Journal of Chemistry. doi:10.1039/C5NJ00509D.

- [8] Echeverri, C. Vallejo, C. & Londoño, M. (2009). *Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/ descongelamiento para aplicaciones médicas*. www.scielo.org.co/pdf/eia/n12/n12a05.pdf
- [9] Ehman, N. (2019). *Nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales*. Universidad Nacional de Misiones. https://epnecuador-my.sharepoint.com/:w/g/personal/jonathan_ona01_epn_edu_ec/ESKhSUFbk0JGlv20LhLF0sBndR16Ox4H_BSoyNPRCdzag?e=Z10lbd.
- [10] García, M. (2015). *Materiales poliméricos funcionalizados: síntesis, modificación y estudios de propiedades*. Universidad Nacional de Córdoba
- [11] González, O. (2007). *Hidrogeles mejoradores de cultivos agrícolas*. Centro de investigación aplicada DQA. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/404/1/Obdulia%20Gonzalez%20Hernandez.pdf>.
- [12] González, N. Halah, A. Contreras, J & Rojas, B. (2018). *Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)*. Universidad Nacional de Colombia. <https://www.redalyc.org/journal/3090/309057412001/html/>.
- [13] Hernández, E. Calverie, A. Bravo, J & Friedrich, K. (2003). *Preparación de hidrogeles anfífilos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos*. Universidad Autónoma de Baja California. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932003000300008#:~:text=Estas%20interacciones%20hidrof%C3%B3licas%20act%C3%BAan%20como,contrarestar%20estas%20fuerzas%20hidrof%C3%B3licas%20adicionales.
- [14] Herrera, M. Sinche, L. & Bonilla, O. (2019). *Obtención de Nanocelulosa a partir de Celulosa de Puntas de Abacá*. Escuela Politécnica Nacional. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/359059/451084>.
- [15] Lewis, L., Derakhshandeb, M., Hatzikiriakos, S., Hamad, W. & MacLachlan, M. (2016). *Hydrothermal Gelation of Aqueous Cellulose Nanocrystal Suspensions*. *Biomacromolecules*. doi: 10.1021/acs.biomac.6b00906.
- [16] Lu, P. & Hsieh, Y. (2010). *Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network*. *Carbohydrate Polymers*. 82(2). doi:10.1016/j.carbpol.2010.04.073

- [17] Muñoz, B. (2018). *Síntesis y caracterización de nanocelulosa de orígenes diversos*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona.
- [18] Pardo, J. (2014). *Aplicación de un aislante térmico compuesto de fibras de abacá a un horno calentado por GLP de la empresa NEGGINCO en la ciudad de La Concordia-Ecuador*. Universidad Internacional SEK. <https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/2785/1/Aplicaci%C3%B3n%20de%20aislante%20t%C3%A9rmico%20compuesto%20de%20abac%C3%A1%20a%20un%20horno%20calentado%20por%20GLP.pdf>.
- [19] Pettinelli, N. (2020). *Desarrollo de nuevos hidrogeles para aplicaciones biomédicas*. Universidade da Coruña.
- [20] Ramírez, A; Benítez, J; Rojas de Astudillo, L, & Rojas de Gáscue, B. (2016). *Materiales polímeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. ve.scielo.org/pdf/rlmm/v36n2/art02.pdf.
- [21] Ramírez, Y. (2010). *Síntesis, caracterización y evaluación de hidrogeles de sacarosa*. Centro de investigación aplicada DQA. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/419/1/Yolanda%20Apolinar%20Ramirez.pdf>.
- [22] Rodríguez, M. (2012). *Reacciones de Sustitución Nucleófila en Síntesis Orgánica*. Universidad de Burgos.
- [23] Rodríguez, M. (2014). *Estudio de la factibilidad para la creación de una red de producción y exportación de fibra de abacá de pequeños agricultores, situada en el sector de la concordia*. Escuela Politécnica Nacional. <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/7865/4/CD-5675.pdf>.
- [24] Ruffa, M. (2015). *Desarrollo y caracterización mecánica de hidrogeles biomédicos basados en almidón y poli (vinil alcohol)*. Universidad Nacional de Mar del Plata. <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/313/MRuffa-TFG-IM-2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [25] Sánchez, V. (2017). *Obtención de hidrogeles de inulina para la remoción de arsénico*. Escuela Politécnica Nacional.
- [26] Soto, D. & Oliva, H. (2012). *Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión*. Universidad del Zulia.

https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522012000200002#:~:text=Los%20hidrogeles%20naturales%20se%20preparan,hidrogeles%20bien%20definidos%20%5B3%5D.

- [27] Vásquez, A. (2013). *Producción de xilanasas por Aspergillus sp, en fermentación sumergida y fermentación en medio sólido*. Universidad Iberoamericana. <http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/015774/015774.pdf>.
- [28] Visakh, M & Sabu, T. (2010). *Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9009-7>.
- [29] Yang, J., Bai, R., Chen, B & Suo, Z. (2019). *Hydrogel Adhesion: A Supramolecular Synergy of Chemistry Topology, and Mechanics*. Harvard University. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901693>.
- [30] Yong, G., Analapitiya, J., Zhen, Y., Xi, C. & Mingheng, L. (2020). *Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials*. Hindawi. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.

5. ANEXOS

ANEXO I. Ejemplos de cálculo

Para los cálculos de porcentaje de pérdida de agua, porcentaje de hinchamiento y porcentaje de contenido de agua en el equilibrio se tomaron los datos de la repetición 1 del hidrogel al 4% de concentración a 100°C y luego se calculó el promedio con los datos de la repetición 2.

En los cálculos se utiliza la siguiente nomenclatura para los términos de las fórmulas aplicadas.

WH: representa el peso del hidrogel hinchado en un tiempo *t*.

WS: representa el peso del xerogel en el tiempo inicial.

WI: representa el peso del hidrogel obtenido en la síntesis hidrotermal.

Ejemplo de cálculo del porcentaje de pérdida de agua.

$$\%PA = \frac{|WS - WI|}{WI} * 100\%$$
$$\%PA = \frac{|0.0673 - 1.995|}{1.995} * 100\%$$
$$\%PA = 96.63\%$$

Determinación del promedio del porcentaje de pérdida de agua de la repetición 1 y 2.

$$\%PA_P = \frac{PA_1 + PA_2}{2} * 100\%$$
$$\%PA_P = \frac{96.63 + 97.16}{2} * 100\%$$
$$\%PA_P = 96.89\%$$

Ejemplo de cálculo del porcentaje de hinchamiento.

$$\%H = \frac{WH - WS}{WS} * 100\%$$
$$\%H = \frac{0.02235 - 0.0158}{0.0158} * 100\%$$
$$\%H = 41.46\%$$

Determinación del promedio del porcentaje de hinchamiento de la repetición 1 y 2.

$$\%Hp = \frac{\%H_1 + \%H_2}{2}$$

$$\%Hp = \frac{41.46 + 41.18}{2}$$

$$\%Hp = 41.32\%$$

Ejemplo de cálculo del contenido de agua en el equilibrio.

$$\%W = \frac{WH - WS}{WH} * 100\%$$

$$\%W = \frac{0.02235 - 0.0158}{0.02235} * 100\%$$

$$\%W = 29.31\%$$

Determinación del promedio del contenido del agua en el equilibrio de la repetición 1 y 2.

$$\%Wp = \frac{\%W_1 + \%W_2}{2}$$

$$\%Wp = \frac{29.31 + 29.17}{2}$$

$$\%Wp = 29.24\%$$

ANEXO II. Conjunto de datos obtenidos en la caracterización de hidrogeles.

Tabla 5.1. Porcentaje del grado de hinchamiento

Concentración (% p/v)	Temperatura (°C)	Repetición	Hinchamiento (%)	Hinchamiento Promedio (%)
4%	100	1	41.46	41.32
4%	100	2	41.18	
4%	120	1	38.95	38.69
4%	120	2	38.43	
5%	100	1	39.27	38.81
5%	100	2	38.36	
5%	120	1	36.05	35.72
5%	120	2	35.38	
6%	100	1	30	29.91
6%	100	2	29.82	
6%	120	1	27.31	26.99
6%	120	2	26.67	

Tabla 5.2. Contenido de agua en el equilibrio.

Concentración (% m/v)	Temperatura (°C)	Repetición	Contenido de agua en el equilibrio (%)	Contenido de agua en el equilibrio promedio (%)
4%	100	1	29.31	29.24
4%	100	2	29.17	
4%	120	1	28.03	27.90
4%	120	2	27.76	
5%	100	1	28.20	27.96
5%	100	2	27.72	
5%	120	1	26.50	26.32
5%	120	2	26.13	
6%	100	1	23.08	23.02
6%	100	2	22.97	
6%	120	1	21.45	21.25
6%	120	2	21.05	