



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Ingeniería Química

**Síntesis y caracterización de hidrogeles a base de
almidón y ácido acrílico para su potencial uso en la
agricultura**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniera Química

AUTOR

Isabel Rosali MAURATE FERNÁNDEZ

ASESORES

María Verónica CARRANZA OROPEZA

Diego David PINZON MORENO (Coasesor)

Lima, Perú

2024



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Maurate, I. (2024). *Síntesis y caracterización de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico para su potencial uso en la agricultura*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Ingeniería Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios del autor/asesor

Datos del autor	
Nombres y apellidos	Isabel Rosali Maurate Fernández
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	70463524
URL de ORCID	No aplica
Datos del asesor	
Nombres y apellidos	María Verónica Carranza Oropeza
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	10727849
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-2379-1637
Datos del Co-asesor	
Nombres y apellidos	Diego David Pinzon Moreno
Tipo de documento	Carnet de extranjería
Número de documento de identidad	003435355
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-1377-3101
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Walter Esteban Barrutia Feijoo
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	07266735
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Eder Clidio Vicuña Galindo
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	09069542
Datos de investigación	
Línea de investigación	Materiales- Síntesis de polímeros

Grupo de investigación	Nuevos materiales y Biotecnología
Agencia de financiación	<p>Esta Tesis fue financiada por el Concytec-Perú y por el Banco Mundial a través de la convocatoria “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-PE, mediante la subvención de PROCIENCIA 017-2019 FONDECYT BM INC.INV.</p> <p>Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.</p>
Ubicación geográfica de la investigación	<p>País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.0621065 Longitud: -77.0365256</p>
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2020/2021
URL de disciplinas OCDE	http://purl.org/pe-repo/ocde/ford



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos Miembros del Jurado Evaluador de Sustentación de Tesis, nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, bajo la Presidencia del **Dr. Walter Esteban Barrutia Feijóo**, el **Dr. Eder Clidio Vicuña Galindo** (Miembro Revisor) y la **Dra. María Verónica Carranza Oropeza** (Asesora), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS** titulada: "**Síntesis y caracterización de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico para su potencial uso en la agricultura**", después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la Tesis elaborada por la Bachiller en Ingeniería Química: **ISABEL ROSALI MAURATE FERNÁNDEZ**, para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de INGENIERA QUÍMICA**, el Jurado Evaluador acuerda calificarla con la **NOTA** de:

Dieciocho

(LETRAS)

(18)

(NÚMEROS)

Lima, 18 de enero del 2024

Dr. Walter Esteban Barrutia Feijóo
Presidente

Dr. Eder Clidio Vicuña Galindo
Miembro

Dra. María Verónica Carranza Oropeza
Asesora

Dr. Ruben Alfredo Palomino Infante
Director





CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo MARIA VERONICA CARRANZA OROPEZA en mi condición de asesor acreditado, con la Resolución Decanal N° 000026-2024-D-FQIQ/UNMSM, de la tesis, cuyo título es "Síntesis y caracterización de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico para su potencial uso en la agricultura", presentado por la bachiller ISABEL ROSALI MAURATE FERNANDEZ para optar el título profesional de INGENIERO QUIMICO. CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 10 % de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del título correspondiente.

Firma del Asesor

DNI: 10727849

María Verónica Carranza Oropeza



DEDICATORIA

Dios me bendijo con 3 personas maravillosas un padre Juan Ramon Maurate Chávez y dos madres, Isabel Gregoria Chávez Poma y Luzmila Fernández Morales quienes me educaron, cuidaron y alentaron para ser la persona que soy actualmente. Es por ello que les dedico con mucho amor esta tesis, en especial a Isabel Gregoria Chávez Poma, quien Dios la tiene en su gloria y ahora es un ángel en mi vida gracias por tu amor y consejos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios por haberme dado la vida y permitirme culminar con éxito mi etapa universitaria.

Agradezco a mi abuela y mis padres por siempre confiar en mí y brindarme su apoyo incondicional durante este periodo, por ello, más que ser un logro en mi vida profesional el logro es de ellos.

Mi agradecimiento también a mi alma mater, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por la formación académica recibida. Gracias a mis asesores la Dra. María Verónica Carranza Oropeza y Dr. Diego David Pinzón Moreno quienes con dedicación y paciencia me guiaron en mi etapa de iniciación científica.

Además, expresar mis agradecimientos al CONCYTEC- Perú y al Banco Mundial por el apoyo financiero de este proyecto bajo la convocatoria “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-Pe, a través de la subvención financiera del contrato 017- 2019 FONDECYT BM INC.INV.

Agradezco al Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales (CITBM) por brindarme sus instalaciones y recursos para el desarrollo de la tesis.

Finalmente, expresar mis agradecimientos a mis compañeros del proyecto Hidrogeles con nanopartículas proyecto para aplicación en agricultura: control del estrés hídrico/salino y mejoramiento de la calidad nutricional en cultivos, contrato 017-2019 FONDECYT BM INC.INV y del CITBM por brindarme su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	14
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUCCIÓN	18
1.1 Planteamiento y formulación del problema	19
1.1.1 Problema general:.....	20
1.1.2 Problemas específicos:.....	21
1.2 Justificación de la investigación	21
1.2.1 Tecnológica.....	21
1.2.2 Ambiental.....	21
1.2.3 Social.....	22
1.3 Objetivos	22
1.3.1 Objetivo general	22
1.3.2 Objetivos específicos	23
2. ANTECEDENTES	23
3. ESTADO DEL ARTE.....	25
4. MARCO TEÓRICO.....	28
4.1 Hidrogel	28
4.1.1 Clasificación	29

4.2 Hidrogeles en la agricultura	31
4.2.1 Preparación de hidrogeles agrícolas.....	33
4.2.1.1 Principales polímeros naturales utilizados en la síntesis de hidrogeles	35
4.2.1.2 Principales polímeros utilizados en la síntesis de hidrogeles comerciales	40
4.3 Aplicación de hidrogel en el suelo.....	42
4.3.1 Beneficios de usar hidrogel en la agricultura.....	45
4.4 Técnicas usadas para la caracterización de hidrogeles	46
4.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier.....	46
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	46
4.5 Cinética de los hidrogeles	47
4.6 Suelos arenosos.....	48
4.6.1 Suelos arenosos en el mundo.....	50
4.6.2 Suelos arenosos en Perú.....	51
5. HIPOTESIS.....	53
5.1 Hipótesis general.....	53
5.2 Hipótesis específicas.....	53
6. PROCEDIMIENTO METODOLOGICO.....	54
6.1 Materiales.....	54
6.2 Equipos	54
6.3 Métodos.....	55

Etapa 1: Síntesis de hidrogeles	55
Etapa 2: Hinchamiento de hidrogeles en agua destilada.....	59
Etapa 3: Cinética de hinchamiento de los hidrogeles	60
Etapa 4: Análisis del diseño y optimización del hinchamiento del hidrogel	60
Etapa 5: Caracterización estructural y morfológica del hidrogel.....	60
Etapa 6: Comportamiento del hidrogel con respecto al medio	61
Etapa 7: Pruebas de aplicación del hidrogel	61
7. ANÀLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	65
7.1 Etapa 1: Síntesis de hidrogeles	65
7.2 Etapa 2: Hinchamiento de hidrogeles en agua destilada.....	67
7.2.1 Influencia de la concentración de MBA en el hinchamiento del hidrogel.....	70
7.2.2 Influencia de la relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel	71
7.3 Etapa 3: Cinética de hinchamiento de los hidrogeles	73
7.4 Etapa 4: Análisis del diseño y optimización del hinchamiento del hidrogel	76
7.5 Etapa 5: Caracterización estructural y morfológica del hidrogel.....	83
7.5.1 Caracterización estructural por FTIR.....	83
7.5.2 Caracterización morfológica por SEM.....	85
7.6 Etapa 6: Comportamiento del hidrogel respecto al medio.....	85
7.6.1 Influencia del pH en el hinchamiento del hidrogel.....	86
7.6.2 Influencia de las sales en el hinchamiento del hidrogel.....	89

7.7	Etapa 7: Pruebas de aplicación.....	94
7.7.1	Efecto del hidrogel en la germinación de la quinua.....	94
7.7.2	Efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo.....	96
8.	CONCLUSIONES	98
9.	RECOMENDACIONES.....	99
10.	REFERENCIAS.....	100
11.	ANEXOS	112
	Anexo 1. Supuestos del ANOVA de los factores	112
	Anexo 2. Supuestos del ANOVA del modelo	117
	Anexo 3. Ejemplo de cálculo para la neutralización al 80%	123

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Dosis de hidrogel según sea su aplicación</i>	43
Tabla 2 <i>Dosis de hidrogel según el tipo de suelo</i>	44
Tabla 3 <i>Dosis de incorporación del hidrogel según la profundidad de incorporación (g/cm²)</i> ..	45
Tabla 4 <i>Capacidad de infiltración</i>	50
Tabla 5 <i>Diseño experimental para la síntesis de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico</i>	57
Tabla 6 <i>Código de muestra y formulación para hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico</i>	58
Tabla 7 <i>Caracterización del suelo proveniente de Lurín, Perú</i>	64
Tabla 8 <i>Composición de los reactivos utilizados en la síntesis de los hidrogeles</i>	67
Tabla 9 <i>Hinchamiento de equilibrio de los hidrogeles sintetizados</i>	70
Tabla 10 <i>Parámetros cinéticos de hinchamiento</i>	75
Tabla 11 <i>Resumen del diseño</i>	76
Tabla 12 <i>Análisis de Varianza</i>	77
Tabla 13 <i>Variables codificadas</i>	79
Tabla 14 <i>Análisis de Varianza después de la eliminación de términos no significativos</i>	80
Tabla 15 <i>Bandas características del hidrogel</i>	84
Tabla 16 <i>Hinchamiento de equilibrio (We) del hidrogel a diferentes pH</i>	89
Tabla 17 <i>Análisis fisicoquímico del agua de Taya Taya y Jayllihuaya, Puno-2020.</i>	90
Tabla 18 <i>Hinchamiento de equilibrio (We) del hidrogel en diferentes soluciones salinas</i>	93
Tabla 19 <i>Efecto del hidrogel sintetizado en la longitud de radícula de las semillas de quinua</i> ..	95
Tabla 20 <i>Prueba de independencia del ANOVA de los factores</i>	113
Tabla 21 <i>Prueba de normalidad del ANOVA de los factores</i>	114

Tabla 22 <i>Prueba de homocedasticidad del ANOVA de los factores</i>	116
Tabla 23 <i>Prueba de independencia del ANOVA del modelo</i>	118
Tabla 24 <i>Prueba de normalidad del ANOVA del modelo</i>	120
Tabla 25 <i>Prueba de homocedasticidad del ANOVA del modelo</i>	122

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Clasificación de hidrogeles</i>	29
Figura 2 <i>Principales contribuciones al balance hídrico en el sistema suelo-planta</i>	32
Figura 3 <i>Rutas para la transformación del almidón en hidrogel</i>	34
Figura 4 <i>Estructura de quitina y quitosano</i>	36
Figura 5 <i>Estructura de alginato</i>	37
Figura 6 <i>Unidad de celulosa y sus derivados</i>	38
Figura 7 <i>Estructura química de los componentes del almidón</i>	39
Figura 8 <i>Estructura del almidón</i>	40
Figura 9 <i>Monómero acrílico</i>	41
Figura 10 <i>Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas</i>	49
Figura 11 <i>Distribución de suelos arenosos en el mundo</i>	51
Figura 12 <i>Distribución de las zonas áridas y semiáridas de Perú</i>	52
Figura 13 <i>Montaje para la síntesis de hidrogeles</i>	54
Figura 14 <i>Flujograma de la síntesis de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico</i> .	56
Figura 15 <i>Flujograma del estudio de hinchamiento del hidrogel</i>	59
Figura 16 <i>Distribución de las semillas en la placa petri</i>	62
Figura 17 <i>Montaje para la prueba de retención de agua en suelo</i>	64
Figura 18 <i>Representación esquemática de la síntesis de hidrogeles basados en almidón y ácido acrílico</i>	66
Figura 19 <i>Test de hinchamiento de hidrogeles</i>	68
Figura 20 <i>Hidrogel hinchado</i>	68

Figura 21 <i>Curvas de hinchamiento de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico</i>	69
Figura 22 <i>Efecto de la relación de MBA en el hinchamiento del hidrogel</i>	71
Figura 23 <i>Efecto de la relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel</i>	72
Figura 24 <i>t/Wt vs tiempo de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico</i>	74
Figura 25 <i>Diagrama de Pareto de efectos estandarizados</i>	78
Figura 26 <i>Grafica de contorno de hinchamiento</i>	81
Figura 27 <i>Grafica de superficie de respuesta del hinchamiento</i>	82
Figura 28 <i>Optimización del hinchamiento</i>	82
Figura 29 <i>FTIR de hidrogel sintetizado y materia prima empleada en la síntesis</i>	84
Figura 30 <i>Micrografías SEM del hidrogel a base de almidón y ácido acrílico</i>	85
Figura 31 <i>Curvas de hinchamiento del hidrogel en diferentes pH</i>	87
Figura 32 <i>Hinchamiento máximo (Wmax) del hidrogel según el pH</i>	88
Figura 33 <i>Hinchamiento del hidrogel en soluciones salinas</i>	92
Figura 34 <i>Hinchamiento máximo (Wmax) del hidrogel según la solución salina</i>	93
Figura 35 <i>Germinación de semillas de quinua</i>	96
Figura 36 <i>Test de retención de agua en suelo</i>	97
Figura 37 <i>Efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo</i>	97

INDICE DE ABREVIATURAS

MBA: N, N'-Metilenbisacrilamida

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

KPS: Persulfato de Potasio

FAO: La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

MINAGRI: Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego

MINAM: Ministerio del Ambiente

AA: Ácido Acrílico

PAA: Ácido Poliacrílico

AAm: Acrilamida

MMT: Montmorillonita

NPK: Nitrógeno, Fosforo y Potasio

SAH: Hidrogel Superabsorbente

PAMs: Poliacrilamidas

MC: Metilcelulosa

HPMC: Hidroxipropilmetilcelulosa

HEC: Etilcelulosa

NaCMC: Carboximetilcelulosa de sodio

TGA: Análisis Termogravimétrico

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

CMTKG: Carboximetil tamarindo

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles superabsorbentes injertando ácido acrílico (AA) parcialmente neutralizado en almidón de papa en presencia de persulfato de potasio (KPS) y N, N'-metilenbisacrilamida (MBA). Los hidrogeles obtenidos se sumergieron en agua destilada por intervalos de tiempo a fin de estudiar su cinética de hinchamiento, los resultados obtenidos se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden de Schott con un $R^2 > 0.99$. Además, se optimizó la respuesta de hinchamiento del hidrogel mediante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta. Las variables estudiadas fueron concentración de MBA (0.26-1.44%) y relación de polímeros (5-9gAA/g almidón). Se evaluó el efecto de estos parámetros mediante un diseño central compuesto y se determinó el efecto de la concentración de MBA y relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel. El modelo se ajustó a un modelo cuadrático (con una confiabilidad de 95%) siendo el valor óptimo de hinchamiento 622,31g agua/g hidrogel seco para concentración de 0,016 % de MBA y 7 de relación de polímeros. Posteriormente, se realizaron diversas caracterizaciones al hidrogel con hinchamiento óptimo a fin de conocer al material intrínsecamente y evaluar su comportamiento en distintos medios para su potencial aplicación en campo. La caracterización estructural y morfológica del hidrogel superabsorbente se llevó a cabo empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. Además, se estudió el efecto de las soluciones (NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂) y pH (5; 6.5 y 8) en el hinchamiento del hidrogel. Finalmente, se realizaron pruebas de aplicación, las cuales consistieron en evaluar el efecto del hidrogel en la germinación de semillas de quinua y el efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo reportándose resultados favorables en los tratamientos con incorporación de hidrogel. Los resultados obtenidos indicaron que el hidrogel sintetizado es un candidato potencial para

aplicación en la agricultura ya que su composición le confiere un alto hinchamiento y propiedades eco amigables como características fundamentales para su potencial aplicación en agricultura.

Palabras claves: Hidrogel, almidón, ácido acrílico, superabsorbente, hinchamiento, agricultura

ABSTRACT

Superabsorbent hydrogels were synthesized by grafting partially neutralized acrylic acid (AA) onto potato starch in the presence of potassium persulfate (KPS) and N,N'-methylenebisacrylamide (MBA). The hydrogels obtained were immersed in distilled water for intervals of time to study their swelling kinetics. The results obtained were adjusted to the Schott kinetic model with an $R^2 > 0.99$. Furthermore, the swelling response of the hydrogel was optimized by applying the response surface methodology. The variables studied were MBA concentration (0.26-1.44%) and polymer ratio (5-9g AA/g starch). The effect of these parameters was evaluated using a central composite design and the effect of MBA concentration and polymer ratio on hydrogel swelling was determined. The model was fitted to a quadratic model (with a reliability of 95%) with the optimum swelling value being 622.31 g water/g dry hydrogel for a concentration of 0.016% MBA and a polymer ratio of 7. Subsequently, various characterizations of the hydrogel with optimal swelling were carried out to know the properties of the material and evaluate its behavior in different media for its potential application in the field. The structural and morphological characterization of the superabsorbent hydrogel was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. In addition, the effect of solutions (NaCl, KCl, CaCl₂, and MgCl₂) and pH (5; 6.5 and 8) on hydrogel swelling was studied. Finally, application tests were carried out, which consisted of evaluating the effect of the hydrogel on the germination of quinoa seeds and the effect of the hydrogel on the retention of water in the soil, reporting favorable results in the treatments with the incorporation of the hydrogel. The results obtained indicated that the synthesized hydrogel is a potential candidate for application in agriculture since its

composition gives it high swelling and eco-friendly properties as fundamental characteristics for its potential application in agriculture.

Keywords: Hydrogel, starch, acrylic acid, superabsorbent, swelling, agriculture

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son redes poliméricas capaces de absorber, almacenar y liberar grandes cantidades de agua incluso bajo presión. Debido a sus excelentes propiedades hidrofílicas, su gran capacidad de hinchamiento y su estructura, que permite la fácil incorporación de nuevos agentes, estos materiales han adquirido amplias aplicaciones en diversos campos, como en productos higiénicos (Haque y Mondal, 2018), la agricultura (Zhang et al., 2016b), los sistemas de administración de fármacos (L. M. Zhang et al., 2005) y el tratamiento de aguas residuales (Kandile y Nasr, 2009). Sin embargo, los hidrogeles comerciales se sintetizan a partir de polímeros derivados del petróleo, que tienen excelentes propiedades de absorción de agua, pero su elevado costo de producción y su baja biodegradabilidad limitan su desarrollo.

Ante esta coyuntura nace la búsqueda de sintetizar hidrogeles con alto hinchamiento a base de polisacáridos naturales (almidón, alginato, celulosa, otros) siendo el almidón uno de los polisacáridos más abundantes y económicos en el mundo con una producción de 60 millones de toneladas anualmente. Sin embargo, para obtener hidrogeles con alto hinchamiento es importante estudiar la concentración de reticulante y la relación de polímeros ya que estas variables influyen en las propiedades del hidrogel.

En este sentido, la presente investigación plantea estudiar la concentración de reticulante y la relación de polímeros para obtener la formulación óptima de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico, así como, estudiar su potencial aplicación en la agricultura.

1.1 Planteamiento y formulación del problema

Uno de los grandes desafíos que presenta la industria agroalimentaria es satisfacer los requerimientos alimenticios de una población humana en rápido crecimiento. Proyecciones de la FAO indican que para el año 2050 la población mundial se incrementará a 9100 millones de personas. La industria agroalimentaria deberá producir 70% más para satisfacer la demanda alimentaria. Sin embargo, el agua, que es base para la producción en la agricultura, es un recurso escaso y tan solo la actividad agrícola consume el 70 % de toda el agua extraída de acuíferos, corrientes fluviales y lagos (Banco Mundial, s.f.; FAO, 2012; FAO, 2018).

De toda el agua destinada para el riego, los suelos retienen menos del 50% en volumen; el porcentaje restante se pierde por infiltración y evaporación (Ibáñez, 2006). El caso más crítico es el suelo de textura arenosa, ya que tiene la menor capacidad de retención de agua (13% en volumen) y ocupa la cuarta parte del territorio peruano (MINAM, 2011) y a nivel mundial tiene una extensión de 900 millones de hectáreas (Osman, 2018).

Otro desafío que enfrenta la industria agroalimentaria es la gestión de desechos agrícolas puesto que el relleno de estos desechos consume energía, tierra y genera grandes cantidades de gases de efecto invernadero. Anualmente se generan, aproximadamente 731 millones de toneladas de paja de arroz, 354 millones de toneladas de paja de trigo, 203 millones de toneladas de paja de maíz y el 14.8% del total de desechos de alimentos generados provienen de frutas. Estos desechos contienen grandes cantidades de almidón que no es aprovechado (Li y Chen, 2020).

La baja disponibilidad de agua, así como, el incremento de la demanda de alimentos en el sector agrícola, hacen necesario implementar tecnologías que permitan una mejor gestión del agua (Macías et al., 2019). En este sentido, los hidrogeles son una alternativa para disminuir el

consumo de agua de riego debido a que absorben, retienen y liberan el agua de manera controlada. Sin embargo, en la actualidad los hidrogeles comerciales son tóxicos, tienen baja biodegradabilidad, afectan el bienestar de organismos vivos presentes en el suelo e indirectamente al ser humano, además, son sintetizados principalmente a partir de dos polímeros petroquímicos, ácido acrílico y acrilamida, lo cual hace que la producción de hidrogel sea dependiente de un recurso escaso e inestable económicamente (Abdel-Raouf et al., 2018). Por otro lado, hidrogeles a partir de almidón son una alternativa que permite aprovechar los residuos agrícolas, sin embargo, tienen pobres propiedades mecánicas (Guilherme et al., 2015).

Por lo tanto, es necesario sintetizar un hidrogel que sea amigable con el medio ambiente y que tenga buenas propiedades para su aplicación en suelos arenosos. Una alternativa viable es sintetizar hidrogeles mediante la copolimerización de un polímero natural de bajo costo (almidón) y un polímero sintético (ácido acrílico). Sin embargo, para lograr las propiedades deseadas del hidrogel se debe evaluar los valores óptimos de concentración de reticulante (MBA), concentración de iniciador (KPS) y composición de polímeros que permitan obtener un hidrogel con alta capacidad de hinchamiento y buena retención de agua en suelos arenosos (Salimi et al., 2020; Sarmah y Karak, 2019)

Por lo antes mencionado es pertinente plantearse las siguientes preguntas:

1.1.1 Problema general:

¿Cuál es la influencia y los valores de concentración de MBA y relación de polímeros que limita el máximo hinchamiento de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico para su potencial utilización en agricultura?

1.1.2 Problemas específicos:

¿Cómo influye la concentración de MBA y relación de polímeros usados en la síntesis del hidrogel sobre el hinchamiento de los mismos?

¿Cómo describir cuantitativamente el hinchamiento del hidrogel sintetizado en función de las variables, concentración de MBA y relación de polímeros?

¿Cuáles son las condiciones críticas de las concentraciones salinas y pH bajo las cuales el hidrogel conserva sus propiedades hidrofílicas?

1.2 Justificación de la investigación

1.2.1 Tecnológica

Los hidrogeles son una alternativa tecnológica para el manejo de recursos hídricos y como acondicionadores de suelo agrícola. En la actualidad, los hidrogeles a base de polímeros naturales son bastante estudiados debido a su versatilidad, en particular, los hidrogeles a base de almidón son de fácil modificación química lo que permite la incorporación de fertilizantes y agroquímicos a su estructura de esta manera los hidrogeles a base de almidón pueden utilizarse como materiales funcionales para el manejo de agua, fertilizantes y agroquímicos de liberación controlada (Hua & Wang, 2008; Y. Zhang et al., 2016a).

1.2.2 Ambiental

Es conocido que los hidrogeles comerciales son sintetizados a partir de polímeros a base de petróleo, los cuales tienen excelentes propiedades de absorción de agua, sin embargo, su alto

costo y baja biodegradabilidad limitan su desarrollo. En este sentido, la presente investigación plantea sintetizar hidrogeles a partir de almidón ya que es una alternativa para mejorar la baja biodegradabilidad de los hidrogeles comerciales.

Además, el almidón es uno de los polisacáridos más abundantes y económicos en el mundo con una producción de 60 millones de toneladas anualmente. Las fuentes de almidón son múltiples, convencionalmente se obtiene de cereales (maíz, trigo, arroz y sorgo) y tubérculos (papa, yuca y sagú), sin embargo, también se encuentra en hojas, semillas de legumbres y frutas (León et al., 2019; Torres et al., 2013) e incluso en residuos agroindustriales.

1.2.3 Social

Ante la crisis de alimentos y agua que presenta la agricultura la presente investigación plantea utilizar hidrogeles como una alternativa para optimizar los recursos hídricos y mejorar la producción en la agricultura teniendo mayor impacto en suelos con alto drenaje (suelos de textura arenosa) y en regiones áridas (Idrobo et al., 2010; Macías et al., 2019; Sannino et al., 2009).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Determinar la influencia de concentración de MBA y relación de polímeros sobre el hinchamiento de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico mediante la técnica de superficie de respuesta evaluando sus propiedades hidrofílicas en diferentes condiciones de concentraciones salinas y pH.

1.3.2 Objetivos específicos

Formular hidrogeles a base de ácido acrílico y almidón considerando diferentes concentraciones de MBA y relación de polímeros usando el diseño central compuesto, a fin de determinar la mejor correlación de estas variables sobre su capacidad de hinchamiento.

Formular un modelo matemático, usando regresión cuadrática, en función de las variables de concentración de MBA y relación de polímeros; luego mediante la técnica de superficie de respuesta determinar las condiciones que limita el máximo hinchamiento del hidrogel sintetizado.

Determinar las condiciones de los factores externos (soluciones salinas y pH) a las cuales el hidrogel conserva sus propiedades hidrofílicas, mediante la técnica un solo factor a la vez, para delimitar su aplicabilidad en suelos agrícolas.

2. ANTECEDENTES

En los últimos años, los hidrogeles sintetizados a base de polímeros naturales como acondicionadores de suelo han despertado el interés científico ya que representan una alternativa ecológica y económicamente viable para mejorar la retención y disponibilidad de agua en el suelo (Guilherme et al., 2015). Entre los polímeros naturales destacan los polisacáridos (almidón, celulosa, goma arábiga, quitina, entre otros) que al ser modificados mediante la incorporación de

grupos vinilo pueden formar hidrogeles estables (Guilherme et al., 2015). A continuación, se muestra una recopilación de las investigaciones más recientes relacionadas a síntesis y caracterización de hidrogeles a base de polímeros naturales como acondicionadores del suelo.

Datta et al. (2020) elaboraron un hidrogel superabsorbente de almidón-g-PAA/bentonita mediante polimerización de radicales libres. Se investigó la influencia de la arcilla bentonita en las características reológicas del gel; el estudio reveló que la presencia de arcilla mejora tanto los atributos de hinchamiento como el módulo de almacenamiento. El hidrogel sintetizado en condiciones óptimas mostró una máxima absorbancia de 120.2 g agua/g hidrogel seco a 298 K y 130 g agua/g hidrogel seco a 277 K de agua en estado puro agua destilada. Por consiguiente, el material sintetizado es bastante eficaz en términos de capacidad de hinchamiento y biocompatibilidad lo que lo hace valioso para diversas aplicaciones.

Q. Zhang et al. (2019) fabricaron y caracterizaron polímeros biodegradables basados en tres tipos de almidón de arroz y estudiaron los efectos de diferentes composiciones de almidón de arroz sobre las propiedades del polímero. Los resultados revelaron que la eficacia del injerto acrílico fue extremadamente alta (93-94%). En particular, para el polímero con el mayor contenido de amilosa (23,6%) poseía la mejor capacidad de absorción de agua (439 g agua/g hidrogel seco). Además, los hidrogeles mostraron una alta tasa de regeneración, se pueden reutilizar al menos tres veces. Por consiguiente, el hidrogel sintetizado podría proporcionar a la industria herramientas para el control y la prevención de la condensación de humedad no deseada durante el almacenamiento del grano de arroz.

Khushbu et al. (2019) sintetizaron hidrogeles superabsorbentes (SAH) interpenetrando goma de carboximetil tamarindo (CMTKG) con ácido acrílico. Evaluaron el efecto de la concentración del biopolímero (CMTKG), concentración de reticulante (MBA) y concentración

de iniciador (KPS) sobre el hinchamiento del hidrogel. Los suelos acondicionados con SAH presentaron una mayor capacidad de retención (35%) y la porosidad (7%) que los suelos no tratados. Por lo tanto, estos SAH pueden ser utilizados en el sector agrícola como acondicionador del suelo.

Gharekhani et al. (2018) prepararon un nuevo tipo de formulación de fertilizantes multi nutrientes de liberación lenta se preparó usando un nanocompuesto superabsorbente salvado de maizena-g-poli (AA-co-AAm) /MMT. A condiciones óptimas la capacidad de absorción de agua del nanocompuesto superabsorbente fue de 950 g agua/g hidrogel seco. Por otro lado, las evaluaciones de liberación de fertilizantes revelaron que el hidrogel cargado con multi nutrientes poseía un excelente comportamiento de liberación lenta. Estas características deseables hacen que el nanocompuesto superabsorbente sea un candidato muy adecuado para satisfacer simultáneamente las necesidades de las plantas de nutrientes esenciales y agua.

Idrobo et al., (2010) estudiaron la eficiencia en la retención de agua en suelos arenosos del hidrogel sintetizado. Se realizaron tres tratamientos variando la composición de polímero, se obtuvo como resultado que los suelos tratados con mayor cantidad de hidrogel (30.7% con respecto al peso de arena) presentan mejores rendimientos de cultivo e incrementa la eficiencia en la retención de humedad de un suelo arenoso.

3. ESTADO DEL ARTE

Salimi et al. (2020) desarrollaron un polímero superabsorbente de almidón-g-poli (AA-co-AAm) /NCNP/ urea. Estudiaron variables que incluyen almidón, monómeros, las dosis de reticulante y nano relleno; en condiciones óptimas la absorción de agua fue de 215.1 g agua/g

hidrogel seco. La alta capacidad de absorción de agua y comportamiento de liberación lenta del nanobiocompuesto expande sus aplicaciones potenciales del hidrogel como un producto económico y ecológico.

Sarmah y Karak (2019) sintetizaron un hidrogel a partir de almidón y ácido acrílico. Debido a la combinación óptima de reactivos, iniciadores y reticulante se logró obtener hidrogeles biodegradables que poseían una alta capacidad de absorción de agua (> 700 g agua/g hidrogel seco), así como, mejoró significativamente la capacidad de retención de agua del suelo. Por lo tanto, el hidrogel sintetizado es un candidato potencial para la conservación de agua en la agricultura.

L. Chen et al. (2019) prepararon polímeros superabsorbentes injertando PAA sobre almidón y luego reticulado con MBA. Estudiaron el efecto de concentración de PAA sobre las propiedades del polímero demostrando que la relación de injerto es crucial para mejorar la capacidad de conservación de la humedad, la higroscopicidad, y las propiedades mecánicas. Así mismo, realizaron pruebas en la germinación de las semillas de lechuga y pruebas de degradabilidad obteniendo un excelente rendimiento del hidrogel, por lo tanto, el producto obtenido puede ser utilizado como un acondicionador del suelo.

Olad et al. (2017) sintetizaron un nuevo nanocompuesto superabsorbente a base de almidón, ácido acrílico (AA) y acrilamida (AAm) en una solución acuosa que contenía montmorillonita (MMT) y compuesto fertilizante NPK. Además, investigaron el efecto de la concentración de MBA, el contenido de MMT, pH y soluciones salinas sobre la absorción de agua de los hidrogeles preparados. Se optimizó la concentración de MBA, el contenido de MMT alcanzando una capacidad de hinchamiento de hasta 950 g agua/g hidrogel seco. El hidrogel preparado mejoró la capacidad de retención de agua en el suelo y permitió la liberación lenta de

fertilizantes. Por lo tanto, este producto ecológico y económico puede reducir efectivamente la pérdida de fertilizantes, mejorar la eficiencia en la utilización del agua y prolongar los ciclos de riego, especialmente en entornos propensos a la sequía.

Zhang et al. (2016a) prepararon compuestos superabsorbentes utilizando almidón, ácido acrílico y micro polvo de órgano-zeolita mediante copolimerización de injerto en solución acuosa. La capacidad de absorción del compuesto sintetizado en condiciones óptimas fue de 511 g agua/g hidrogel seco en agua destilada. Así mismo, sintetizaron hidrogeles con fertilizante (urea) y estudio reveló que la concentración de una solución acuosa de urea no afecta notablemente la capacidad de absorción del compuesto de almidón-g-poli (ácido acrílico) /órgano-zeolita . Dado a que este material permite la liberación lenta de agua y nutrientes es adecuado para muchas aplicaciones potenciales en los campos de la agricultura y la horticultura.

Ahmed et al. (2015b) sintetizaron hidrogeles superabsorbentes (SAH) mediante la polimerización de ácido acrílico/acrilato con iniciación de persulfato de potasio y metilénbisacrilamida como reticulante. Investigaron el efecto de la variación del iniciador (KPS), las dosis de reticulante (MBA) y la relación ácido acrílico/KOH con respecto a la capacidad de hinchamiento del SAH preparado en esta investigación. Además, calcularon y describieron los pasos generales del proceso para 20 kg de SAH (escala piloto), el producto ya se ha aplicado en el cultivo de la calabaza y los resultados iniciales fueron prometedores, por lo tanto, el SAH sintetizado puede ser aplicado en el campo de la agricultura.

Hua & Wang (2008) sintetizaron un polímero superabsorbente almidón-g-PAA/humato de sodio y evaluaron el efecto de la relación en peso de AA a almidón, concentración de monómero inicial, grado de neutralización de AA, cantidad de reticulante, iniciador y humato de sodio sobre la absorción de agua del superabsorbente. El superabsorbente sintetizado en

condiciones óptimas mostró absorción de 1100 y 86 g solución/g hidrogel seco de muestra en agua destilada y en solución de NaCl al 0,9% en peso, respectivamente. Además, la producción de material superabsorbente a partir de recursos naturales, podría reducir significativamente el costo de producción y hacer que la técnica sea bastante amigable con el medio ambiente. Debido a estas propiedades es que este superabsorbente puede ser especialmente útil en aplicaciones agrícolas y hortícolas.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Hidrogel

Los hidrogeles son redes poliméricas capaces de absorber, almacenar y liberar grandes cantidades de agua incluso bajo presión (Zhou et al., 2013). Los grupos hidrofílicos tales como grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), amida(-CONH₂) y sulfónico (-SO₃H) favorecen la absorción de agua, mientras que la red reticulada impide su disolución (Soto & Oliva, 2012; Varghese et al., 2020). La cantidad de agua retenida por el hidrogel depende de estímulos físicos (temperatura, presión y otros) así como estímulos químicos (pH, fuerza iónica de la solución en contacto y otros) (Ahmed, 2015a; Li & Chen, 2020; Sannino et al., 2009).

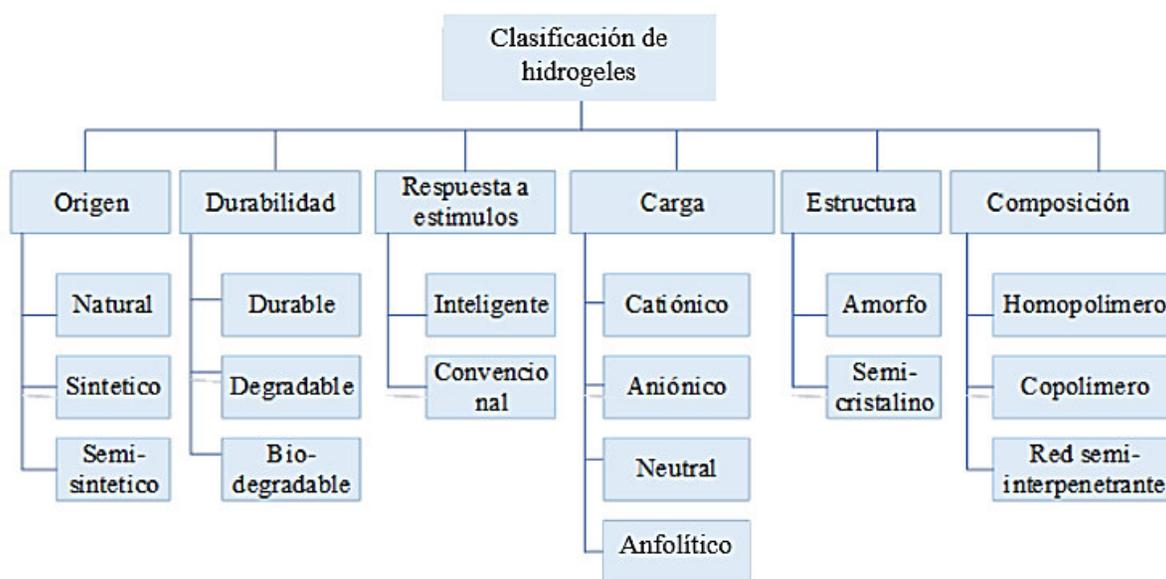
Además, los hidrogeles tienen excelentes propiedades hidrofílicas, alta capacidad de hinchamiento y su estructura que permite incorporar con facilidad nuevos agentes; razón por la cual estos materiales han ganado amplias aplicaciones en varios campos, tales como productos higiénicos (Haque & Mondal, 2018), agricultura (Klein & Poverenov, 2020), sistemas de entrega de medicamentos (Zhang et al., 2005), y tratamiento de aguas residuales (Kandile & Nasr, 2009).

4.1.1 Clasificación

Existen varios criterios para clasificar los hidrogeles (ver figura 1). A continuación, se describe las clasificaciones más comunes.

Figura 1

Clasificación de hidrogeles



Nota. Adaptada de clasificación de hidrogeles basado en diferentes parámetros, (Mahinroosta et al., 2018)

4.1.1.1 SEGÚN SU FUENTE DE PREPARACIÓN

Hidrogeles sintéticos: Son preparados por técnicas de polimerización química. Los principales polímeros utilizados son: el ácido acrílico y sus derivados, acrilamida, alcohol polivinílico y polietilenglicol. Estos materiales son producidos a escala industrial, sin embargo, su poca biodegradabilidad y biocompatibilidad limitan su aplicación (Ahmed, 2015a; Y. Chen, 2020; Marwa, 2019).

Hidrogeles naturales: Se sintetizan a partir de polímeros naturales tales como proteínas (fibrina, colágeno y gelatina) y polisacáridos (almidón, celulosa, quitosano, alginato, entre otros) obtenidos de fuentes naturales. Estos hidrogeles se caracterizan por ser biodegradables, biocompatibles y no tóxicos. Sin embargo, presentan malas propiedades mecánicas y pueden tener baja reproducibilidad debido a las variaciones entre lotes (Ahmed, 2015a; Y. Chen, 2020; Marwa, 2019; Varghese et al., 2020).

Hidrogeles híbridos: Se preparan a base de polímeros naturales y sintéticos con la finalidad de combinar las ventajas y superar las limitaciones de cada polímero para así obtener un hidrogel con propiedades mejoradas (Marwa, 2019).

4.1.1.2 SEGÚN EL TIPO DE RETICULACIÓN

Hidrogeles físicos: Son redes unidas por interacciones físicas reticuladas obtenidas mediante uno de los siguientes métodos: cristalización, interacción iónica, formación de estereocomplejos y enlace de hidrógeno. Este tipo de hidrogel tiene una conversión reversible debido a la baja cantidad de energía necesaria para romper las interacciones físicas (Ahmed, 2015a; Y. Chen, 2020; Marwa, 2019).

Hidrogeles químicos: Son redes químicamente reticuladas, se considera con uniones permanentes debido a que su reticulación es irreversible. Estos hidrogeles son estables, tienen buenas propiedades mecánicas y con estructuras modificables (Ahmed, 2015a; Y. Chen, 2020; Marwa, 2019).

4.1.1.3 SEGÚN SU COMPOSICIÓN POLIMÉRICA

Hidrogeles homopoliméricos: Red polimérica conformada por la repetición de un solo tipo de monómero (Ahmed, 2015a; Marwa, 2019).

Hidrogeles copoliméricos: Red polimérica compuesta por dos o más monómeros diferentes, al menos uno de los componentes tiene propiedades hidrofílicas (Ahmed, 2015a; Marwa, 2019).

Hidrogel polimérico Inter penetrante multipolimero (IPN): Los hidrogeles IPN están conformados por dos componentes, los cuales pueden ser polímeros naturales y/o sintéticos. Un componente se encuentra entrecruzado y otro en forma lineal (Ahmed, 2015a; Marwa, 2019).

4.2 Hidrogeles en la agricultura

El agua es un componente fundamental para el desarrollo de las plantas ya que transporta minerales, interviene en el crecimiento vertical y participa en la fotosíntesis. Sin embargo, solo un pequeño porcentaje de agua del suelo es aprovechada, es decir, la mayor parte del agua se pierde por evaporación, drenaje y transpiración (ver figura 2). Las pérdidas de agua son mayores en suelos con alto drenaje (suelos de textura arenosa) y en zonas áridas (Ahmed et al., 2015b; Kazanskii & Dubrovskii, 1992; Rubén Macías Duarte et al., 2019; Sannino et al., 2009).

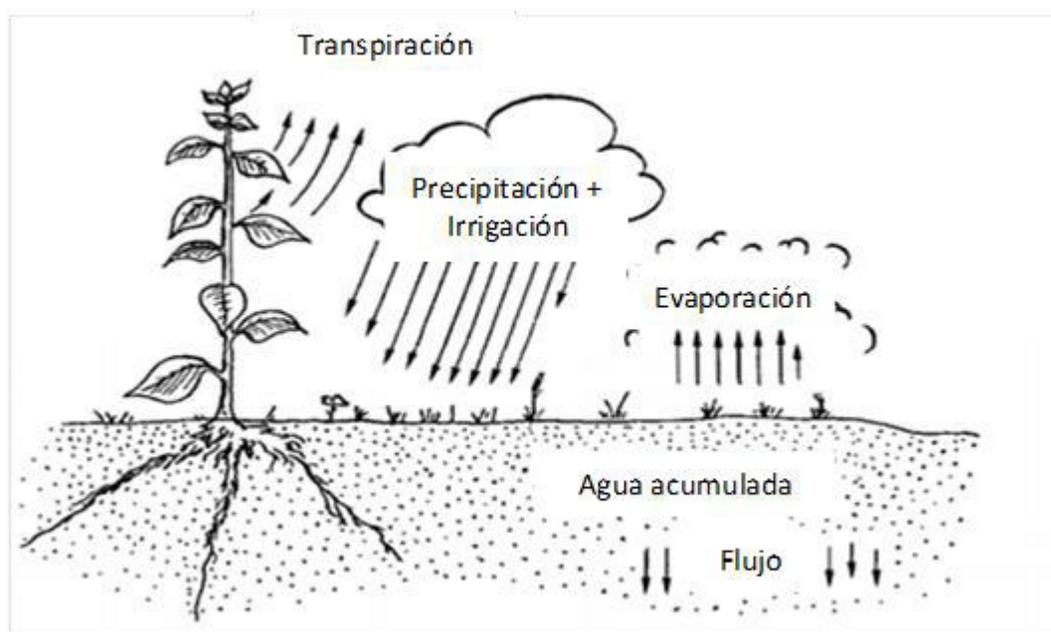
En este sentido los hidrogeles con aplicación agrícola resultan una alternativa para optimizar los recursos hídricos, además pueden ser cargados con nutrientes y/o herbicidas para ser liberados bajo una cinética controlada (Sannino et al., 2009).

En la actualidad, el incremento de la demanda alimentaria, así como las preocupaciones medioambientales han despertado el interés del desarrollo de hidrogeles a base de nuevos materiales amigables con el medio ambiente y de bajo costo. Entre los materiales más

prometedores destaca los polisacáridos debido a sus propiedades favorables para la aplicación agrícola (Guilherme et al., 2015).

Figura 2

Principales contribuciones al balance hídrico en el sistema suelo-planta



Nota. Adaptada de clasificación de principales contribuciones al balance hídrico en el sistema suelo-planta, (Kazanskii & Dubrovskii, 1992)

A continuación, se muestra las características que debe tener un hidrogel para su potencial uso en la agricultura (Neethu et al., 2018).

Alta capacidad de absorción en condiciones salinas y de aguas duras.

Absorción optimizada bajo carga (AUL)

Contenido soluble más bajo y monómero residual

Bajo precio

Alta durabilidad y estabilidad en el entorno de hinchamiento y durante el almacenamiento.

Biodegradabilidad gradual sin formación de especies tóxicas.

La neutralidad del pH después de la hinchazón en agua.

Foto estabilidad

Capacidad de Re humectación

4.2.1 Preparación de hidrogeles agrícolas

En la síntesis de hidrogeles se debe tener en cuenta las materias primas, la técnica y el mecanismo de polimerización para obtener un hidrogel con ciertas características (ver figura 3) para su potencial uso en la agricultura.

Las materias primas utilizadas para la obtención de hidrogeles son polímeros (de fuente natural o sintética), agente reticulante y en algunas técnicas se requiere usar iniciadores (persulfatos, complejos de cerio, permanganato de potasio, otros).

Figura 3

Rutas para la transformación del almidón en hidrogel



Nota. Reproducida de rutas para la transformación del almidón en hidrogel, (Soto & Oliva, 2012)

Los factores que afectan las propiedades de los hidrogeles son los siguientes (Behera & Mahanwar, 2019):

- Tipo y concentración de monómero, iniciador y agente de reticulación
- Grado de neutralización
- Técnica de polimerización
- Temperatura de polimerización
- Tipo y concentración del tensioactivo utilizado
- Tipo de agitador y reactor y velocidad de agitación
- Tipo de adición de porógeno y su tipo y concentración
- Técnica de secado, temperatura y tiempo.
- Postratamiento o reticulación superficial

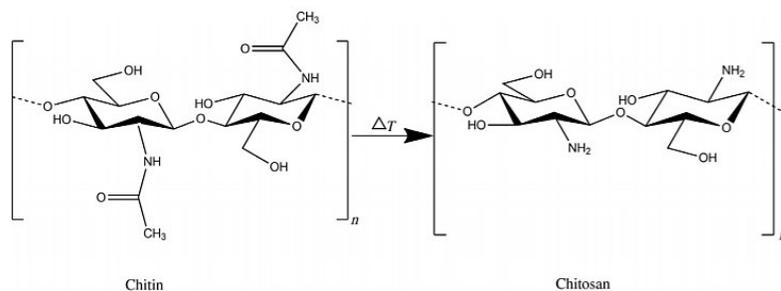
4.2.1.1 Principales polímeros naturales utilizados en la síntesis de hidrogeles

Los polímeros naturales también llamados biopolímeros se encuentran en plantas, microorganismos y animales. Los biopolímeros se dividen en: proteínas, polisacáridos, polinucleótidos, poli isoprenos, poliésteres y lignina (Varghese et al., 2020).

En los últimos años, las investigaciones han utilizado polisacáridos para sintetizar hidrogeles debido a que estos materiales tienen grupos funcionales hidrofílicos que permiten absorber grandes cantidades de agua, además, pueden ser extraídos de desechos agrícolas lo que resulta en una alternativa económicamente viable, que promueve la sostenibilidad ambiental y la economía circular en la agricultura (Guilherme et al., 2015; Kaczmarek et al., 2020; Li & Chen, 2019).

QUITOSANO

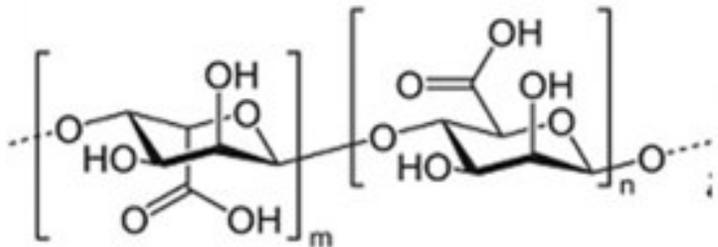
El quitosano es el polisacárido de origen animal (exoesqueleto de insectos, crustáceos y la piel externa de los hongos) que se encuentra en mayor cantidad en la Tierra y se puede obtener a partir de la quitina mediante desacetilación alcalina. El quitosano puede modificar sus propiedades dado que contiene grupos amina (NH_2) e hidroxilo ($-\text{OH}$) (ver figura 4) que permiten su fácil reticulación (Kaczmarek et al., 2020; Varghese et al., 2020).

Figura 4*Estructura de quitina y quitosano*

Nota. Reproducida de estructura de quitina y quitosano, Varghese, S. A et al, 2020

ALGINATO

El alginato es un polímero hidrofílico obtenido comercialmente de algas marinas y por biosíntesis bacteriana de *Azotobacter* y *Pseudomonas*. El alginato presenta grupos carboxilos en su estructura (ver figura 5) los cuales permiten que los materiales basados en alginato tengan propiedades de respuesta al pH. Los hidrogeles basados en alginato tienen diversas aplicaciones debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y bajo costo; además pueden ser sintetizados a temperatura ambiente y en ausencia de solventes tóxicos (Kaczmarek et al., 2020; Varghese et al., 2020).

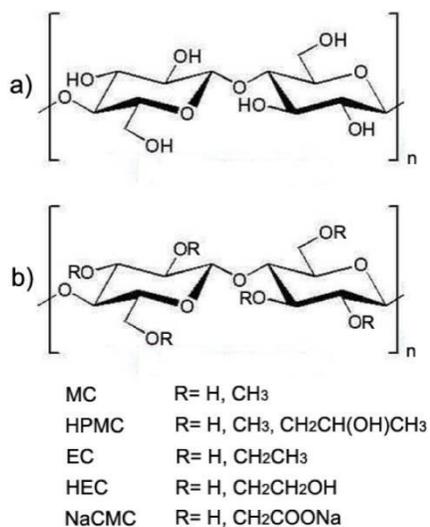
Figura 5*Estructura de alginato*

Nota. Reproducida de estructura química de alginato, (Solano-Doblado et al., 2018)

CELULOSA

La celulosa es un recurso abundante presente en plantas, animales y algunas bacterias. La celulosa presenta poca solubilidad en agua y en la mayoría de solventes orgánicos debido a los fuertes enlaces entre los grupos hidroxilos, así como las interacciones de Vander Waals. Para superar esta limitación, la celulosa se modifica químicamente mediante esterificación o eterificación para producir diversos derivados tales como, metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilcelulosa (EC), hidroxietilcelulosa (HEC) y carboximetilcelulosa de sodio (NaCMC). Por tanto, la celulosa y sus derivados son materiales biocompatibles, biodegradables, no tóxicos, de bajo costo y renovables (Kaczmarek et al., 2020; Ma et al., 2015; Sannino et al., 2009).

En la figura 6 presenta la estructura de las unidades de celulosa y de sus principales derivados.

Figura 6*Unidad de celulosa y sus derivados*

Nota. Reproducida de unidad repetitiva de celulosa y unidad repetitiva de derivados de celulosa

El grupo sustituyente 'R' está indicado para metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilcelulosa (EC), hidroxietilcelulosa (HEC) y carboximetilcelulosa de sodio (NaCMC), (Sannino et al., 2009)

ALMIDÓN

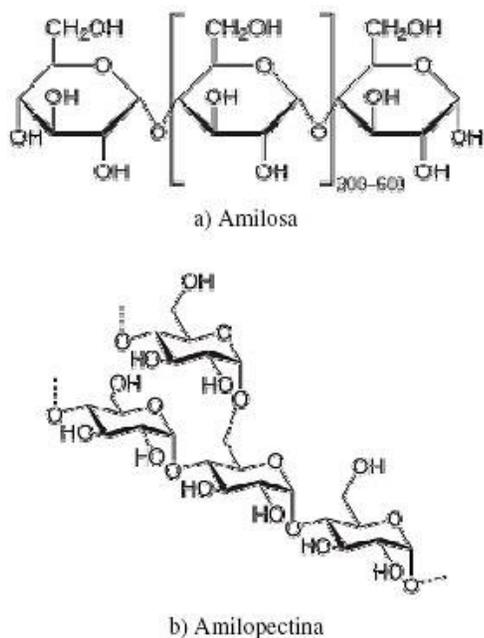
El almidón es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza (después de la celulosa) y es la principal fuente de alimento de los humanos. Se encuentra en plantas verdes, semillas y granos subterráneos, conocidos como granos de almidón. A nivel comercial el almidón es obtenido de cereales (maíz, trigo, arroz y sorgo) y tubérculos (papa, yuca y sagú) aunque también se puede obtener de frutas y residuos agrícolas. El almidón está compuesto por dos homopolímeros de D-glucosa: la amilosa y la amilopectina (ver figura 7). A pesar que la concentración de estos dos componentes depende de la fuente del almidón la estructura química

se mantiene (ver figura 8). El contenido de amilosa usualmente varía entre 20 a 30%, siendo porcentaje restante amilopectina y aproximadamente 1% de componentes minoritarios, tales como lípidos y proteínas (Guilherme et al., 2015; León et al., 2019; Soto & Oliva, 2012; Varghese et al., 2020).

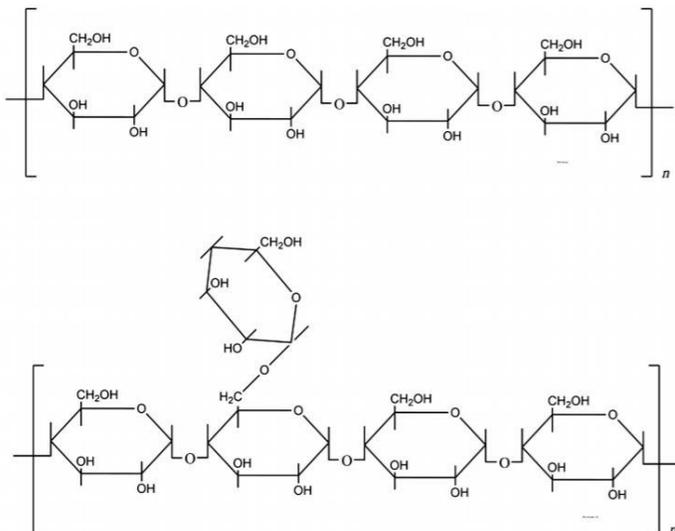
Investigaciones afirman que el almidón es un candidato prometedor para reemplazar y/o combinarse con polímeros sintéticos para la formación de hidrogeles agrícolas debido a su facilidad de modificación química, bajo costo y biodegradabilidad (Varghese et al., 2020).

Figura 7

Estructura química de los componentes del almidón



Nota. Estructura de los componentes del almidón, (Soto & Oliva, 2012)

Figura 8*Estructura del almidón*

Nota. Reproducida de estructura de almidón, (Varghese et al., 2020)

4.2.1.2 Principales polímeros utilizados en la síntesis de hidrogeles comerciales

Hasta el momento los polímeros utilizados en la industria de hidrogeles para uso agrícola son los poliacrilatos, poliacrilamidas y copolímeros de acrilamida-acrilatos.

POLIACRILATO

El poliacrilato es un polímero vinilo formado por monómeros de acrilato. Los monómeros de acrilato son sales y ésteres del ácido acrílico que contienen grupos vinilos (dos átomos de carbono unidos por un enlace doble) unidos a un grupo carbonilo como se muestra en la figura 9.

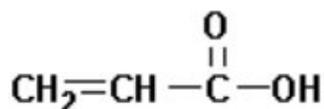
El poliacrilato, también llamado lluvia sólida, es una sustancia polar debido a la presencia de hidróxidos en su estructura. Es el principal material de los hidrogeles comerciales de uso

agrícola por su naturaleza hidrofílica; al estar en contacto con el agua las moléculas son absorbidas y retenidas dentro de la estructura del hidrogel para posteriormente suministrar agua a los suelos y plantas (Portal frutícola). El agua liberada por el hidrogel permite reducir el estrés y aumentar el crecimiento y el rendimiento de la planta, así como, reducir la lixiviación de fertilizantes (Vikaspedia, s.f.).

En promedio estos hidrogeles tienen una vida útil de 5 años y son considerados no tóxicos, sin embargo, tienen poca biodegradabilidad en el suelo y cuando se descomponen forman agua, dióxido de carbono y sodio que causan la alcalinización del suelo, en consecuencia, el uso de cantidades masivas de hidrogel en el suelo genera un problema ambiental (Zhang, et al., 2016a).

Figura 9

Monómero acrílico



Nota. Adaptado de posible mecanismo de reacción de esterificación de 1-Butanol con ácido acrílico en zeolitas, (Avellaneda Edson & Paim Gustavo, 2010)

POLIACRILAMIDA

Poliacrilamidas de base potásica que una vez incorporadas al suelo e hidratadas se transforman en un gel que absorbe y retiene grandes cantidades de agua y nutrientes. Tienen la propiedad de liberar fácilmente el agua y nutrientes absorbidos, cediéndoselos a la planta en

función de los ciclos de absorción y liberación. Almacenan el agua de lluvia y riego que normalmente se pierde por evaporación, filtración o percolación, evitando de esta forma su pérdida y reduciendo así la frecuencia de riego hasta en un 50%. Así mismo retienen los nutrientes disueltos en el agua evitando que se pierdan por lixiviación, por lo que permiten un ahorro de hasta el 20% en fertilizantes (Projar, s.f.).

Las poliacrilamidas (PAMs) son polímeros formados básicamente por monómeros o subunidades de acrilamida. Estudios científicos realizados a nivel mundial han demostrado que la aplicación de PAMs sintéticas aniónicas en Agricultura es una técnica eficaz en la mejora de la eficacia del riego y el aumento de la calidad y cantidad las cosechas; y desde el punto de vista medioambiental, contribuyen a la conservación de los recursos suelo y agua, controlando la erosión, manteniendo la fertilidad del suelo y mejorando la calidad de las aguas de escorrentía y de drenaje (O. CABOT, L. ENSEÑAT DE CARLOS ,2005).

4.3 Aplicación de hidrogel en el suelo

Los hidrogeles son aplicados al suelo de dos formas:

Seco: El hidrogel se aplica directamente sin ningún tratamiento previo en una dosis de 1-3 kg por metro cúbico de sustrato (Portal Fruticola, 2018; Portaljardin, 2017).

Prehidratado: Es el mejor modo de aplicación en base al conocimiento empírico. Se mezcla 1kg de hidrogel seco con 150-300 litros de agua y se deja reposar por aproximadamente 1 hora. El hidrogel resultante tiene una consistencia pegajosa (Portal Fruticola, 2018; Portaljardin, 2017).

Las cantidades sugeridas de hidrogel varían de acuerdo a la aplicación (ver tabla 1), tipo de suelo (ver tabla 2) y según la profundidad de incorporación (ver tabla 3).

Tabla 1*Dosis de hidrogel según sea su aplicación*

VIVERISMO, TRASPLANTE Y ARBOLADO	
Árboles y arbustos	1-2 kg / m ³ de sustrato (aplicación de hidrogel en seco)
	Aplicación del hidrogel hidratado, mediante inyección en suelo
En árboles ya plantados	(ayudarse de un inyector)
	4 inyecciones con 2,5 litros de producto hidratado por cada m ²
Palmeras	80-400 g/ejemplar
	2-4 kg / m ³ de sustrato (aplicación de hidrogel en seco)
Trasplantes	150-250 ml de hidrogel por litro de sustrato (aplicación de hidrogel hidratado)
AGRICULTURA	
Frutos rojos y bayas (excepto fresas)	40-80 gramos / arbusto
Otros frutos, Olivo	80-400 g / árbol
Tomate y otros vegetales	30-50 kg / ha
Patata	40-60 kg / ha
Maíz	30-50 kg / ha
Girasol	45-75 kg / ha
Trasplante de vegetales	1,25-3 g / plantón
FABRICACIÓN DE SUSTRATOS	
Sustratos y mezclas de maceta	1-3 kg / m ³

CÉSPED

Alta escasez hídrica	70-100 g / m ² (aplicación en seco)
	4 litros / m ² (aplicación de hidrogel hidratado)
Escasez hídrica media	30-70 g / m ² (aplicación en seco)

Nota. Reproducida de (Projar, s.f.)

Tabla 2

Dosis de hidrogel según el tipo de suelo

Tipo de suelo	Dosis sugerida de hidrogel
Regiones áridas y semiáridas	4-6 g / kg de suelo
Para todos los niveles de tratamiento de estrés hídrico y período de riego mejorado	2.25-3g / kg de suelo
Para retrasar el punto de marchitamiento permanente en suelos arenosos	0.2-0.4 g / kg O 0.8% del suelo, lo que sea más
Para reducir el agua de riego en un 50% en suelo arcilloso	2-4g / hoyo de planta
Para mejorar el contenido relativo de agua y la eficiencia del uso de las hojas	0.5-2.0g / maceta
Para reducir el estrés por sequía	0.2-0.4 % de suelo
Para prohibir totalmente el estrés por sequía	225-300 kg / ha de área cultivada
Para disminuir el estrés hídrico	3% en peso

Nota. Reproducida de (Vikaspedia, s.f.)

Tabla 3

Dosis de incorporación del hidrogel según la profundidad de incorporación (g/cm²)

Profundidad de incorporación* (cm)	Suelos con drenaje libre (arenosos)	Suelos medios	Suelos con alta capacidad de retención de agua
5	100	50	10
10	200	100	20
15	300	150	30
20	400	200	40

Nota. *Profundidad del crecimiento de las raíces del cultivo de que se trate. Reproducida de (Agroalimentando, s.f.)

4.3.1 Beneficios de usar hidrogel en la agricultura

Las ventajas de utilizar hidrogeles en la agricultura se muestran a continuación (Neethu, T. et al., 2018):

- a) Implementar la capacidad de retención de agua del suelo.
- b) Aumento de la permeabilidad del suelo.
- c) Mejora de la retención de agua en diferentes tipos de suelo.
- d) Aumentar la eficiencia del uso del agua.
- e) Aumentar los intervalos de riego debido al aumento del tiempo para alcanzar un punto de marchitamiento permanente.
- f) Minimizar la erosión del suelo y la escorrentía de agua.

- g) Implementar la penetración e infiltración del suelo
- h) Disminuir la tendencia de compactación del suelo.
- i) Mejora del drenaje del suelo.
- j) Apoyar el rendimiento del crecimiento del cultivo bajo condiciones de riego reducido.
- k) Mejora la retención de nutrientes como resultado de la liberación de solutos de las partículas de polímero de hidrogel y retrasa la lixiviación de fertilizantes y/o herbicidas.

4.4 Técnicas usadas para la caracterización de hidrogeles

A continuación, se muestra las dos técnicas instrumentales más usadas en la caracterización de hidrogeles.

4.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que permite verificar la incorporación de monómeros a la estructura del hidrogel, mediante la observación de grupos funcionales típicos de cada monómero. El análisis consiste en observar las alteraciones espectrales del polímero no modificado y del hidrogel. Además, estudios sugieren complementar este análisis con la resonancia magnética nuclear a fin de obtener un análisis más detallado de las estructuras moleculares (Guilherme et al., 2015; Ramirez et al., 2016).

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones para generar imágenes que brindan información de la morfología de la muestra. Esta técnica permite observar la porosidad, forma y cambios en la estructura morfológica de la muestra. Para poder realizar este análisis la muestra debe ser tratada. Una manera de preparar la muestra es liofilizar el

hidrogel hinchado hasta el equilibrio en agua o solución acuosa en este punto el tamaño de los poros se mantiene permitiendo la caracterización (Guilherme et al., 2015; Ramirez et al., 2016).

4.5 Cinética de los hidrogeles

Los hidrogeles son materiales capaces de absorber, retener y liberar de manera controlada soluciones, las cuales pueden ser cargadas con ingredientes activos tales como agroquímicos, medicamento, entre otros. En este sentido, en los últimos años se ha investigado la cinética de hinchamiento de los hidrogeles a fin de predecir la liberación de ingredientes activos.

Schott, 1992 estudió la cinética de hinchamiento de polímeros absorbentes. Para llevar a cabo el estudio realizó el siguiente experimento: sumergió películas de gel, con un grosor de entre 0,2 y 0,5 mm, en soluciones tampón de pH 7 y midió el aumento de peso de la película con respecto al tiempo. En la primera hora midió cada 15 minutos y las 3 horas siguientes cada media hora. Posteriormente, tomó lectura del peso luego de 12, 24, 48, 72 y 96 horas de haber sumergido el gel en la solución. El estudio evidenció que la cinética de hinchamiento de los hidrogeles sigue dos mecanismos: difusión y relajación de tensiones. En los primeros 15 minutos predomina el mecanismo de difusión, mientras que el periodo restante predomina el mecanismo por relajación de tensiones bajo la influencia de la presión osmótica.

El modelo cinético que describe mejor el fenómeno y las desviaciones son pequeñas. La ecuación del modelo se muestra a continuación:

$$\frac{dW}{dt} = k_s(W_\infty - W)^2 \quad (1)$$

Integrando (1) entre los límites $W = 0$ cuando $t = 0$ y W_t como límite superior, se obtiene:

$$W_t = \frac{k_s W_\infty^2 t}{1 + k_s W_\infty t} \quad (2)$$

Al reordenar la ecuación (2) resulta:

$$\frac{t}{W_t} = \frac{1}{k_s W_\infty^2} + \frac{t}{W_\infty} \quad (3)$$

$$k_{is} = k_s W_\infty^2 \quad (4)$$

$$\frac{t}{W_t} = \frac{1}{k_{is}} + \frac{t}{W_\infty} \quad (5)$$

Donde W_t (g / g) es el hinchamiento del hidrogel a un tiempo determinado t [min], W_∞ es el hinchamiento de equilibrio [g agua/g hidrogel seco], y es k es la constante de velocidad de hinchamiento inicial [(g agua/g hidrogel seco) · min⁻¹],

Estudios posteriores estudiaron la cinética de nuevos materiales superabsorbentes. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de segundo orden de Schott obteniendo coeficientes de correlación altos, $r^2 > 0.98$.

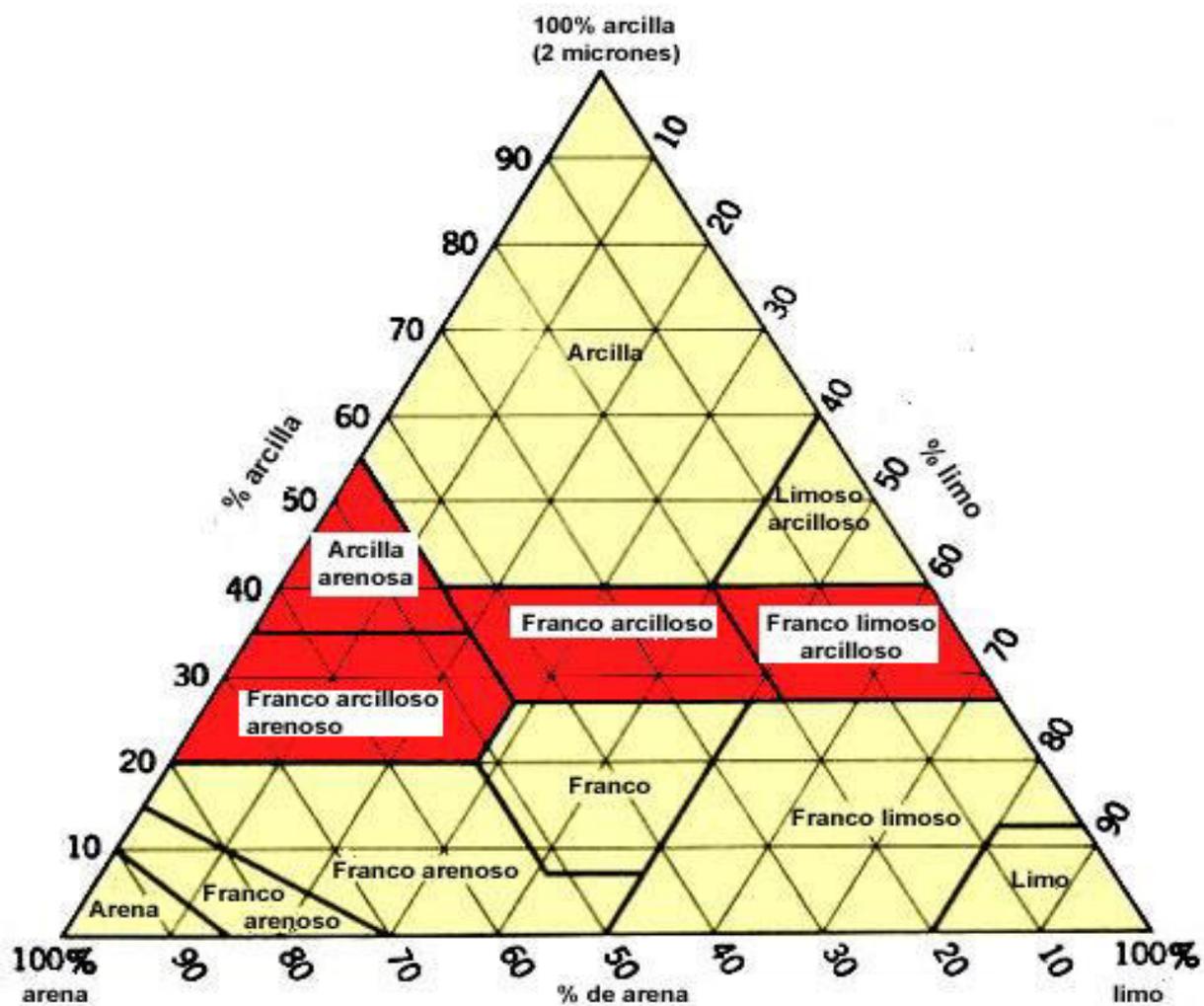
4.6 Suelos arenosos

Los suelos arenosos presentan más de 68% de arena y menos del 18% de arcilla (figura 10), y se caracterizan por tener una alta porosidad, drenaje excesivo, baja capacidad de retención de agua, alta percolación (Tabla 1) y lixiviación, alta evaporación, bajo contenido de materia orgánica del suelo, baja fertilidad, baja retención de nutrientes agregados, por lo que presenta restricciones para uso agrícola (Osman, 2018).

En los suelos arenosos se cultivan trigo, maíz, cebada, guisante, entre otros, sin embargo, para obtener rendimientos satisfactorios de los cultivos se deben adoptar prácticas en el manejo del suelo, así como enmiendas. Dentro de las enmiendas destaca el uso de hidrogeles como acondicionador de suelos arenosos ya que mejoran las características del suelo, incrementa la eficiencia del uso del agua y reducen la frecuencia del riego (Idrobo et al., 2010; Osman, 2018).

Figura 10

Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas



Nota. Reproducido de diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas, de acuerdo con el USDA, (FAO, s.f.-b)

Tabla 4*Capacidad de infiltración*

Clase textural	velocidad de infiltración (cm/h)	Clasificación
Arenoso	5.00	muy rápida
Franco arenoso	2.50	Rápida
Franco	1.30	Moderada
Franco arcilloso	0.80	Lenta
Arcilloso	0.05	muy lenta

Nota. Reproducida de Capacidad de infiltración, de (Guerrero J., 1998)

4.6.1 Suelos arenosos en el mundo

Los suelos arenosos están presentes en varios suelos de referencia: arenosoles, regosoles, leptosoles y fluvisoles (FAO, 2009); siendo los arenosoles los más comunes con una extensión de aproximadamente 900 millones de hectáreas distribuidas en Australia Occidental, América del Sur, Sudáfrica, Sahel y Arabia. La figura 11 se muestra la distribución de suelos arenosos a nivel global (Osman, 2018).

Figura 11

Distribución de suelos arenosos en el mundo

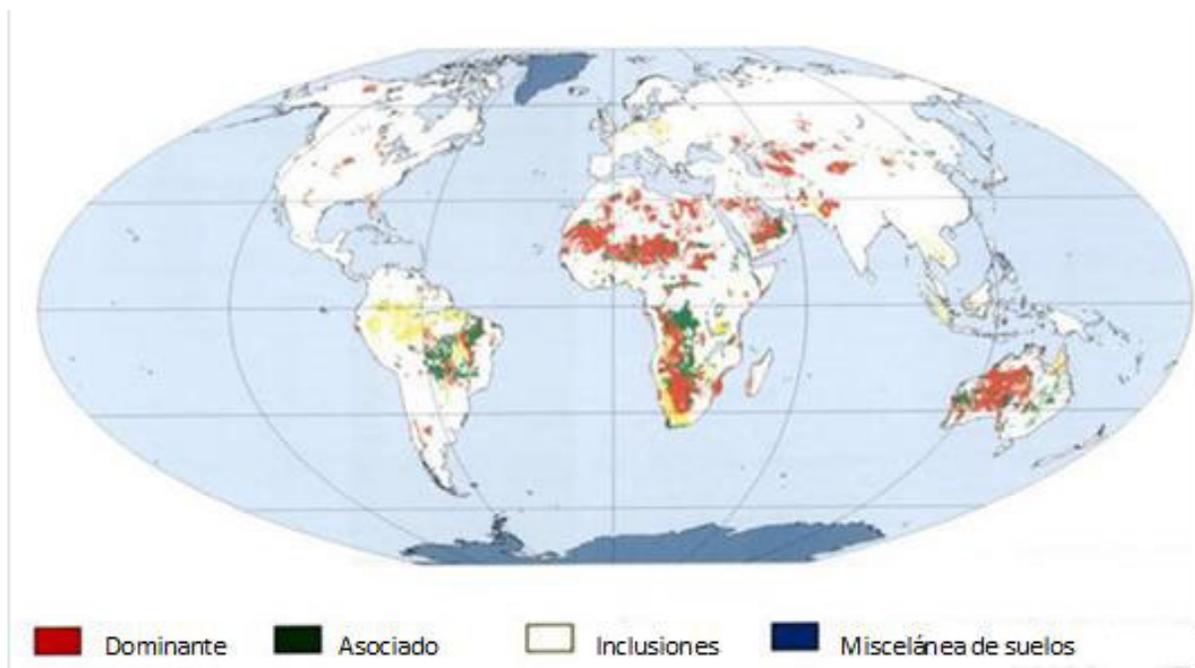


Tabla 1. Nota. Adaptado de la distribución de arenosoles, (FAO, s.f.-a)

4.6.2 Suelos arenosos en Perú

Las zonas áridas y semiáridas son aproximadamente la cuarta parte de la superficie nacional con una extensión que supera las 30 000 000 hectáreas que se distribuye a lo largo de prácticamente toda la costa y parte de la sierra (ver figura 12). En las zonas áridas costeras se distinguen dos tipos de desiertos: el desierto tropical de la costa norte, entre latitudes 4°S y 7°S y el desierto tropical de la costa central-sur, entre latitudes 14°S y 15°S, Centro de investigaciones de zonas áridas (UNALM, 1982). En los desiertos predominan los suelos arenosos (regosoles) los cuales tienen topografías variables (MIGADRI, s.f.; ONERM, 1967).

El potencial de los suelos para fines agrícolas depende del tamaño de partícula y del relieve del suelo; tal es así, que los suelos de arena fina o media y con un relieve plano presentan

mayor potencial para el desarrollo agrícola en comparación con aquellos suelos de grano grueso y de relieve ondulado (ONERM, 1967).

Figura 12

Distribución de las zonas áridas y semiáridas de Perú



Nota. Reproducido de Mapa de zonas áridas y semi áridas, (Ministerio del Ambiente (MINAM), 2011)

5. HIPOTESIS

5.1 Hipótesis general

La relación de polímeros y la concentración del agente reticulante influyen directamente en el hinchamiento de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico, que mantienen sus propiedades hidrofílicas a cambios moderados de concentraciones salinas y de pH.

5.2 Hipótesis específicas

El diseño central compuesto aplicado a las dos variables estudiadas de concentración de MBA y relación de polímeros (g ácido acrílico/g almidón) determina con alta confianza la significancia estadística de la influencia de estos sobre el hinchamiento del hidrogel sintetizado.

La técnica de superficie de respuesta aplicada a las variables de concentración de MBA y relación de polímeros permite obtener un modelo matemático que define las condiciones límite de máximo hinchamiento del hidrogel sintetizado.

Los parámetros de concentraciones salinas de NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂ en el rango de 1.17 a 7.65meq/L y pH de 5 a 8 estudiados por la técnica Un Solo Factor a la Vez (OFAT) permiten conservar las propiedades hidrofílicas del hidrogel sintetizado

6. PROCEDIMIENTO METODOLOGICO

6.1 Materiales

El almidón de papa se obtuvo de HiMedia Laboratories, LLC, el ácido acrílico de Sigma Aldrich, la N, N'-Metilenbisacrilamida (MBA), y el persulfato de potasio (KPS) fueron adquiridos de Central Drug House (P) Ltd-CDH. Además, para la caracterización del hidrogel se utilizó cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl) y cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de Central Drug House y cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Himedia. Todos los materiales eran de grado analítico y se utilizaron sin purificación adicional.

6.2 Equipos

Las síntesis se llevaron a cabo en reactores de vidrio (capacidad de 500ml y 1L) equipados con un condensador, termómetro, balón de N_2 y agitador como se muestra en la figura 13.

Figura 13

Montaje para la síntesis de hidrogeles



Nota. ¹Reactores de tanque agitado, ²Baño termostático, ³Condensadores, ⁴Agitador mecánico, ⁵Balón de gas N_2

6.3 Métodos

Los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico se sintetizaron en los laboratorios del Centro de Investigaciones Tecnológicas Biomédica y Medioambientales (CITBM), ubicado en la Facultad de Ciencias Físicas, área química, de la UNMSM siguiendo un procedimiento metodológico que se divide en 7 etapas experimentales, las cuales se describen a continuación:

Etapa 1: Síntesis de hidrogeles

Se preparó hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico, mediante la técnica de polimerización en solución iniciada por el mecanismo de radicales libres, reportada por (Zhang et al., 2016a) sin la adición de zeolita, la cual está descrita en la figura 14.

Se planteó un diseño de experimento del tipo central compuesto (DCC), el cual fue generado mediante el software estadístico Minitab 19. En este diseño cada variable dependiente (concentración de MBA y relación de polímeros) tiene un valor máximo y mínimo (tabla 5), la combinación de los valores cuantitativos de estas variables da un total de 26 tratamientos como se muestra en la tabla 5. Además, se utilizó la metodología de superficie de respuesta ya que permite evaluar el efecto de los valores cuantitativos de las variables independientes en la variable dependiente (hinchamiento), así como, determinar la formulación óptima del hidrogel en la región estudiada.

Figura 14

Flujograma de la síntesis de hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico

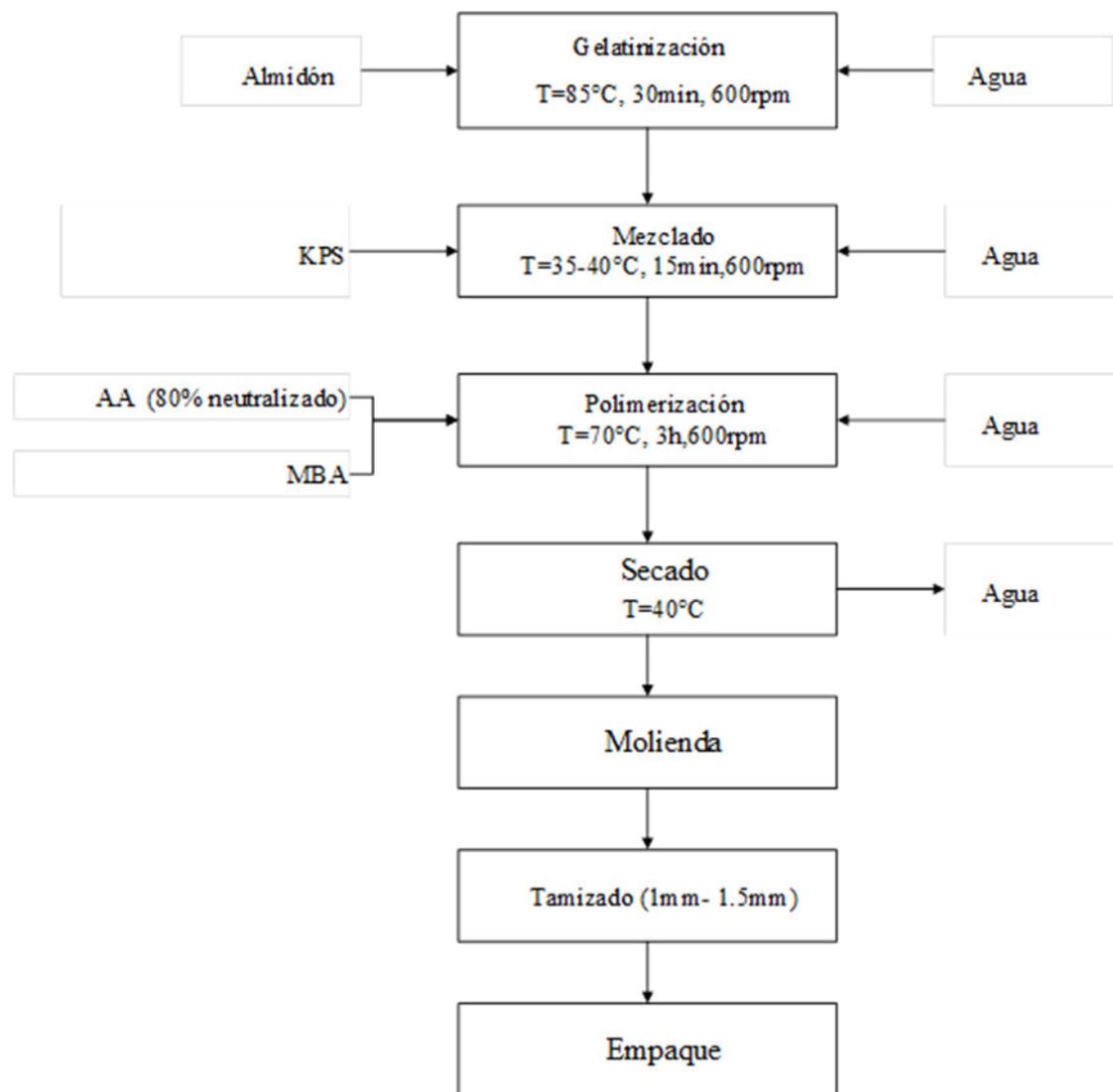


Tabla 5*Diseño experimental para la síntesis de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico*

Orden de corrida	Concentración de MBA^a	Relación de polímeros^b
1	0.02	7.0
2	0.26	9.0
3	1.68	7.0
4	0.85	4.2
5	1.68	7.0
6	1.44	5.0
7	0.85	7.0
8	0.85	7.0
9	1.44	9.0
10	0.85	7.0
11	1.44	9.0
12	0.85	7.0
13	0.85	9.8
14	0.85	9.8
15	0.85	7.0
16	0.85	7.0
17	1.44	5.0
18	0.02	7.0
19	0.26	5.0
20	0.85	7.0
21	0.26	5.0
22	0.85	7.0
23	0.85	7.0
24	0.85	7.0
25	0.26	9.0
26	0.85	4.2

Nota. ^a Concentración másica de MBA basado en almidón (g de MBA/g de almidón), ^b Relación másica de polímeros basado en almidón (g de ácido acrílico/g de almidón)

Las muestras de los hidrogeles sintetizados se almacenaron en bolsas con cierre hermético a 40°C para evitar su hidratación. Además, se asignó un código a cada muestra para su posterior análisis (ver tabla 6).

Tabla 6

Código de muestra y formulación para hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico

Muestra	Código	Concentración de MBA a (%)	Relación de polímeros b	Concentración de KPSc (%)
Hidrogel 1	H-1	0.85	4.2	0.09
Hidrogel 2	H-2	0.26	5	0.09
Hidrogel 3	H-3	1.44	5	0.09
Hidrogel 4	H-4	0.02	7	0.09
Hidrogel 5	H-5	0.85	7	0.09
Hidrogel 6	H-6	1.68	7	0.09
Hidrogel 7	H-7	0.26	9	0.09
Hidrogel 8	H-8	1.44	9	0.09
Hidrogel 9	H-9	0.85	9.8	0.09

Nota. ^a Concentración de MBA basado en almidón (g MBA/g Almidón), ^b Relación de polímeros basado en almidón (g ácido acrílico/g almidón), ^c Concentración de KPS basado en almidón (g KPS/g Almidón)

Etapa 2: Hinchamiento de hidrogeles en agua destilada

Se midió la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados en agua destilada ($\text{pH} \approx 7$) a diferentes intervalos de tiempo por un periodo de 4 horas siguiendo el método de la bolsa (filtro con malla 200) de té, figura 15.

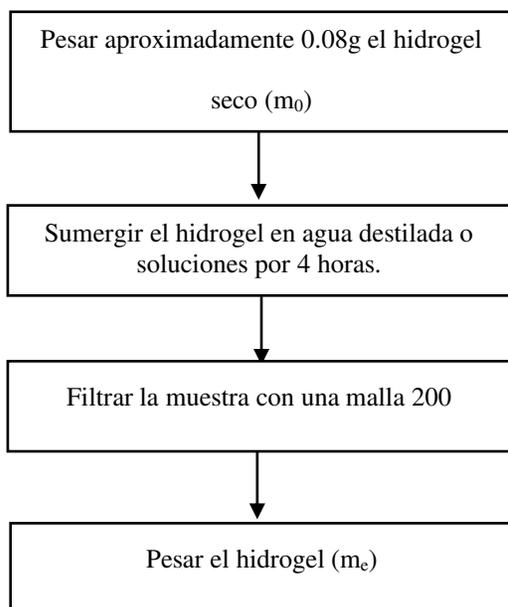
El hinchamiento (W_t) se calculó para cada intervalo de tiempo de acuerdo a la ecuación 6:

$$W_t(\text{g/g}) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (6)$$

Donde m_t es la masa del hidrogel hinchado en el periodo de tiempo t y m_0 es la masa de hidrogel seco.

Figura 15

Flujograma del estudio de hinchamiento del hidrogel



Etapa 3: Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Para estudiar la cinética de hinchamiento de los hidrogeles se ajustó los datos obtenidos en la etapa II a la ecuación de pseudo segundo orden planteada por Scott, H. (1992), la cual se muestra a continuación:

$$\frac{t}{W_t} = \frac{1}{k_{is}} + \frac{t}{W_\infty} \quad (5)$$

Etapa 4: Análisis del diseño y optimización del hinchamiento del hidrogel

Los resultados obtenidos en la etapa II se ingresaron al software estadístico Minitab 19 para optimizar el hinchamiento del hidrogel. La metodología de superficie de respuesta permitió modelar y optimizar el hinchamiento. Además, mediante el Análisis de varianza (ANOVA) se evaluó la significancia de las variables (concentración de MBA y relación de polímeros) en la variable respuesta (hinchamiento). El hidrogel con hinchamiento óptimo se estudió en las siguientes etapas (Etapa 5, Etapa 6 y Etapa 7).

Etapa 5: Caracterización estructural y morfológica del hidrogel

La formación del copolímero de injerto se verificó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier - reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) en un espectrómetro Shimadzu IRTracer-100 con el dispositivo ATR horizontal de reflexión simple Pike MIRacle equipado con un cristal ATR de ZnSe en modo de transmitancia, empleando un intervalo de número de onda de 4500 a 400 cm^{-1} en 64 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis morfológico del hidrogel se realizó en un equipo FE-SEM, Hitachi Regulus 8230, Hitachi High-Tech Co., utilizando una señal electrónica secundaria y un voltaje de 3,0 kV.

Etapa 6: Comportamiento del hidrogel con respecto al medio

Se determinó la capacidad de hinchamiento de las muestras de hidrogel con hinchamiento óptimo en soluciones salinas de NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂. Así mismo, se investigó el comportamiento de las muestras de hidrogel a diferentes niveles de pH: 5.0, 6.5, 8.0 siguiendo el procedimiento descrito en la etapa II.

Etapa 7: Pruebas de aplicación del hidrogel

Se realizó pruebas complementarias a fin de validar la potencial aplicación en campo del hidrogel con hinchamiento óptimo. El estudio comprendió estudiar el efecto del hidrogel en la germinación de la quinua y evaluar el efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo. El procedimiento para la evaluación de las pruebas de aplicación se describe a continuación:

- EFECTO DEL HIDROGEL EN LA GERMINACIÓN DE LA QUINUA

Las semillas de quinua se obtuvieron del Instituto Nacional de Innovación Agraria, Puno. Previo a las pruebas de germinación, se esterilizó las semillas rociando un fungicida a fin de evitar la proliferación de hongos durante la prueba.

Con el propósito de evaluar el efecto del hidrogel en la germinación de la quinua se realizó dos ensayos uno con hidrogel y otro sin hidrogel. El tratamiento sin hidrogel se realizó utilizando papel filtro según la metodología recomendada por (Flívia et al., 2017), como se describe a continuación: se colocó un papel filtro, previamente humedecido con agua destilada, en una placa Petri transparente de plástico luego con ayuda de unas pinzas se colocó 10 semillas de quinua distribuidas simétricamente en el papel filtro (Figura 16). En el tratamiento con hidrogel, se sumergió el hidrogel con hinchamiento óptimo en agua destilada hasta alcanzar el equilibrio conforme a la metodología descrita en el capítulo 2, luego se agregó el hidrogel

hinchado a una placa Petri, finalmente utilizando una pinza se colocó 10 semillas distribuidas simétricamente (Figura 16).

La prueba de germinación de semillas de quinua consistió en la evaluación de dos parámetros: germinación total y longitud de radícula, los cuales fueron medidos al 4^a día de iniciada la prueba según lo indicado por (Flívia et al., 2017).

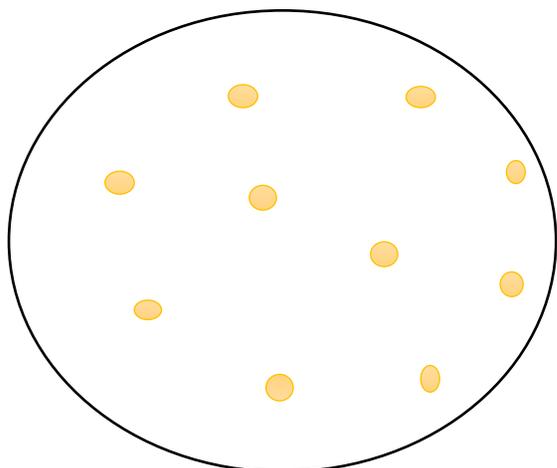
La germinación total se calculó empleando la ecuación propuesta por (Sampayo-Maldonado et al., 2017):

$$G(\%) = \frac{n}{N} \times 100 \quad (7)$$

Donde n es el número de semillas germinadas y N es el número total de semillas por unidad experimental. Siendo considerada semilla germinada cuando la emergencia de la radícula tuvo una longitud ≥ 3 mm (Ramírez-Santiago et al., 2020). La longitud de la radícula se midió utilizando un programa de análisis de imagen (ImageJ).

Figura 16

Distribución de las semillas en la placa petri



EFFECTO DEL HIDROGEL EN LA RETENCIÓN DE AGUA DEL SUELO

La prueba de retención de agua se utilizó para estudiar la capacidad del hidrogel para almacenar agua dentro de su estructura por un periodo de 15 días. Se realizó dos tratamientos por duplicado, un tratamiento con hidrogel y el otro tratamiento sin hidrogel para fines comparativos.

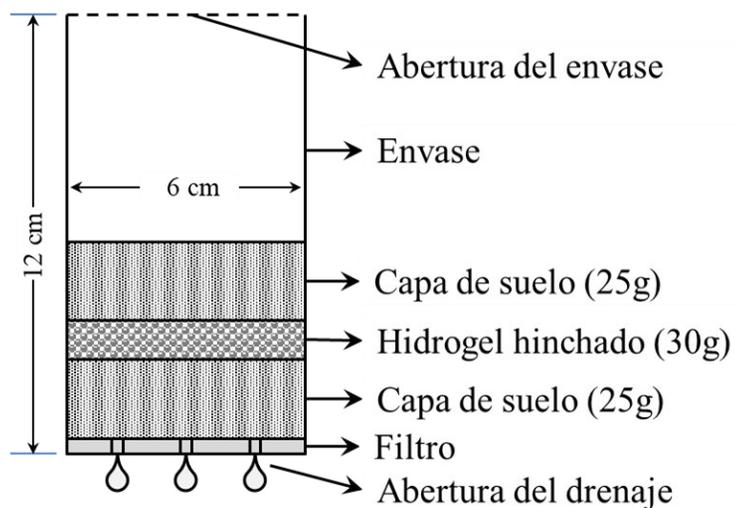
La prueba se basó en las metodologías planteadas por (David Pinzón-Moreno et al., 2022; Olad et al., 2017). Para el desarrollo de la prueba se secó el suelo por un día a 45°C y se realizó la prueba de hinchamiento del hidrogel 4 hasta alcanzar el equilibrio. Luego se tamizó el suelo proveniente de Lurín, Lima-Perú, cuyas características se pueden visualizar en la Tabla 7. Seguidamente se realizó el montaje de la prueba (Figura 17), se colocó 25 gramos de tierra en un contenedor de plástico, los cuales tenían orificios en la base para el drenaje del agua. Sobre la capa de tierra se agregó uniformemente 30 gramos de hidrogel hinchado (equivalente a 0.05g de hidrogel seco) en condición de equilibrio y se cubrió con otros 25 gramos de tierra. Para el tratamiento sin hidrogel se colocó 50g de tierra en contenedor de plástico con orificios en la base y se humedeció con 30g de agua destilada. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y los contenedores fueron pesados diariamente por 15 días. La capacidad de retención de agua en suelo (R) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$R (\%) = \frac{W_t}{W_0} \times 100 \quad (8)$$

Donde W_t es los gramos de agua retenida en el tiempo t y W_0 es los gramos de agua inicial (30g).

Tabla 7*Caracterización del suelo proveniente de Lurín, Perú*

pH	C.E. (dS/m)	CaCO ₃ (%)	M.O. (%)	P (ppm)	K (ppm)	Análisis mecánico			Clase textural
						Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	
6.76	7.46	0.19	1.48	51	1034	53	36	11	Franco arenoso
CIC meq/100g	Cationes cambiabiles (meq/100g)						Suma de cationes	Suma de bases	% Sat. Bases
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺			
17.6	11.68	3.2	1.8	0.92	0	0	17.6	17.6	100

Figura 17*Montaje para la prueba de retención de agua en suelo**Nota. Adaptado de (David Pinzón-Moreno et al., 2022)*

7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Etapa 1: Síntesis de hidrogeles

Se sintetizó los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico, mediante la técnica de polimerización en solución iniciada por el mecanismo de radicales libres, tomando como base la metodología reportada por Zhang et al. 2015 sin la adición de zeolita. La figura 18 muestra de forma esquemática la secuencia de pasos para la obtención de los hidrogeles. Primero, se gelatinizó 4.8 g de almidón en 100 mL de agua a 85 °C, durante 30 min, a una velocidad de agitación de 600 rpm; luego se agregó la solución al reactor equipado con una línea de nitrógeno, agitador, termómetro y un sistema de intercambio de calor. El almidón gelatinizado se dejó enfriar hasta alcanzar una temperatura de 35°-40°C, cuando llegó a esta temperatura se añadió el iniciador (KPS) y se mezcló por un periodo de 15 min a 600 rpm, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante todo el proceso. Seguidamente, se agregó el ácido acrílico previamente neutralizado al 80% con NaOH y se agitó por 15 min. Finalmente, se adicionó MBA (agente reticulante) y se calentó lentamente el reactor hasta 70 °C, temperatura que se mantuvo durante 3 horas para llevar a cabo la polimerización. El producto obtenido se secó en moldes de polipropileno en la estufa a 40 °C hasta peso constante, luego se molió, tamizó y empaquetó para su posterior análisis. Los hidrogeles presentan un tono ligeramente rosado. Las composiciones de los reactivos utilizados en la síntesis de los hidrogeles se muestran en la Tabla 7.

Figura 18

Representación esquemática de la síntesis de hidrogeles basados en almidón y ácido acrílico

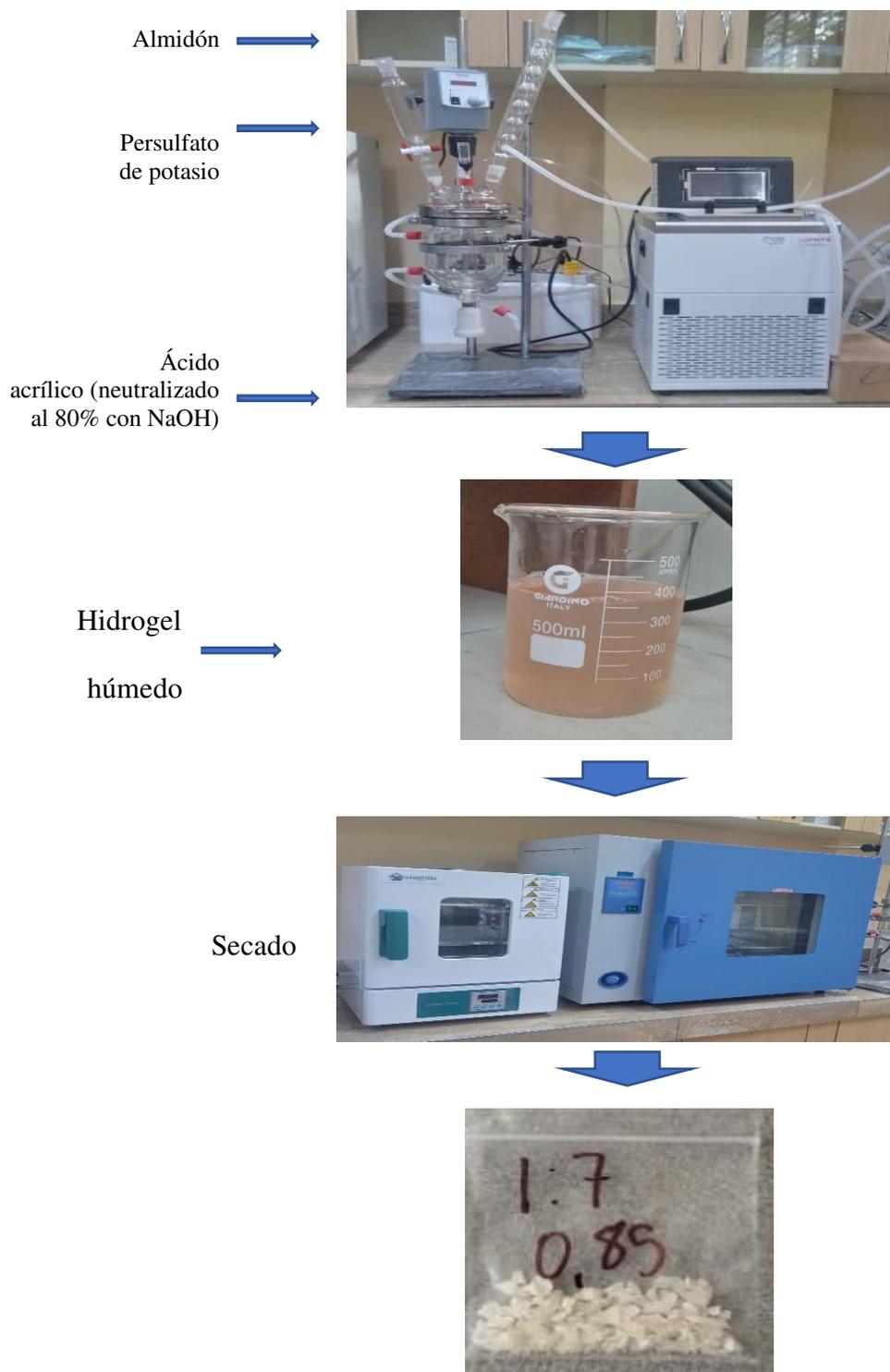


Tabla 8*Composición de los reactivos utilizados en la síntesis de los hidrogeles*

Código de muestra	Biomasa		Iniciador		Agente Reticulante		Polímero neutralizado al 80%	
	Almidón (g)	Agua (g)	KPS (g)	Agua (g)	MBA (g)	Agua (g)	Ácido acrílico (g)	Solución de NaOH 20% p/p (g)
H-1	4.8	100	0.0432	50	0.041	50	20.16	44.76
H-2	4.8	100	0.0432	50	0.012	50	24.00	53.30
H-3	4.8	100	0.0432	50	0.069	50	24.00	53.30
H-4	4.8	100	0.0432	50	0.001	50	33.60	74.60
H-5	4.8	100	0.0432	50	0.041	50	33.60	74.60
H-6	4.8	100	0.0432	50	0.081	50	33.60	74.60
H-7	4.8	100	0.0432	50	0.012	50	43.20	95.90
H-8	4.8	100	0.0432	50	0.069	50	43.20	95.90
H-9	4.8	100	0.0432	50	0.041	50	47.04	104.45

7.2 Etapa 2: Hinchamiento de hidrogeles en agua destilada

Se evaluó el hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada, para ello, se sumergieron los hidrogeles en agua destilada a diferentes intervalos de tiempo hasta que el hidrogel alcanzó el hinchamiento de equilibrio siguiendo la metodología de la bolsa de te (ver Figura 19). El hidrogel hinchado tiene una apariencia transparente y una superficie flexible como se muestra en la Figura 20.

Figura 19*Test de hinchamiento de hidrogeles***Figura 20***Hidrogel hinchado*

Las curvas de hinchamiento de las 27 formulaciones se muestran en la figura 21. En todas las curvas de hinchamiento se puede distinguir 3 zonas: la primera una zona lineal (aproximadamente los 30 primeros minutos) seguida de una zona no lineal y finalmente una zona de equilibrio cuando el hidrogel alcanza la saturación. En la tabla 9 se observa promedio del hinchamiento de equilibrio de las 9 formulaciones, se aprecia que los hidrogeles con mayor hinchamiento son los de menor contenido de MBA y relación de polímeros 7g ácido acrílico/g almidón. Estos resultados demuestran la influencia de los factores en estudio (concentración de MBA y relación de polímeros) sobre el hinchamiento del hidrogel. El impacto de estos factores se detalla en los siguientes apartados. Adicionalmente, se observa que en los hidrogeles 2, 4, 5, 6 y 7 hay un hinchamiento superior a 100 veces en relación a su masa seca, indicando ser polímeros superabsorbentes.

Figura 21

Curvas de hinchamiento de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico

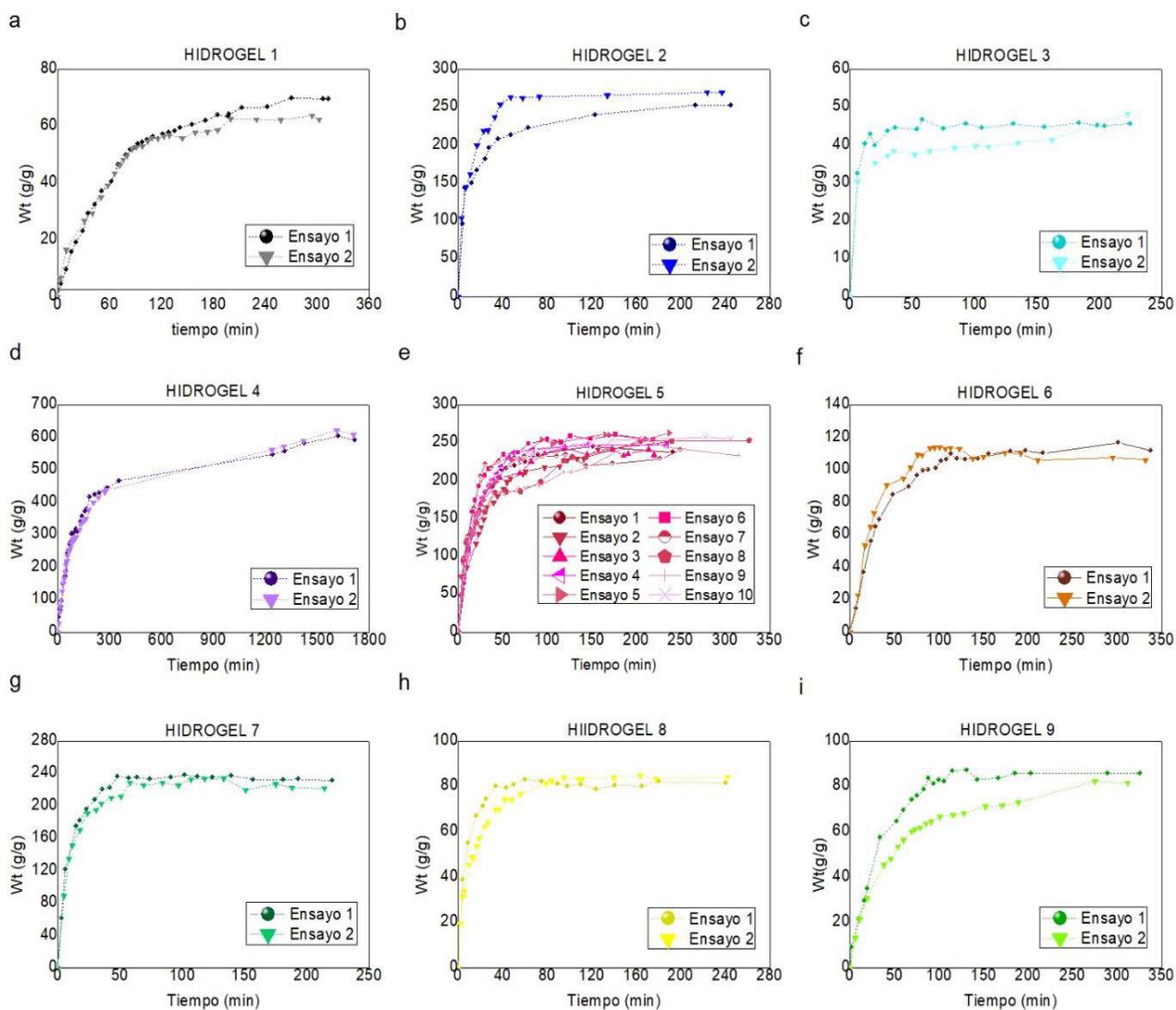


Tabla 9*Hinchamiento de equilibrio de los hidrogeles sintetizados*

Muestra	Concentración de MBA (%)	Relación de polímeros (g ácido acrílico /g almidón)	Hinchamiento de equilibrio (g agua/g hidrogel seco)		
			Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio
Hidrogel 1	0.85	4.2	69.94	63.72	66.83
Hidrogel 2	0.26	5.0	252.83	269.76	261.30
Hidrogel 3	1.44	5.0	46.74	48.22	47.48
Hidrogel 4	0.02	7.0	603.31	622.31	612.81
			245.49	250.41	
			243.28	247.08	
Hidrogel 5	0.85	7.0	262.96	260.74	251.71
			240.93	252.86	
			255.81	257.52	
Hidrogel 6	1.68	7.0	116.70	113.79	115.25
Hidrogel 7	0.26	9.0	238.30	232.72	235.51
Hidrogel 8	1.44	9.0	83.09	84.65	83.87
Hidrogel 9	0.85	9.8	87.20	82.18	84.69

7.2.1 Influencia de la concentración de MBA en el hinchamiento del hidrogel

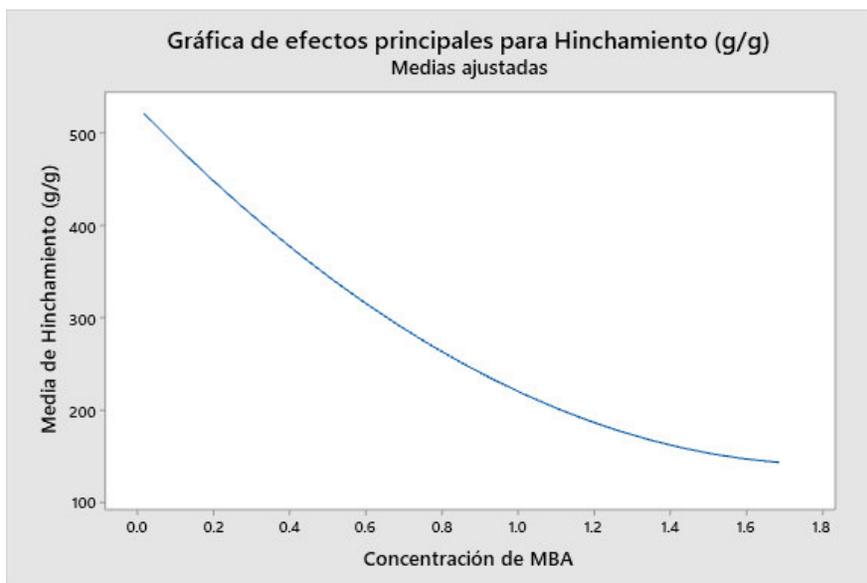
La figura 22 ilustra el efecto de la concentración del agente reticulante (MBA) en el hinchamiento del hidrogel. Reportándose el máximo valor de hinchamiento (622 g agua/g hidrogel seco) a una concentración de MBA de 0.02%. Además, se observa que a una proporción

fija de relación de polímeros el hinchamiento disminuyó con el incremento de la concentración de MBA (ver tabla 9).

Efectivamente, el aumento de la concentración del MBA, incrementa la densidad de reticulación, lo que resulta en reducción de los espacios disponibles dentro de la red del hidrogel, en consecuencia, la expansión del hidrogel se ve limitada y por lo tanto disminuye la capacidad del hidrogel para absorber agua (Al et al., 2008; Sarmah y Karak, 2019).

Figura 22

Efecto de la relación de MBA en el hinchamiento del hidrogel



7.2.2 Influencia de la relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel

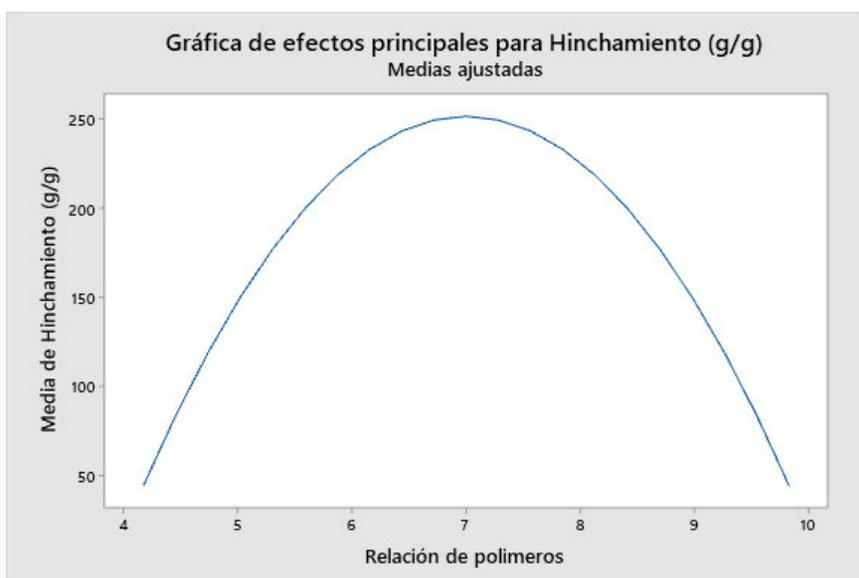
Se evaluó la relación de polímeros con el propósito de determinar la relación de polímeros que permita obtener un hidrogel con alto hinchamiento para su potencial aplicación en la agricultura como acondicionador del suelo y fuente de agua para los cultivos.

La figura 23 muestra el efecto de la relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel. Se observa el máximo hinchamiento (622 g agua/g hidrogel seco) a relación de polímeros 7 gAA/g almidón. Además, se aprecia una disminución en el hinchamiento al disminuir la relación de polímeros de 7 a 4.2 gAA/g almidón. Este resultado puede deberse a que la cantidad de AA es insuficiente para formar una red polimérica óptima (Sarmah y Karak, 2019).

Por otro lado, el incremento de la relación de polímeros de 7 a 9.8 gAA/g almidón resultó en la reducción del hinchamiento, este resultado puede atribuirse a un exceso de ácido acrílico en la reacción polimérica promoviendo la formación de homopolímeros y en consecuencia un aumento en la densidad de reticulación del hidrogel (Bhuyan et al., 2019; Erizal, 2012; Liang et al., 2009). Como resultado, se observa una menor elasticidad de la red polimérica la cual es necesaria para la expansión de la red durante el hinchamiento de los hidrogeles (Bhuyan et al., 2019; Erizal, 2012; Liang et al., 2009).

Figura 23

Efecto de la relación de polímeros en el hinchamiento del hidrogel



7.3 Etapa 3: Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Los datos obtenidos en las curvas de hinchamiento se emplearon para estudiar la cinética de los hidrogeles en agua destilada. Los resultados de las curvas de hinchamiento (ver Figura 20) se ajustaron al modelo cinético de Schott (ecuación 5).

La Figura 24 muestra las gráficas t/Wt vs tiempo de los hidrogeles sintetizados, las cuales presentan una tendencia lineal en el hinchamiento lo que indica que el proceso de hinchamiento siguió el modelo cinético de hinchamiento de Schott. Lo anterior se confirma en la Tabla 10 ya que se observa un alto coeficiente de correlación ($R^2 > 0.99$) y los valores estimados por el modelo concuerda con los datos experimentales. Por tanto, el hinchamiento de los hidrogeles sintetizados a base de almidón y ácido acrílico obedecen el modelo cinético de pseudo segundo orden de Schott, siendo estos resultados coherentes con los obtenidos por (Zhang et al., 2016a; Y. Zhang et al., 2016b).

Figura 24

t/Wt vs tiempo de los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico

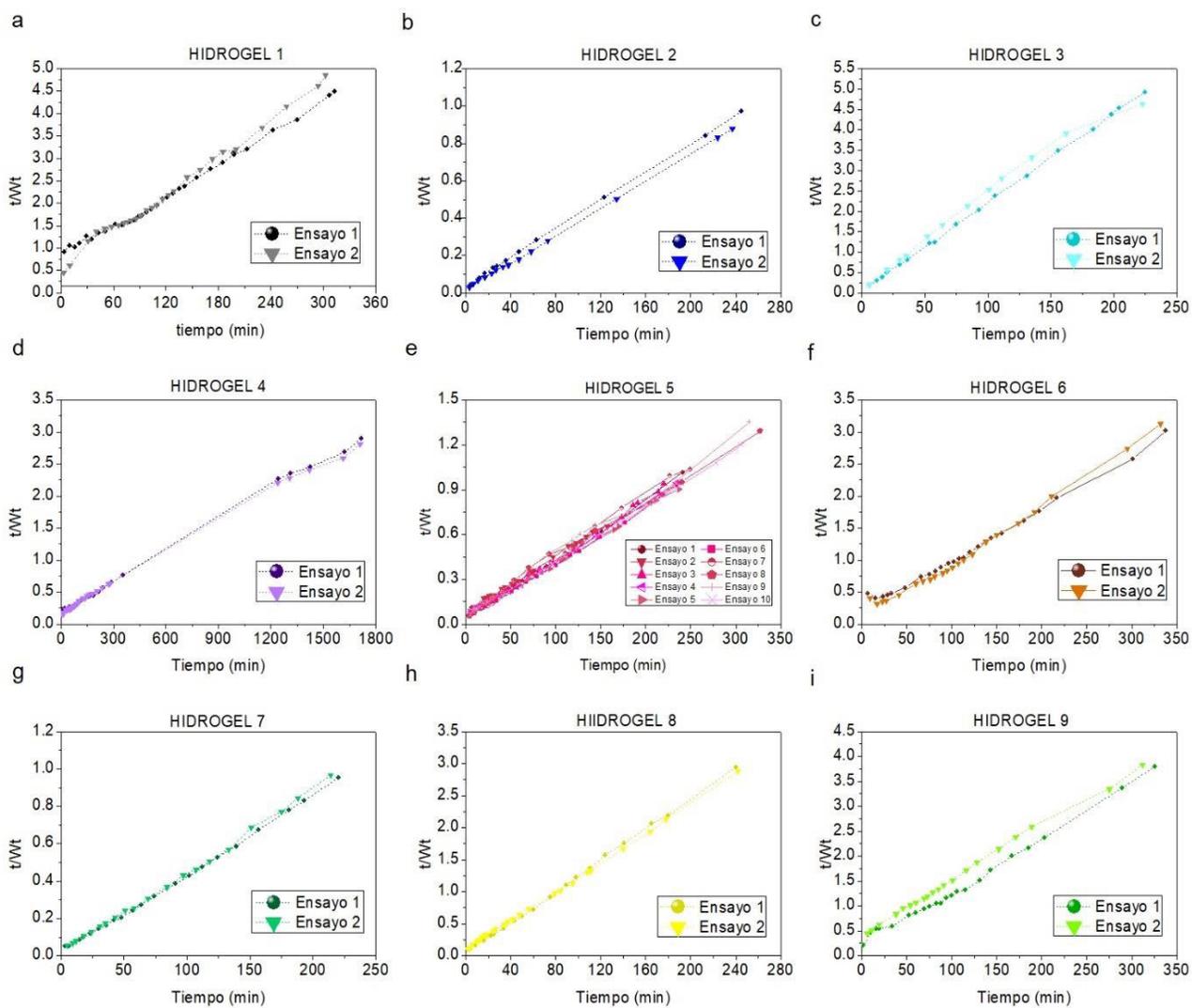


Tabla 10*Parámetros cinéticos de hinchamiento*

Muestra	N° Ensayo	Pendiente	Intercepto	We^a [g/g]	Wmodelo^b [g/g]	Kis^c [(g/g)/min]	R²
Hidrogel 1	Ensayo 1	0.0116	0.7729	69.94	86.56	1.29	0.9934
	Ensayo 2	0.0138	0.5555	63.72	72.47	1.80	0.9918
Hidrogel 2	Ensayo 1	0.0038	0.0343	252.83	261.44	29.13	0.9995
	Ensayo 2	0.0036	0.0193	269.76	276.77	51.77	0.9996
Hidrogel 3	Ensayo 1	0.0219	0.0331	46.74	45.75	30.20	0.9997
	Ensayo 2	0.0215	0.2394	48.22	46.47	4.18	0.9837
Hidrogel 4	Ensayo 1	0.0016	0.1696	603.31	621.17	5.90	0.9982
	Ensayo 2	0.0016	0.1787	622.31	639.77	5.59	0.9982
Hidrogel 5	Ensayo 1	0.0039	0.0500	245.49	257.32	20.01	0.9979
	Ensayo 2	0.0037	0.0838	250.41	271.31	11.94	0.9990
	Ensayo 3	0.0040	0.0445	243.28	251.73	22.50	0.9991
	Ensayo 4	0.0038	0.0500	247.08	266.63	20.00	0.9982
	Ensayo 5	0.0036	0.0533	262.96	280.49	18.77	0.9993
	Ensayo 6	0.0037	0.0354	260.74	271.79	28.24	0.9987
	Ensayo 7	0.0042	0.0228	240.93	239.13	43.94	0.9966
	Ensayo 8	0.0037	0.0726	252.86	267.52	13.77	0.9957
	Ensayo 9	0.0039	0.0719	255.86	253.65	13.90	0.9926
	Ensayo 10	0.0037	0.0518	257.52	270.03	19.29	0.9996
Hidrogel 6	Ensayo 1	0.0079	0.2136	116.70	126.36	4.68	0.9913
	Ensayo 2	0.0088	0.0831	113.79	113.54	12.03	0.9881
Hidrogel 7	Ensayo 1	0.0042	0.0154	238.30	239.40	64.84	0.9986
	Ensayo 2	0.0043	0.0192	233.72	232.01	52.17	0.9975
Hidrogel 8	Ensayo 1	0.0122	0.0307	83.09	82.24	32.60	0.9993
	Ensayo 2	0.0113	0.1003	84.65	88.56	9.97	0.9991
Hidrogel 9	Ensayo 1	0.0106	0.2170	87.20	94.05	4.61	0.9924
	Ensayo 2	0.0110	0.4166	82.18	90.60	2.40	0.9976

Nota. ^aHinchamiento experimental (g agua/g hidrogel seco) ^bHinchamiento estimado por el modelo de Schott (g agua/g hidrogel seco) ^cConstante de hinchamiento inicial [(g agua/g hidrogel seco) /min].

7.4 Etapa 4: Análisis del diseño y optimización del hinchamiento del hidrogel

Se siguió un diseño central compuesto propuesto por (Box et al., 2005) y se aplicó la metodología de superficie de respuesta (MSR) ya que permite determinar el valor cuantitativo de las variables que maximizan el hinchamiento. Además, permite evaluar la interacción de forma individual, así como, la interacción entre las variables estudiadas: concentración de MBA (%) y relación de polímeros. El diseño consta de 26 tratamientos como se detalla en la tabla 11.

Tabla 11

Resumen del diseño

Factores:	2	Réplicas:	2
Corridas base:	13	Total de corridas:	26
Bloques base:	1	Total de bloques:	1
Puntos del cubo:	8	Puntos axiales:	8
Puntos centrales en el cubo:	10	Puntos centrales en axial:	0

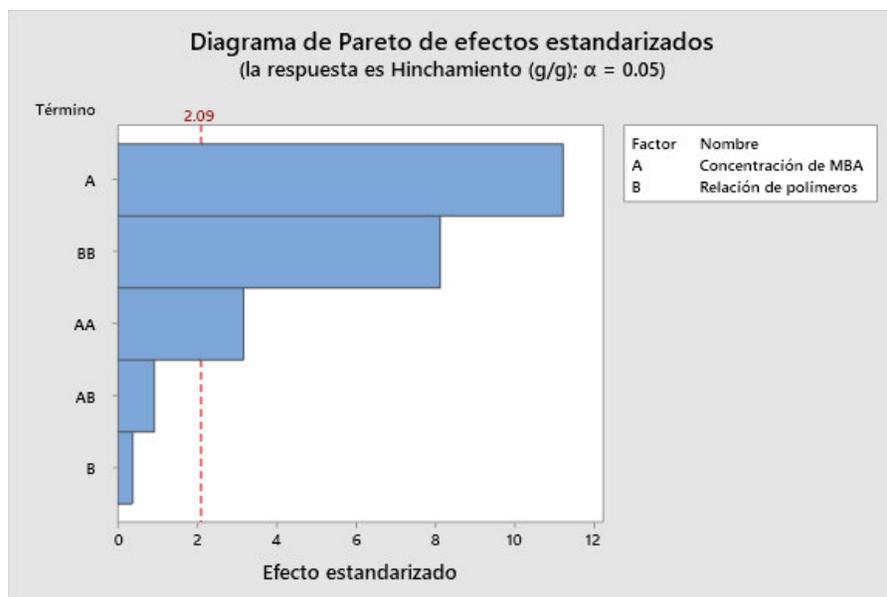
Los datos obtenidos en la etapa 2 se ingresaron al software estadístico Minitab 19 y se aplicó Análisis de Varianza (ANOVA), obteniendo los resultados de la Tabla 12.

Tabla 12*Análisis de Varianza*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	478819	95764	42.24	0.0000000006
Lineal	2	286076	143038	63.1	0.0000000023
Concentración de MBA	1	285754	285754	126.05	0.0000000004
Relación de polímeros	1	322	322	0.14	0.7104321888
Cuadrado	2	190810	95405	42.08	0.0000000681
Concentración de MBA*Concentración de MBA	1	22760	22760	10.04	0.0048304990
Relación de polímeros*Relación de polímeros	1	149582	149582	65.98	0.0000000920
Interacción de 2 factores	1	1933	1933	0.85	0.3668236616
Concentración de MBA*Relación de polímeros	1	1933	1933	0.85	0.3668236616
Error	20	45340	2267		
Total	25	524159			
R ² =91.35%					
R ² (ajustado) =89.19%					

Figura 25

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados



De la Tabla 12 y Figura 25 se puede afirmar, con un nivel de significancia del 5%, que la relación de polímeros (termino cuadrático) y la concentración de MBA (termino lineal y cuadrático) tienen un efecto significativo en el hinchamiento del hidrogel, debido a que el valor p de los factores mencionados son inferiores al nivel de significancia admitido ($p < 0.05$). Por otro lado, se observa que el efecto de la relación de polímeros (forma lineal) y la interacción de los factores no es significativo debido a que el valor de p es superior al nivel de significancia. En consecuencia, el modelo propuesto (ecuación 7) no considera dichos términos a fin de mejorar el ajuste del modelo. Esto se corrobora al comparar las Tabla 12 y Tabla 14, donde se aprecia mejoras en los valores del R^2 (ajustado) de 89.20% a 89.69%, siendo este último valor más cercano a 100%. Además, en el análisis de la Tabla 13 se aprecia un R^2 de 90.92% lo que indica que el modelo (ecuación) explica un 90.92% de la variabilidad del hinchamiento del hidrogel,

mientras que, el R^2 (ajustado) mayor a 70% indica que el modelo obtenido puede utilizarse para fines de optimización (Gutierrez H. & Vara R., 2008).

$$\begin{aligned}
 \text{Hinchamiento (g/g)} & & (8) \\
 = & 251.7 - 189 * \text{Concentración de MBA} + 80.9 \\
 & * \text{Concentración de MBA} * \text{Concentración de MBA} \\
 & -207.4 * \text{Relación de polímeros} * \text{Relación de polímeros}
 \end{aligned}$$

La ecuación se encuentra en variables codificadas. A continuación, se muestran las equivalencias:

Tabla 13

Variables codificadas

Variables experimentales		Variables codificadas	
Concentración de MBA	Relación de polímeros	Concentración de MBA	Relación de polímeros
0.85	4.20	0.00	-1.00
0.26	5.00	-0.71	-0.71
1.44	5.00	0.71	-0.71
0.02	7.00	-1.00	0.00
0.85	7.00	0.00	0.00
0.85	7.00	0.00	0.00
0.85	7.00	0.00	0.00
0.85	7.00	0.00	0.00
0.85	7.00	0.00	0.00
1.68	7.00	1.00	0.00
0.26	9.00	-0.71	0.71
1.44	9.00	0.71	0.71
0.85	9.80	0.00	1.00

Tabla 14

Análisis de Varianza después de la eliminación de términos no significativos

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	476564	158855	73.43	0.000000000013
Lineal	1	285754	285754	132.09	0.000000000091
Concentración de MBA	1	285754	285754	132.09	0.000000000091
Cuadrado	2	190810	95405	44.1	0.000000020077
Concentración de MBA*Concentración de MBA	1	22760	22760	10.52	0.003728623606
Relación de polímeros*Relación de polímeros	1	149582	149582	69.14	0.000000030898
Error	22	47595	2163		
Total	25	524159			
R ² =90.92%					
R ² (ajustado) =89.68%					

La gráfica de contorno (Figura 26) y gráfica de superficie de respuesta (Figura 27) muestran la relación existente de las variables independientes (concentración de MBA y relación de polímeros) con la variable dependiente (hinchamiento del hidrogel) y permiten identificar la zona de máximo hinchamiento.

Además, mediante el software Minitab 19 se optimizó el hinchamiento siendo óptimo cuando la concentración de MBA toma un valor de 0.02% y la relación de polímeros el valor de 7.03 como se muestra en la Figura 28.

Finalmente, se verifico las presunciones del ANOVA: independencia, normalidad y homocedasticidad mediante las pruebas de Durbin-Watson, Anderson Darling y Barlett respectivamente (Anexo 1 y Anexo 2). Los resultados evidenciaron cumplimiento de las

presunciones del ANOVA, es decir, los datos no están correlacionados entre sí, siguen una distribución normal y tienen una varianza constante.

Figura 26

Grafica de contorno de hinchamiento

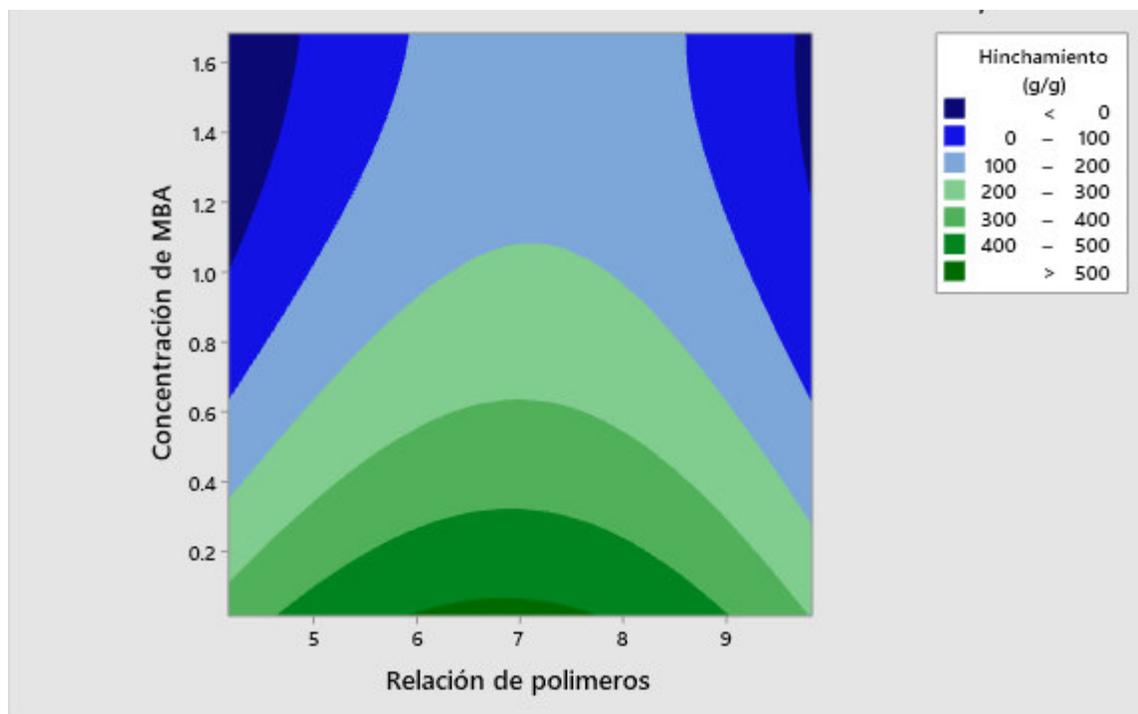
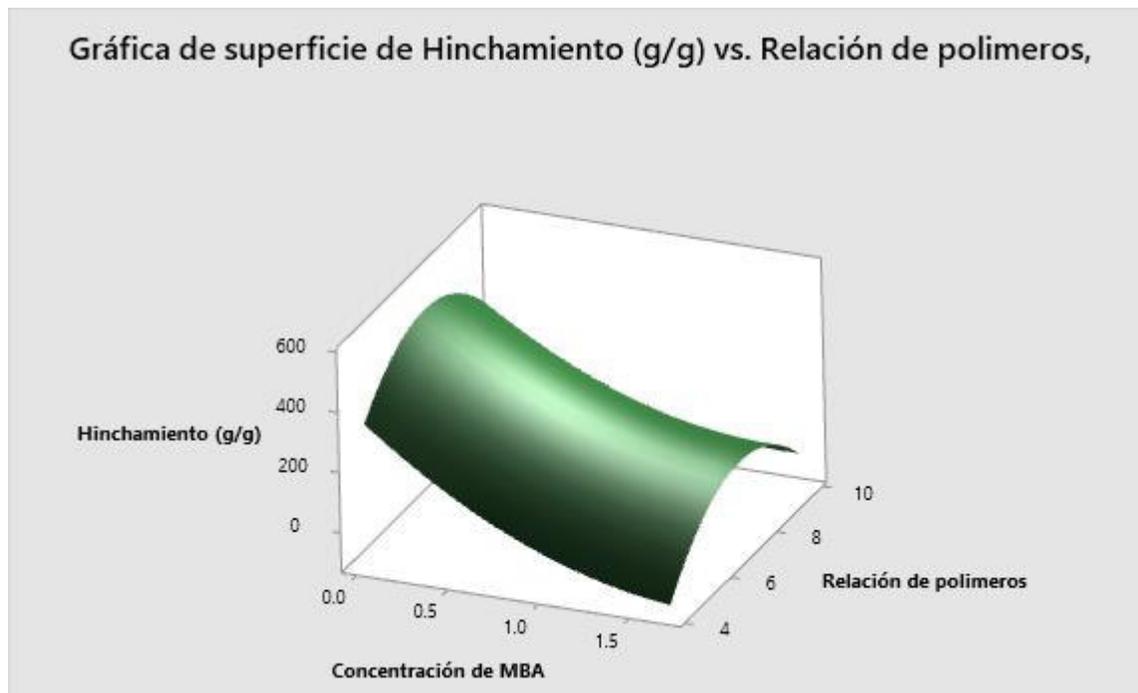
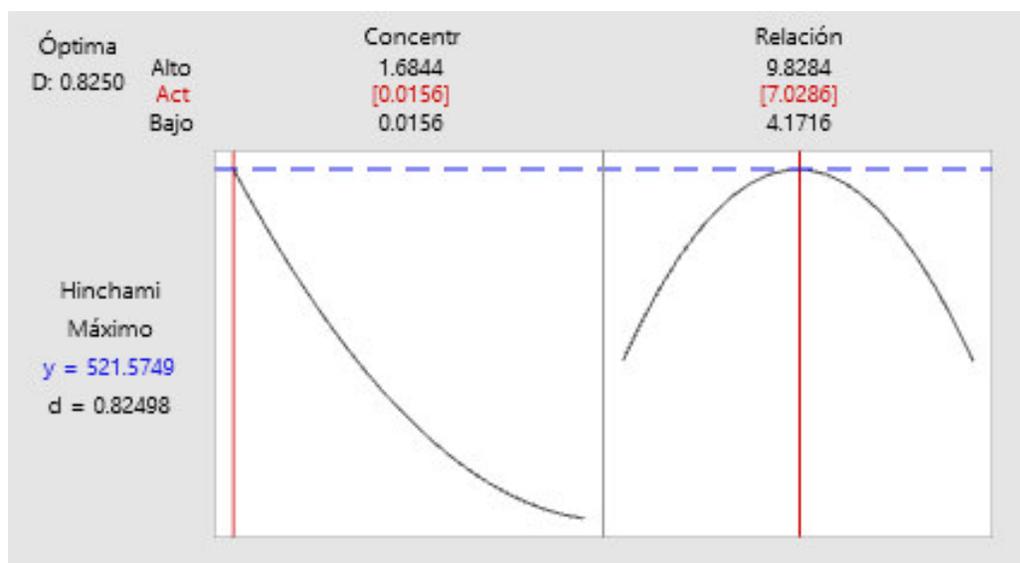


Figura 27

Grafica de superficie de respuesta del hinchamiento

**Figura 28**

Optimización del hinchamiento



7.5 Etapa 5: Caracterización estructural y morfológica del hidrogel

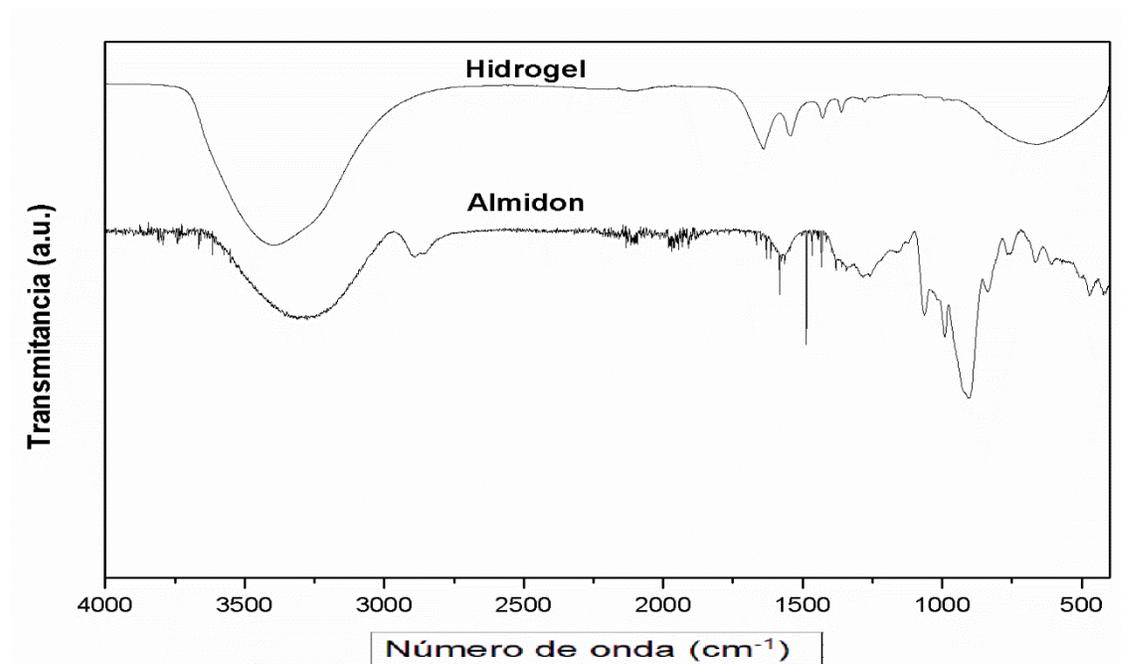
7.5.1 Caracterización estructural por FTIR

La figura 29 muestra los espectros FTIR del hidrogel 4 y almidón. En el espectro de los hidrogeles, hay presencia de grupos hidroxilos (O-H) a ~ 3402 , la banda de estiramiento de N-H a ~ 3230 y ~ 1430 , el estiramiento de C=O se observa a ~ 1642 y la banda de estiramiento (C-O) del grupo -COOH (Haque y Mondal, 2018). Las bandas identificadas se resumen en la Tabla 14. Por otro lado, el espectro FTIR del almidón muestra los grupos hidroxilo -OH a ~ 3318 cm^{-1} , el estiramiento CH de los grupos alquilo a ~ 2931 y ~ 1152 cm^{-1} , la banda de deformación del CH_2 y del -COO a ~ 1415 las vibraciones del enlace C-O-C y glicosídico pueden presentar diferentes modos de vibraciones y conformaciones de flexión a ~ 1153 y ~ 925 cm^{-1} , la banda de estiramiento del C-C a ~ 767 cm^{-1} , y la banda de estiramiento del anillo de piranosa a ~ 576 cm^{-1} (Abdullah et al., 2018; Dankar et al., 2018; Olad et al., 2017; Wang et al., 2018).

La reacción puede verificarse comparando los espectros de los hidrogeles y del almidón, ya que las diferentes bandas sufren cambios y transiciones después de la síntesis asociados a cambios en la intensidad, número de onda y presencia de las bandas. Este tipo de transición se evidencia, en el caso de los cambios de intensidad y número de onda de la banda del grupo -OH al comparar el hidrogel y el almidón. Asimismo, se observan cambios en las bandas de estiramiento del anillo de piranosa en ~ 1004 y ~ 636 cm^{-1} en ambos tipos de espectros.

Figura 29

FTIR de hidrogel sintetizado y materia prima empleada en la síntesis

**Tabla 15**

Bandas características del hidrogel

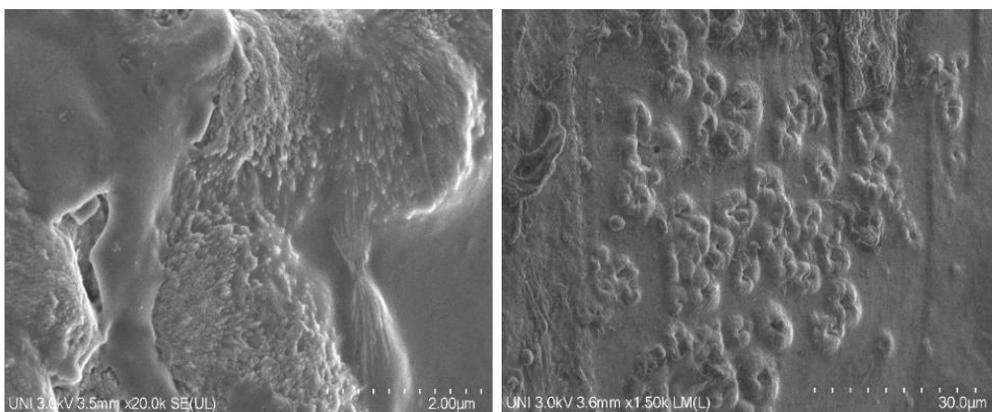
Descripción de bandas	Número de onda (cm ⁻¹)
Presencia de grupos hidroxilos (O-H)	~3402
Se observa que la banda de estiramiento N-H	~3230
Se observa el estiramiento de C=O	~1642
Banda de estiramiento de C-N	~1430
Banda de estiramiento característica (C-O) del grupo -COOH	~1266
Estiramiento del anillo de piranosa	~636

7.5.2 Caracterización morfológica por SEM

La figura 30 muestra regiones lisas asociadas a la matriz de poliacrilato de sodio, así como agregados asociados a la fracción de almidón no soluble. Se deduce que la estructura porosa del hidrogel proporciona sitios activos que permiten la permeación del agua en la red polimérica. Además, la Figura 30 muestra la morfología del hidrogel que presenta una estructura con poros irregulares distribuidos heterogéneamente por todo el material. Se deduce que la estructura porosa del hidrogel proporciona sitios activos que permiten la permeación del agua en la red polimérica.

Figura 30

Micrografías SEM del hidrogel a base de almidón y ácido acrílico



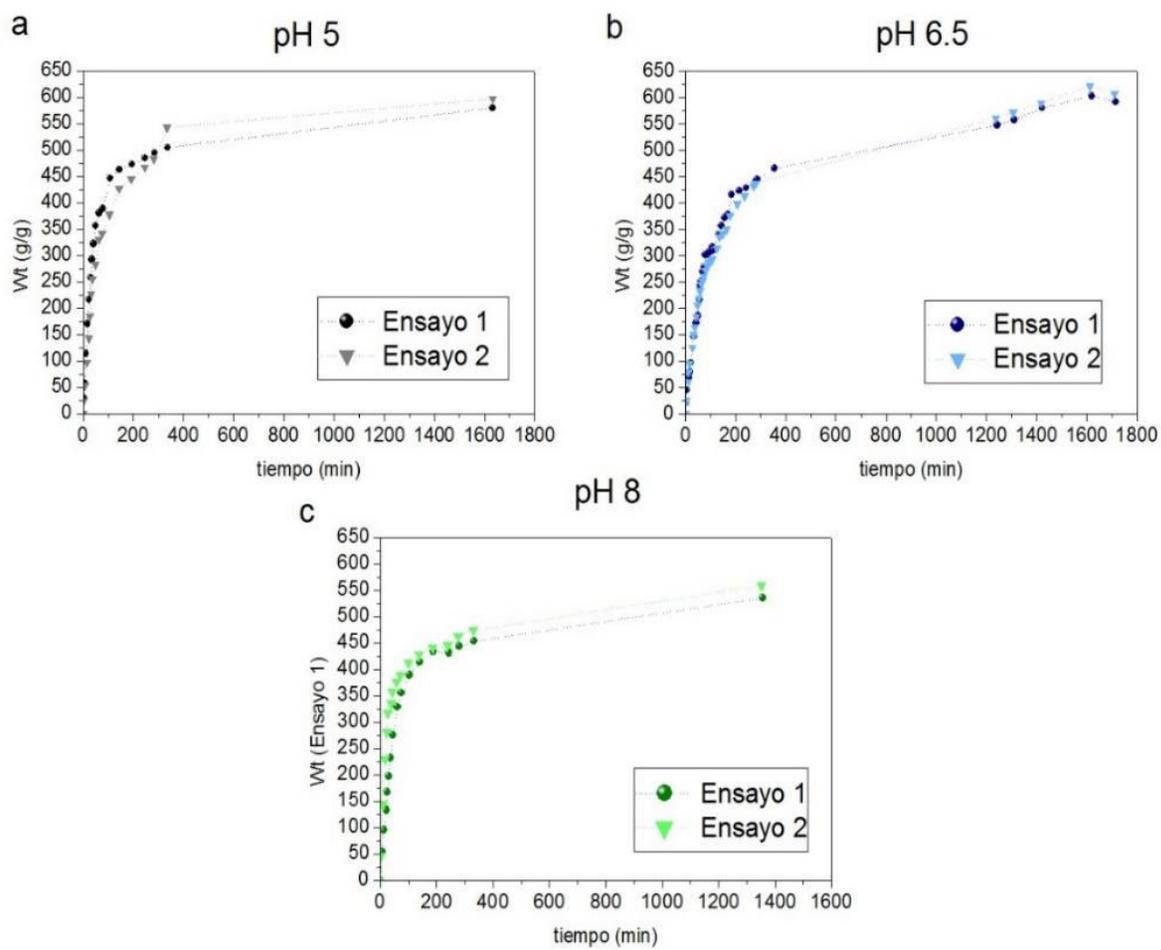
7.6 Etapa 6: Comportamiento del hidrogel respecto al medio

En los capítulos anteriores se evaluó el hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada, sin embargo, el agua utilizada para el riego agrícola presenta un contenido de sales entre 595 a 1 275 mg/L y valores de pH entre 5.5 a 8.5 (Brunton, 2011; Castellón Gómez et al., 2015). En este sentido, con el propósito de simular la interacción del hidrogel (hidrogel 4) con el agua de riego,

se evaluó la influencia del contenido de sales (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) y pH en el hinchamiento del hidrogel 4.

7.6.1 Influencia del pH en el hinchamiento del hidrogel

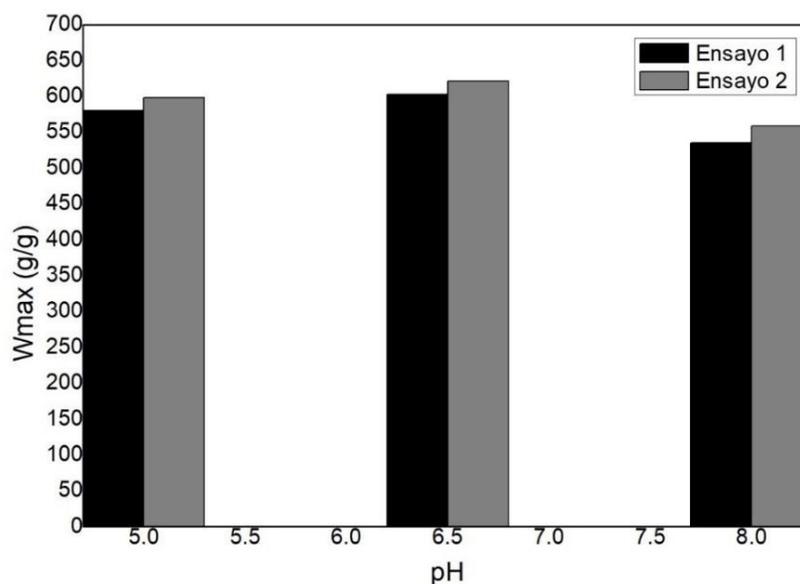
La figura 31 muestra las curvas de hinchamiento del hidrogel evaluado a diferentes valores de pH (5, 6.5 y 8) por duplicado. El hinchamiento se evaluó en intervalos de tiempo de 3 minutos aproximadamente hasta los 60min y luego cada 30 minutos aproximadamente por un periodo de 1800 minutos. Al igual que la prueba de hinchamiento realizada en agua destilada (ETAPA 1 y ETAPA 2) se puede distinguir 3 regiones: la primera una zona lineal, seguida de una zona no lineal y finalmente una zona de equilibrio o saturación. La tabla 16 y Figura 32 muestran los valores de hinchamiento en equilibrio por cada solución y ensayo realizado.

Figura 31*Curvas de hinchamiento del hidrogel en diferentes pH*

Nota. ^apH 5, ^bpH 6.5, ^cpH 8

Figura 32

Hinchamiento máximo (W_{max}) del hidrogel según el pH



La Tabla 16 muestra que el hinchamiento máximo de 613 g solución/g hidrogel seco es a pH 6.5 debido a que a este pH los grupos carboxílicos, se desprotonan en COO^- generando fuerzas electrostáticas repulsivas anión-anión y en consecuencia la expansión de la red polimérica, lo que se traduce en una mayor absorción de agua (Zhang, et al., 2016b). A pH 5 el hinchamiento de equilibrio fue de 589 g solución/g hidrogel seco en estas condiciones los grupos carboxilatos COO^- de la cadena polimérica se protonaron a grupos carboxílicos COOH los cuales tienen carga neutra, por lo que se reduce la repulsión anión-anión, esto conduce a la reducción en la absorción de agua (Dai et al., 2019; Datta Chaudhuri et al., 2020; Zhang et al., 2016a). Por otro lado, a pH 8 disminuye a 547 g solución/g hidrogel seco debido a la presencia de cationes en la solución. Los cationes de la solución protegen a los grupos COO^- evitando la repulsión eficaz anión-anión dando como resultado la contracción de la red polimérica y por consiguiente la disminución en el hinchamiento del hidrogel (Zhang et al., 2016b). Los resultados obtenidos son

coherentes con los estudios realizados por Olad, A., Gharekhani, H., Mirmohseni, A., & Bybordi, A. ,2017; Gharekhani, H., Olad, A., & Hosseinzadeh, F. ,2018.

Tabla 16

Hinchamiento de equilibrio (We) del hidrogel a diferentes pH

Ph	We (g solución/g hidrogel seco)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio
5	581	598	589
6.5	603	622	613
8	535	559	547

7.6.2 Influencia de las sales en el hinchamiento del hidrogel

La salinidad es un parámetro importante a estudiar en materiales de aplicación agrícola debido a que el líquido que interactúa con el material (hidrogel) contiene una variedad de sales a diferentes concentraciones. Por lo tanto, en este apartado se evaluó el efecto de las sales predominantes en las aguas de riego agrícola, estas son: NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂, además, se evaluó la concentración de dichas sales sobre el hinchamiento del hidrogel a diferentes concentraciones (1.17meq/L, 4.41meq/L y 7.65meq/L). Se tomó de referencia para el desarrollo del test las concentraciones de sales presentes en el agua de riego colectadas en el centro poblado de Taya Taya y Jayllihuaya, Puno en noviembre 2020. El análisis fisicoquímico del agua se presentó en la tabla 17.

Tabla 17

Análisis fisicoquímico del agua de Taya Taya y Jayllihuaya, Puno-2020.

Parámetro	Unidades	Taya Taya	Jayllihuaya
pH		7.51	7.21
C.E	dS/m	0.82	1.69
Calcio	meq/L	6.50	7.65
Magnesio	meq/L	1.17	2.93
Potasio	meq/L	0.02	0.16
Sodio	meq/L	0.58	6.22
SUMA DE CATIONES		8.27	16.96
Nitratos	meq/L	0.01	0.00
Carbonatos	meq/L	0.00	0.00
Bicarbonatos	meq/L	4.12	4.61
Sulfatos	meq/L	2.63	3.07
Cloruros	meq/L	1.50	9.30
SUMA DE ANIONES		8.26	16.98
Sodio	%	7.01	36.68
Boro	Ppm	0.41	0.02

La figura 33 muestra las curvas de hinchamiento del hidrogel en NaCl(ac), KCl(ac), CaCl₂(ac), MgCl₂(ac), los resultados experimentales indicaron que el hinchamiento del hidrogel disminuye con el incremento de la concentración de las soluciones salinas. Este fenómeno se debe a la disminución de la presión osmótica, la cual Donnan define de la siguiente manera:

$$\pi_{ion} = RT \sum_i (C_i^g - C_i^s)$$

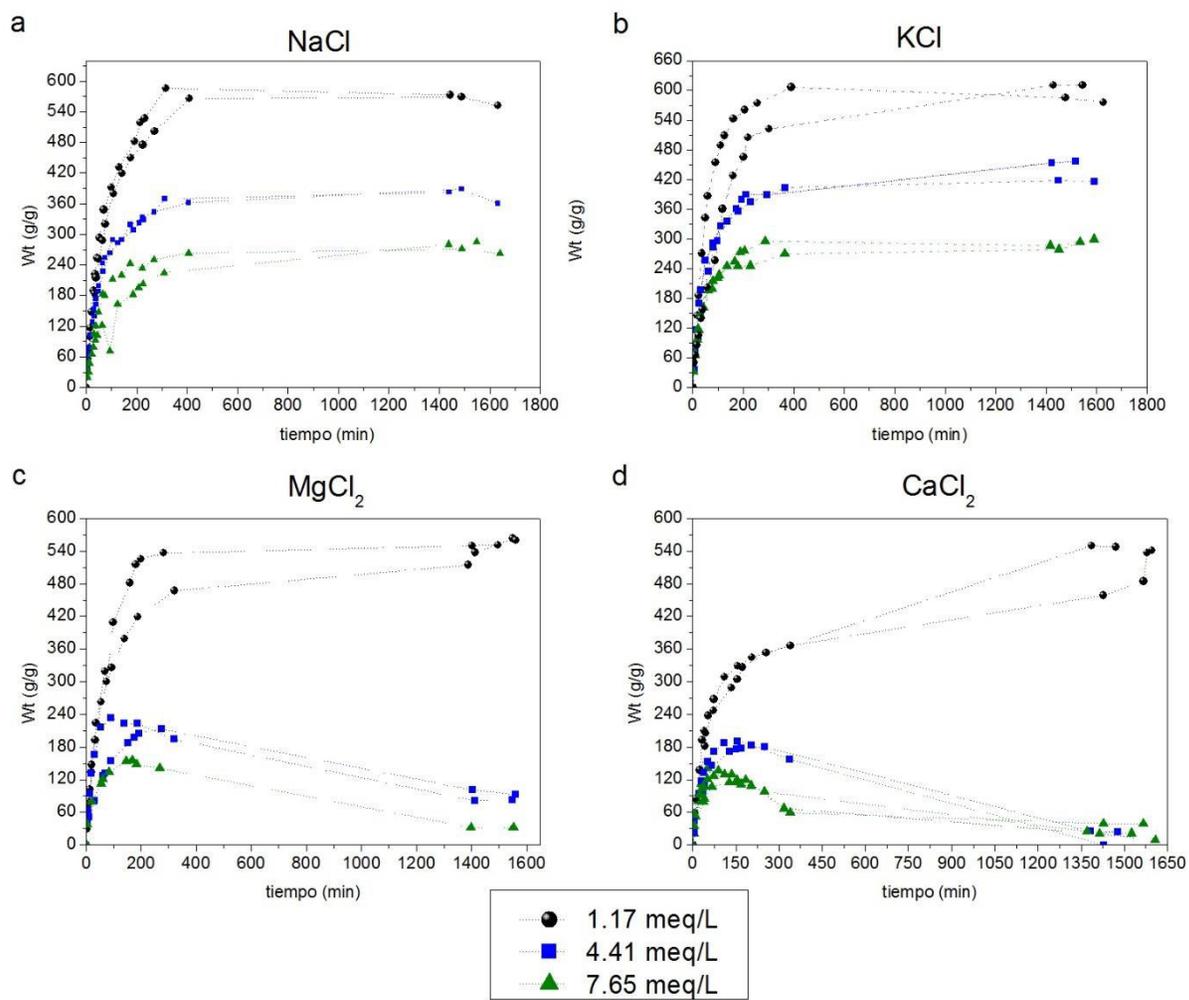
donde C_i es la concentración de iones móviles de la especie i , y los superíndices 'g' y 's' representan la fase de hidrogel y solución, respectivamente. Al incrementar la concentración de sales en las soluciones salinas disminuye la presión osmótica entre la red del hidrogel y la solución externa, es decir, el agua fluye de un medio de baja concentración (interior del hidrogel)

a un medio de alta concentración (solución salina); como resultado, el hinchamiento del hidrogel disminuye (Olad et al., 2017; Zhang et al., 2016b). Además, la adición de sales al medio limita la dilatación del hidrogel, ya que los cationes de la sal disociada rodean a los grupos COO^- del hidrogel evitando la repulsión electrostática anión-anión de los monómeros de la cadena polimérica lo que conduce a la expansión reducida de red polimérica y en consecuencia una menor absorción de agua (León et al., 2019; Y. Zhang, Gao, et al., 2016a).

La tabla 18 y figura 34 muestran los hinchamientos de equilibrio del hidrogel (W_e) en soluciones salinas, se observa que el W_e disminuyó en función al incremento de carga de los cationes, en el siguiente orden Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , en todas las concentraciones. También se observa que en soluciones de $\text{MgCl}_2(\text{ac})$, $\text{CaCl}_2(\text{ac})$ con concentraciones de 4.41 meq/L y 7.65 meq/L el hinchamiento del hidrogel alcanza un punto de inflexión (hinchamiento máximo en dichas condiciones) y luego disminuye drásticamente hasta alcanzar hinchamientos de 32 g solución/g hidrogel seco y 21 g solución/g hidrogel seco para $\text{MgCl}_2(\text{ac})$ y $\text{CaCl}_2(\text{ac})$, respectivamente. Este resultado se debe a la capacidad de los cationes divalentes (Mg^{+2} , Ca^{+2}) para formar complejos con los grupos carboxilatos del hidrogel, según sus constantes de formación con el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) son 8.7 y 10.69 para el Mg^{+2} y Ca^{+2} , respectivamente (Rop et al., 2019; Zhang et al., 2005). Así mismo se observa que el hinchamiento se ve afectado en función a la actividad del catión metálico que coincide con la respuesta obtenida ($\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$). Con respecto los cationes monovalentes (Na^+ , K^+) se aprecia un mayor hinchamiento para todas las soluciones de cloruro de sodio; debido a que el Na^+ tiene menor radio iónico (0.95 Å) con respecto al K^+ (1.33 Å) (León et al., 2019). Por lo tanto, se muestra una relación inversa entre hinchamiento del hidrogel y radio iónico del catión de la solución salina, estos resultados son coherentes con el trabajo realizado por (León et al., 2019).

Figura 33

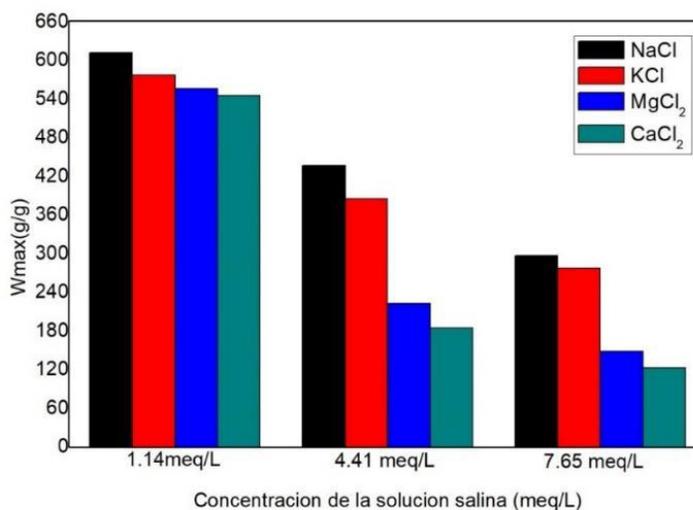
Hinchamiento del hidrogel en soluciones salinas



Nota. ^aSolución de NaCl, ^bSolución de KCl, ^cSolución de MgCl₂, ^dSolución de CaCl₂

Tabla 18*Hinchamiento de equilibrio (We) del hidrogel en diferentes soluciones salinas*

Soluciones salinas	Concentración de la solución salina (meq/L)	We (g solución/g hidrogel seco)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio
NaCl	1.17	619.09	606.85	612.97
	4.41	456.32	418.27	437.3
	7.65	295.89	299.09	297.49
KCl	1.17	586.05	569.19	577.62
	4.41	382.62	388.64	385.63
	7.65	285.29	270.99	278.14
MgCl ₂	1.17	550.83	563.24	557.03
	43.41	213.05	233.62	223.33
	7.65	155.82	141.04	148.43
CaCl ₂	1.17	549.76	541.67	545.72
	4.41	180.29	190.17	185.23
	7.65	115.7	130.07	122.89

Figura 34*Hinchamiento máximo (Wmax) del hidrogel según la solución salina*

Los resultados muestran que el hidrogel basado en almidón y ácido acrílico conserva sus propiedades hidrofílicas (hinchamiento) en el rango de pH de agua de riego usada en la agricultura (5-8). Se destaca que la propiedad superabsorbente de los hidrogeles se conserva en las sales de NaCl y KCl en un rango de concentración de 1.17meq/L a 7.65 meq/L y para las sales de CaCl₂ y MgCl₂ a concentraciones inferiores a 1.17meq/L. Estos resultados sugieren su potencial aplicación en el campo de la agricultura como fuente proveedora de agua, ya que, como se ha mencionado anteriormente el hinchamiento es una propiedad fundamental para la aplicación del hidrogel en campo.

7.7 Etapa 7: Pruebas de aplicación

Una de las características principales para la aplicación del hidrogel en el campo agrícola, es que sea superabsorbente (≥ 100 g agua/g hidrogel seco) requisito que cumple el hidrogel sintetizado. Sin embargo, se vio conveniente realizar pruebas complementarias que permitan comprobar su potencial aplicación en el campo agrícola. Se estudió el efecto del hidrogel en la germinación de la quinua y el efecto del hidrogel en la retención de agua en el suelo. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

7.7.1 Efecto del hidrogel en la germinación de la quinua

Se verificó la germinación total de las semillas de quinua a los 4 días de iniciada la prueba utilizando la ecuación 7. Se obtuvo el 100% de tasa de germinación para ambos tratamientos, ya que las semillas de ambos tratamientos alcanzaron una longitud de radícula superior a los 3mm, longitud de referencia para considerar una semilla germinada (Flívia et al., 2017; Ramírez-Santiago et al., 2020). Sin embargo, en la prueba de longitud de radícula se evidenció diferencias significativas entre ambos tratamientos como se puede apreciar en la tabla

19 y figura 35. El tratamiento con hidrogel presentó una mayor longitud de radícula promedio 13.987 mm en comparación que el tratamiento sin hidrogel con una longitud de radícula promedio de 5.960 mm. Esta diferencia puede atribuirse a que el tratamiento de hidrogel provee agua a la semilla, siendo el agua elemento esencial para iniciar y mantener un metabolismo adecuado en el proceso de germinación (FAO y UNALM, 2016) .

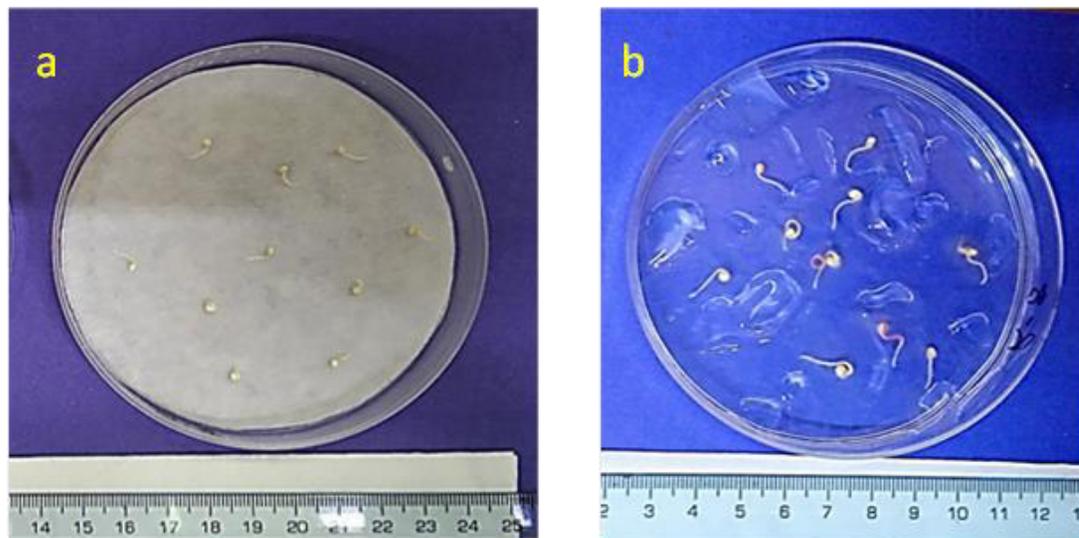
Tabla 19

Efecto del hidrogel sintetizado en la longitud de radícula de las semillas de quinua

N.º Semilla	Tratamiento sin hidrogel Longitud de radícula (mm)	Tratamiento con hidrogel Longitud de radícula (mm)
1	6.971	10.205
2	6.274	10.956
3	6.438	11.844
4	5.732	16.734
5	5.867	11.518
6	5.002	22.110
7	7.054	14.208
8	4.805	13.662
9	5.660	9.475
10	5.794	10.154
Promedio	5.960	13.087

Figura 35

Germinación de semillas de quinua



Nota. ^aTratamiento sin hidrogel, ^btratamiento con hidrogel

7.7.2 Efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo

El agua es uno de los factores determinantes para el desarrollo de la planta por ello es importante que el suelo almacene el agua requerida por la planta. Sin embargo, el agua suministrada al suelo se pierde por percolación, lixiviación y evaporación, siendo el suelo de textura arenosa el que presenta valores más altos de drenaje y en consecuencia restricciones para uso agrícola (Osman, 2018). En este contexto, se estudió el efecto del hidrogel en la retención de agua en suelo de textura franco-arenosa (ver Figura 36). La Figura 37 exhibe la retención de agua del suelo promedio del tratamiento con y sin hidrogel en un periodo de 15 días. Se observa que la incorporación de hidrogel al suelo mejora significativamente la retención de agua, siendo a los 15 días, la retención de agua del tratamiento sin hidrogel de 3 %, mientras que la retención de agua en el tratamiento con hidrogel de 20%. Los resultados obtenidos sugieren que los

hidrogeles sintetizados pueden mejorar la retención de agua en suelos arenosos, por tanto, pueden reducir y prolongar la frecuencia de riego especialmente en zonas propensas a la sequía donde la disponibilidad de agua es limitada.

Figura 36

Test de retención de agua en suelo

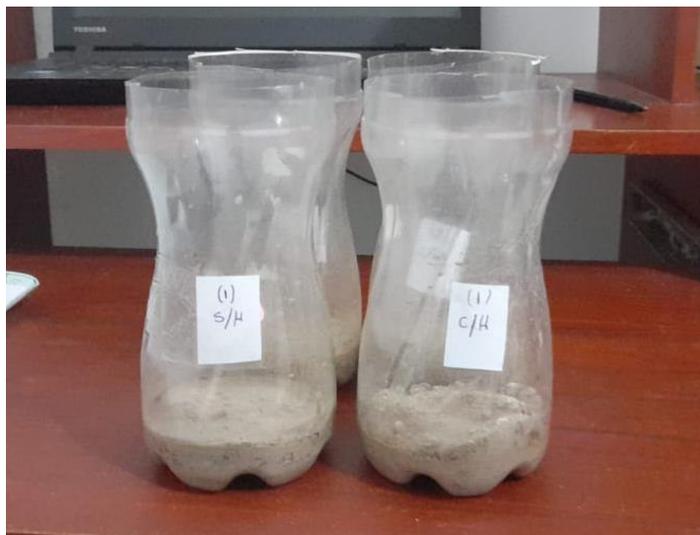
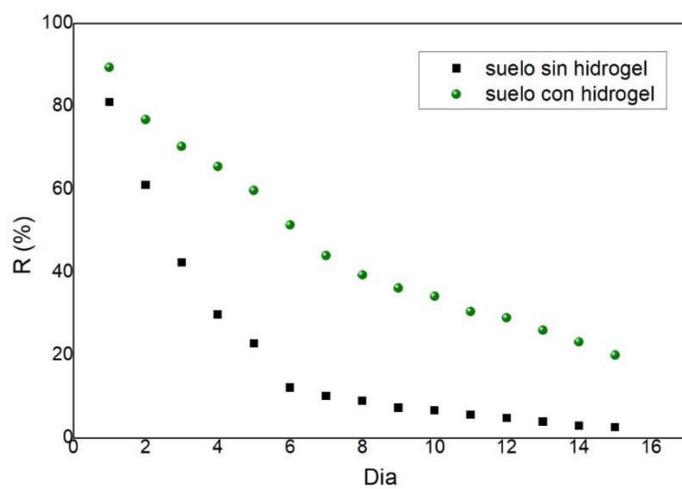


Figura 37

Efecto del hidrogel en la retención de agua del suelo



8. CONCLUSIONES

Los hidrogeles a base de almidón y ácido acrílico fueron sintetizados mediante la técnica de polimerización en solución iniciada por el mecanismo de radicales libres, variando la relación de MBA y relación de almidón/ácido acrílico. Se siguió un diseño central compuesto y se determinó con alta confianza estadística la influencia de ambos factores. Además, los resultados de hinchamiento obedecieron al modelo cinético de pseudo segundo orden de Schott, el mismo que predice el hinchamiento del hidrogel en función del tiempo, dado que, los coeficientes de correlación obtenidos son altos, $R^2 > 0.99$.

Mediante la regresión no-lineal e indicadores estadísticos se constató la influencia de la relación de polímeros (en su término cuadrático) y de la concentración de MBA (en su término lineal y cuadrático) en el hinchamiento del hidrogel, con alta confiabilidad. Además, usando la técnica de superficie de respuesta se logra describir el comportamiento del hinchamiento del hidrogel en función de esos factores; determinando que la relación de polímeros = 7.03 g ácido acrílico/g almidón y concentración de MBA=0.02% maximizan el hinchamiento del hidrogel.

Utilizando el diseño OFAT se determinó que el hidrogel presentó mejor hinchamiento 613 g solución/g hidrogel seco a pH 6.5, seguido de 589 y 547 g solución/g hidrogel seco para pH 5 y 8, respectivamente. Además, se evidenció que el hidrogel conserva sus propiedades hidrofílicas en soluciones salinas de NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂, todos a una concentración de 1.17 meq/L. Sin embargo, al incrementar concentración salina de 1.17 meq/L. a 7.65 meq/L se evidencio que los hidrogeles expuestos a soluciones salinas de NaCl y KCl conservan sus propiedades hidrofílicas, mientras que los hidrogeles expuestos a soluciones de CaCl₂ y MgCl₂ disminuyen sus propiedades hidrofílicas.

Adicionalmente, las pruebas complementarias realizadas a fin de estudiar la potencial aplicación del hidrogel en el campo agrícola, las que consistieron en evaluar el efecto del hidrogel de mejor hinchamiento en la germinación de la quinua y el efecto en la retención de

agua en suelo arenoso, mostraron que este hidrogel permite un mejor desarrollo en la germinación de la quinua y aumenta la retención de agua en suelo arenoso de 3% a 20%. Por lo tanto, el hidrogel sintetizado tiene potencial aplicación en agricultura especialmente en zonas propensas a la sequía donde la disponibilidad de agua es limitada.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar las variables de la síntesis (Temperatura de reacción, tiempo de reacción, otros) en rangos diferentes a los ya estudiados a fin de tener un mejor alcance del comportamiento de los hidrogeles a base de ácido acrílico y almidón.

Estudios de termogravimetría TGA y calorimetría exploratoria diferencial DSC permitirían tener una mejor caracterización del material y podrá brindar información importante en relación a procesamiento de este tipo de polímero.

Los hidrogeles pueden almacenar y liberar fluidos, en este sentido, se sugiere continuar con la línea de investigación encapsulando fertilizantes en el hidrogel y de esta manera ampliar los beneficios del hidrogel en el campo agrícola.

10. REFERENCIAS

- Abdel-Raouf, M. E., El-Saeed, S. M., Zaki, E. G., & Al-Sabagh, A. M. (2018). Green chemistry approach for preparation of hydrogels for agriculture applications through modification of natural polymers and investigating their swelling properties. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 1345–1355. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.09.002>
- Abdullah, A. H. D., Chalimah, S., Primadona, I., & Hanantyo, M. H. G. (2018). Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 160(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>
- Agroalimentando. (s.f.). *Cómo hacer y utilizar polímeros de hidrogel para retener la humedad en el suelo*.
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. In *Journal of Advanced Research* (Vol. 6, Issue 2, pp. 105–121). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- Ahmed, E. M., Fatma, :, Aggor, S., Samah, :, Nada, S., & Hawash, S. I. (2015). Synthesis and Characterization of Super Absorbent Polymers for Agricultural Purposes. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 6(3), 282–287. <http://www.ijser.org>
- Al, E., Güclü, G., İyim, T. B., Emik, S., & Özgümüş, S. (2008). Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(1), 16–22. <https://doi.org/10.1002/app.27968>

Avellaneda Edson, & Paim Gustavo. (2010). ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO CON 1-BUTANOL EN FASE LÍQUIDA CATALIZADO CON AL-MCM-41. *ACI*, 1(1), 35–43. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627677004>

Banco Mundial. (s.f.). *El agua en la agricultura*. Retrieved May 25, 2022, from <https://www.bancomundial.org/es/topic/water-in-agriculture#4>

Behera, S., & Mahanwar, P. A. (2019). Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review. In *Polymer-Plastics Technology and Materials* (pp. 1–16). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647239>

Bhuyan, M. M., Adala, O. B., Okabe, H., Hidaka, Y., & Hara, K. (2019). Selective adsorption of trivalent metal ions from multielement solution by using gamma radiation-induced pectin-acrylamide-(2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102844>

Box, G., Stuart, J., & Hunter, W. (2005). *Statistics for Experimenters Design, Innovation, and Discovery* (Balding David, Bloomfield Peter, & Cressie Noel, Eds.; 2nd ed.). John Wiley. [https://pages.stat.wisc.edu/~yxu/Teaching/16%20spring%20Stat602/%5bGeorge_E._P._Box,_J._Stuart_Hunter,_William_G._Hu\(BookZZ.org\).pdf](https://pages.stat.wisc.edu/~yxu/Teaching/16%20spring%20Stat602/%5bGeorge_E._P._Box,_J._Stuart_Hunter,_William_G._Hu(BookZZ.org).pdf)

Brunton, V. (2011). Irrigation water quality. *Agriculture NSW-Field Vegetables*, 1–3. <http://www.dpi.nsw.gov.au/factsheets>

Castellón Gómez, J. J., Bernal Muñoz, R., & de Lourdes Hernández Rodríguez, M. (2015). Calidad del agua para riego en la agricultura protegida en Tlaxcala. *Universidad Autónoma de Yucatàn*, 19(1), 39–50. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46750924004>

- Chen, L., Dai, R., Shan, Z., & Chen, H. (2019). Fabrication and characterization of one high-hygroscopicity liquid starch-based mulching materials for facilitating the growth of plant. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115582>
- Chen, Y. (2020). Properties and development of hydrogels. In *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 3–16). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00001-X>
- Dai, H., Zhang, Y., Ma, L., Zhang, H., & Huang, H. (2019). Synthesis and response of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/graphene oxide hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, *215*, 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.090>
- Dankar, I., Pujolà, M., el Omar, F., Sepulcre, F., & Haddarah, A. (2018). Impact of Mechanical and Microstructural Properties of Potato Puree-Food Additive Complexes on Extrusion-Based 3D Printing. *Food and Bioprocess Technology*, *11*(11), 2021–2031. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2159-5>
- Datta Chaudhuri, S., Mandal, A., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2020). Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel. *Applied Clay Science*, *185*, 105405. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105405>
- David Pinzòn-Moreno, D., Clidio Vicuña-Galindo, E., González-Fernández, J. V., Soto-Gonzales, J. L., & Verónica Carranza-Oropeza, M. (2022). Synthesis and Characterization of Hydrogels Based on Potato Starch/Poly(vinyl Alcohol)/N,N'-Methylenebisacrylamide. *Journal of Renewable Materials*, *10*(7), 1–23. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.019793>
- Erizal. (2012). SYNTHESIS OF POLY (ACRYLAMIDE-CO-ACRYLIC ACID)-STARCH BASED SUPERABSORBENT HYDROGELS BY GAMMA RADIATION: STUDY ITS

SWELLING BEHAVIOR Erizal. *Indonesian Journal of Chemistry*, 12(2), 113–118.

<https://doi.org/10.22146/ijc.21349>

FAO. (n.d.-a). *Manejo de Suelos Arenosos*.

FAO. (n.d.-b). *Textura de suelo*.

FAO. (2009). *Guía para la descripción de suelos*. <https://www.fao.org/3/a0541s/a0541s.pdf>

FAO, & UNALM. (2016). *Guía de cultivo de la quinua* (UNAL, Ed.; Segunda). Gómez Luz y Aguilar E. www.fao.org/publications/es

Flívia, F. de J. S., Julia, E. A. de S., Nara, O. S. S., Carlos, R. S., & Thais, F. de J. (2017).

Standardizing germination tests for quinoa seeds. *African Journal of Agricultural Research*, 12(3), 155–160. <https://doi.org/10.5897/ajar2016.11820>

Gharekhani, H., Olad, A., & Hosseinzadeh, F. (2018). Iron/NPK agrochemical formulation from superabsorbent nanocomposite based on maize bran and montmorillonite with functions of water uptake and slow-release fertilizer. *New Journal of Chemistry*, 42(16), 13899–13914. <https://doi.org/10.1039/c8nj01947a>

Guerrero J. (1998). *Interpretación de análisis de suelos y recomendaciones*.

http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/dgaam/publicaciones/curso_cierreminas/02_T%C3%A9cnico/08_Vegetaci%C3%B3n/TecReVeg-L1_An%C3%A1lisis%20de%20Suelos.pdf

Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. In *European*

Polymer Journal (Vol. 72, pp. 365–385). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>

Gutierrez H., & Vara R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (McGRAW-HILL/INTERAMERICANA, Ed.; 2nd ed.).

Haque, Md. O., & Mondal, Md. I. H. (2018). *Cellulose-Based Hydrogel for Personal Hygiene Applications* (pp. 1–21). https://doi.org/10.1007/978-3-319-76573-0_44-1

Hua, S., & Wang, A. (2008). Preparation and properties of superabsorbent containing starch and sodium humate. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8), 1009–1014.
<https://doi.org/10.1002/pat.1068>

Idrobo, H. J., Rodríguez, A. M., & Díaz Ortiz, J. E. (2010). Comportamiento del hidrogel en suelos arenosos. *Ingeniería de Recursos Naturales y Del Ambiente*, 9, 33–37.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=231116434004>

JUAN JOSÉ IBÁÑEZ. (2006, June 5). *Los suelos, las plantas y la vegetación*. El Agua En El Suelo 4: Textura Del Suelo y Propiedades Hídricas.
<https://www.madrimasd.org/blogs/universo/2006/07/05/33887#:~:text=Para%20hacernos%20una%20idea%20de,litros%20son%20de%20agua%20disponible.>

Kaczmarek, B., Nadolna, K., & Owczarek, A. (2020). The physical and chemical properties of hydrogels based on natural polymers. In *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 151–172). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00006-9>

- Kandile, N. G., & Nasr, A. S. (2009). Environment friendly modified chitosan hydrogels as a matrix for adsorption of metal ions, synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 78(4), 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.06.008>
- Kazanskii, K. S., & Dubrovskii, S. A. (1992). Chemistry and Physics of “Agricultural” Hydrogels. *Advances in Polymer Science*, 97–133. https://doi.org/10.1007/3-540-55109-3_3
- Khushbu, Warkar, S. G., & Kumar, A. (2019). Synthesis and assessment of carboxymethyl tamarind kernel gum based novel superabsorbent hydrogels for agricultural applications. *Polymer*, 182. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121823>
- Klein, M., & Poverenov, E. (2020). Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 100, Issue 6, pp. 2337–2347). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10274>
- León, O., Soto, D., Antúnez, A., Fernández, R., González, J., Piña, C., Muñoz-Bonilla, A., & Fernandez-García, M. (2019). Hydrogels based on oxidized starches from different botanical sources for release of fertilizers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 813–822. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.131>
- Li, S., & Chen, G. (2019). Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts. *Journal of Cleaner Production*, 119669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669>
- Liang, R., Yuan, H., Xi, G., & Zhou, Q. (2009). Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.018>

- Ma, J., Li, X., & Bao, Y. (2015). Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels. *RSC Advances*, 5(73), 59745–59757. <https://doi.org/10.1039/c5ra08522e>
- Mahinroosta, M., Jomeh Farsangi, Z., Allahverdi, A., & Shakoori, Z. (2018). Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. In *Materials Today Chemistry* (Vol. 8, pp. 42–55). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>
- Marwa, E. (2019). Hydrogel Preparation Technologies: Relevance Kinetics, Thermodynamics and Scaling up Aspects. In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 27, Issue 4, pp. 871–891). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01376-4>
- MIGADRI. (s.f). *LA ZONIFICACIÓN ECOLÓGICA ECONÓMICA POTENCIAL DE LOS SUELOS*. pro <https://www.midagri.gob.pe/portal/datero/43-sector-agrario/suelo>
- Ministerio del Ambiente (MINAM). (2011). *La desertificación en el Perú*. http://www.euroclimaplus.org/images/Publicaciones/Suelos/Peru_4Inf_Desertificacion1.pdf
- Neethu, T. M., Dubey, P. K., & Kaswala, A. R. (2018). Prospects and Applications of Hydrogel Technology in Agriculture. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(05), 3155–3162. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.369>
- Olad, A., Gharekhani, H., Mirmohseni, A., & Bybordi, A. (2017). Superabsorbent nanocomposite based on maize bran with integration of water-retaining and slow-release NPK fertilizer. *Advances in Polymer Technology*, 1–13. <https://doi.org/10.1002/adv.21825>
- ONERM. (1967). *Reseña sobre suelos, capacidad de uso y agricultura del desierto costero peruano*. <https://edepot.wur.nl/485666>

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2012). *El estado de los recursos de tierras y aguas del mundo para la alimentación y la agricultura : la gestión de los sistemas en situación de riesgo*. (Mundi Prensa, Ed.; 1st ed.). Mundi-Prensa, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). <https://www.fao.org/3/i1688s/i1688s.pdf>

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2018). *The future of food and agriculture – Alternative pathways to 2050* (1st ed.). FAO. <https://www.fao.org/3/I8429EN/i8429en.pdf>

Osman, K. T. (2018). Sandy Soils. In *Management of Soil Problems* (Springer, Cham, pp. 37–65). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75527-4_3

Portal Fruticola. (2018, May 7). *Los hidrogeles de poliacrilato en la agricultura*.

Portaljardin. (2017, October 30). *HIDROGEL: ¡AHORRA AGUA EN EL RIEGO!*

Projar. (s.f.). *Hidrogel retenedor de agua*. Consultado el 04 de septiembre de 2022.

<https://projar.es/productos/restauracion-ambiental/productos-plantacion-forestal/retenedores-de-agua/hidrogel-con-aditivos-projar/>

Ramirez, A., Luis Benítez, J., Rojas De Astudillo, L., Rojas De Gáscue, B., Ftir, S., & And, T. (2016). MATERIALES POLIMEROS DE TIPO HIDROGELES: REVISIÓN SOBRE SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, DSC, MEB y MET POLYMERS MATERIALS TYPE HYDROGELS: REVIEW OF THEIR CHARACTERIZATION. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 36(2), 108–130. <http://ve.scielo.org/pdf/rlmm/v36n2/art02.pdf>

- Ramírez-Santiago, D., De-La-Cruz-Guzmán, G. H., Espitia-Rangel, E., Sampayo-Maldonado, S., Mandujano-Piña, M., & Arriaga-Frías, A. (2020). Germination rate and cardinal temperatures in *Chenopodium quinoa* Suyana and Tunkahuan varieties. *REVISTA BIO CIENCIAS*, 7, 1–15. <https://doi.org/10.15741/revbio.07.e880>
- Rop, K., Mbui, D., Njomo, N., Karuku, G. N., & Ajayi, R. F. (2019). Biodegradable water hyacinth cellulose-graft-poly(ammonium acrylate-co-acrylic acid) polymer hydrogel for potential agricultural application. *Heliyon*, 5(3), e01416. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019>
- Rubén Macías Duarte, Raúl Leonel Grijalva Contreras, Fabián Robles Contreras, Arturo López Carvajal, & Fidel Núñez Ramírez. (2019). Déficit de riego y aplicación de hidrogel en la productividad de olivo en regiones desérticas. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 10(2), 393–404. <https://doi.org/https://doi.org/10.29312/remexca.v10i2.1751>
- Salimi, M., Motamedi, E., Motesharezedeh, B., Hosseini, H. M., & Alikhani, H. A. (2020). Starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign slow-release urea fertilizers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103765>
- Sampayo-Maldonado, Castillo-Martínez, Jiménez-Casas, Sánchez-Monsalvo, Jasso-Mata, & López-Upton. (2017). In vitro GERMINATION OF *Cedrela odorata* L. SEEDS FROM EXTINCT GENOTYPES. *Agroproductividad*, 10(8), 53–58. <https://www.researchgate.net/publication/322063650>

- Sannino, A., Demitri, C., & Madaghiele, M. (2009). Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications. In *Materials* (Vol. 2, Issue 2, pp. 353–373).
<https://doi.org/10.3390/ma2020353>
- Sarmah, D., & Karak, N. (2019). Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(13), 1–12.
<https://doi.org/10.1002/app.48495>
- Schott, H. (1992). Swelling kinetics of polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 31(1), 1–9. <https://doi.org/10.1080/00222349208215453>
- Solano-Doblado, L. G., Alamilla-Beltrán, L., & Jiménez-Martínez, C. (2018). Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 21(2), 30–42. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2018.0.153>
- Soto, D., & Oliva, H. (2012). MÉTODOS PARA PREPARAR HIDROGELES QUÍMICOS Y FÍSICOS BASADOS EN ALMIDÓN: UNA REVISIÓN METHODS FOR PREPARATION OF CHEMICAL AND PHYSICAL HYDROGELS BASED ON STARCH. A REVIEW. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 32(2), 154–175. www.rlmm.org
- Torres, P., Pérez, A., Marmolejo, L. F., Ordóñez, J. A., & García, R. E. (2013). UNA MIRADA A LA AGROINDUSTRIA DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA, DESDE LA ESTANDARIZACIÓN DE PROCESOS. *Revista EIA*, 7(14), 23–38.
<https://revistas.eia.edu.co/index.php/reveia/article/view/416>
- UNALM. (1982). *ZONAS ARIDAS* (Dora Velásquez M., Ed.; 1st ed., Vol. 1). Centro de Investigaciones de zonas aridas.
<http://www.lamolina.edu.pe/zonasaridas/za12/pdf/ZONAS%20ARIDAS%20VOL%20I.pdf>

- Varghese, S. A., Rangappa, S. M., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2020). Natural polymers and the hydrogels prepared from them. In *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 17–47). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1>
- Vikaspedia. (s.f.). *Hydrogel Agriculture Technology*. Consultado el 04 de septiembre de 2022. <https://vikaspedia.in/agriculture/best-practices/sustainable-agriculture/crop-management/hydrogel-agriculture-technology>
- Wang, L., Wang, W., Wang, Y., Xiong, G., Mei, X., Wu, W., Ding, A., Li, X., Qiao, Y., & Liao, L. (2018). Effects of fatty acid chain length on properties of potato starch–fatty acid complexes under partially gelatinization. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 2121–2134. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1489842>
- Zhang, L. M., Yang, C., & Yan, L. (2005). Perspectives on: Strategies to fabricate starch-based hydrogels with potential biomedical applications. In *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* (Vol. 20, Issue 3, pp. 297–314). <https://doi.org/10.1177/08883911505053382>
- Zhang, Q., Wang, Z., Zhang, C., Aluko, R. E., Yuan, J., Ju, X., & He, R. (2019). Structural and functional characterization of rice starch-based superabsorbent polymer materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.264>
- Zhang, Y., Gao, P., Zhao, L., & Chen, Y. (2016). Preparation and swelling properties of a starch-g-poly(acrylic acid)/organo-mordenite hydrogel composite. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10(1), 147–161. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1546-y>
- Zhang, Y., Zhao, L., & Chen, Y. (2016). Swelling Properties and Environmental Responsiveness of Superabsorbent Composite Based on Starch-G-Poly Acrylic Acid/Organo-Zeolite.

Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 55(7), 662–679.

<https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1187051>

Zhou, C., Heath, D. E., Sharif, A. R. M., Rayatpisheh, S., Oh, B. H. L., Rong, X., Beuerman, R., & Chan-Park, M. B. (2013). High water content hydrogel with super high refractive index. *Macromolecular Bioscience*, 13(11), 1485–1491. <https://doi.org/10.1002/mabi.201300191>

11. ANEXOS

Anexo 1. Supuestos del ANOVA de los factores

Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

- **Prueba de independencia**

H_0 : No existe autocorrelación

H_{alterna} : Existe autocorrelación

Estadístico de prueba

Prueba de Durbin-Watson

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n (e_i)^2}$$

Regla de decisión

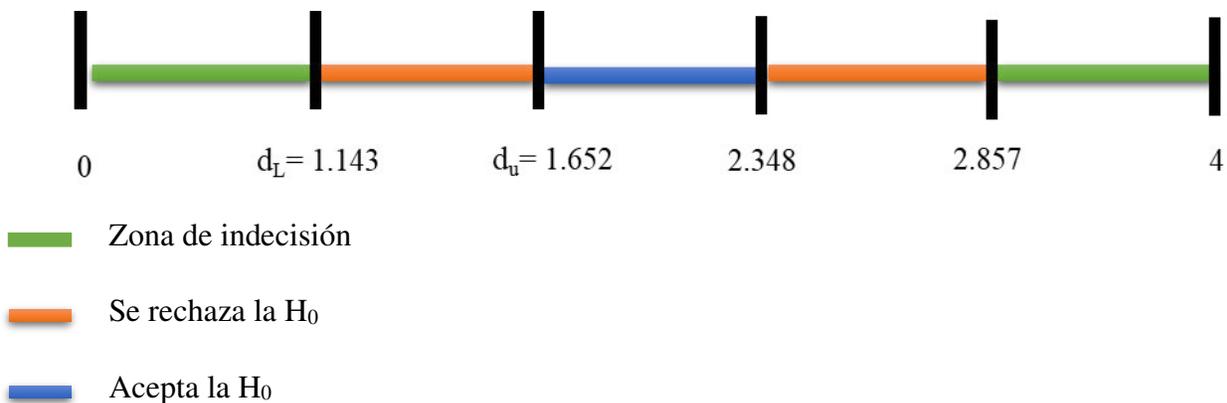


Tabla 20*Prueba de independencia del ANOVA de los factores*

Hidrogel	Concentración de MBA	Relación de polímeros	Y_i Hinchamiento (g solución/g hidrogel seco)	\hat{Y}_i	e_i	$e_i - e_{i-1}$	$(e_i - e_{i-1})^2$	e_i^2
4	-1.00	0.00	603.31	612.81	-9.50			90.25
7	-0.71	0.71	238.30	235.51	2.79	12.29	151.04	7.78
6	1.00	0.00	116.70	115.25	1.45	-1.34	1.80	2.10
1	0.00	-1.00	69.94	66.83	3.11	1.66	2.76	9.67
6	1.00	0.00	113.79	115.25	-1.46	-4.57	20.88	2.13
3	0.71	-0.71	46.74	47.48	-0.74	0.72	0.52	0.55
5	0.00	0.00	245.49	251.71	-6.22	-5.48	30.03	38.69
5	0.00	0.00	250.41	251.71	-1.30	4.92	24.21	1.69
8	0.71	0.71	83.09	83.87	-0.78	0.52	0.27	0.61
5	0.00	0.00	243.28	251.71	-8.43	-7.65	58.52	71.06
8	0.71	0.71	84.65	83.87	0.78	9.21	84.82	0.61
5	0.00	0.00	247.08	251.71	-4.63	-5.41	29.23	21.41
9	0.00	1.00	87.20	84.69	2.51	7.14	50.94	6.30
9	0.00	1.00	82.18	84.69	-2.51	-5.02	25.20	6.30
5	0.00	0.00	262.96	251.71	11.25	13.76	189.34	126.56
5	0.00	0.00	260.74	251.71	9.03	-2.22	4.93	81.54
3	0.71	-0.71	48.22	47.48	0.74	-8.29	68.72	0.55
4	-1.00	0.00	622.31	612.81	9.50	8.76	76.79	90.30
2	-0.71	-0.71	252.83	261.30	-8.47	-17.97	323.02	71.74
5	0.00	0.00	240.93	251.71	-10.78	-2.31	5.34	116.21
2	-0.71	-0.71	269.76	261.30	8.46	19.24	370.18	71.57
5	0.00	0.00	252.86	251.71	1.15	-7.31	53.44	1.32
5	0.00	0.00	255.81	251.71	4.10	2.95	8.70	16.81
5	0.00	0.00	257.52	251.71	5.81	1.71	2.92	33.76
7	-0.71	0.71	232.72	235.51	-2.79	-8.60	73.96	7.78
1	0.00	-1.00	63.72	66.83	-3.11	-0.32	0.10	9.67
SUMA							1657.66	886.98

Reemplazando los valores calculados en la ecuación de Durbin-Watson tenemos:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^{19} (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{19} (e_i)^2} = 1.87$$

El valor estadístico Durbin-Watson calculado (1.87) se encuentra entre 1.652 y 2.348. Por tanto, se acepta la hipótesis nula, los residuos son independientes sin autocorrelación apreciable.

- **Prueba de normalidad**

H_0 : Los residuos siguen una distribución normal

H_{alterna} : Los residuos no siguen una distribución normal

Prueba de Anderson Darling

$$AD_c = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln P(X_i) + \ln(1 - P(X_{n-i+1}))]$$

Regla de decisión

Para $\alpha = 0.05$ el valor de tablas es $AD_t = 0.751$

Si : $AD_c < AD_t$ no se rechaza la hipótesis nula

Tabla 21

Prueba de normalidad del ANOVA de los factores

i	X_i	$\frac{2i-1}{1}$	Z_i	Z_i INV	P (Zi)	P (Zi INV)	LN (P (Zi))	LN(1-P (Zi INV))	si
1	-10.78	1	-1.8096	2.3171	0.0352	0.9898	-3.3473	-4.5805	-0.3049
2	-9.50	3	-1.5947	1.8801	0.0554	0.9700	-2.8934	-3.5049	-0.7383
3	-8.47	5	-1.4218	0.8412	0.0775	0.7999	-2.5569	-1.6088	-0.8011
4	-8.43	7	-1.4151	0.7331	0.0785	0.7682	-2.5443	-1.4621	-1.0786
5	-6.22	9	-1.0440	0.7258	0.1482	0.7660	-1.9090	-1.4525	-1.1636
6	-4.627	11	-0.7766	0.5900	0.2187	0.7224	-1.5200	-1.2816	-1.1853
7	-3.11	13	-0.5219	0.5830	0.3009	0.7200	-1.2011	-1.2731	-1.2371
8	-2.79	15	-0.4682	0.5471	0.3198	0.7078	-1.1400	-1.2305	-1.3676

9	-2.51	17	-0.4212	0.2589	0.3368	0.6021	-1.0882	-0.9217	-1.3142
10	-1.46	19	-0.2449	0.2079	0.4033	0.5823	-0.9082	-0.8731	-1.3017
11	-1.30	21	-0.2180	0.1338	0.4137	0.5532	-0.8826	-0.8057	-1.3636
12	-0.78	23	-0.1307	0.0945	0.4480	0.5376	-0.8030	-0.7714	-1.3927
13	-0.74	25	-0.1240	0.0266	0.4507	0.5106	-0.7971	-0.7146	-1.4535
14	0.74	27	0.1245	-0.0297	0.5495	0.4882	-0.5987	-0.6697	-1.3172
15	0.78	29	0.1312	-0.0506	0.5522	0.4798	-0.5939	-0.6536	-1.3914
16	1.15	31	0.1933	-0.0846	0.5766	0.4663	-0.5505	-0.6279	-1.4051
17	1.45	33	0.2437	-0.1062	0.5963	0.4577	-0.5171	-0.6120	-1.4330
18	2.51	35	0.4216	-0.1428	0.6633	0.4432	-0.4105	-0.5856	-1.3408
19	2.79	37	0.4686	-0.1937	0.6803	0.4232	-0.3852	-0.5503	-1.3312
20	3.11	39	0.5223	-0.2477	0.6993	0.4022	-0.3577	-0.5145	-1.3082
21	4.1	41	0.6886	-0.6196	0.7544	0.2677	-0.2818	-0.3116	-0.9357
22	5.81	43	0.9756	-0.6866	0.8354	0.2462	-0.1799	-0.2826	-0.7649
23	8.46	45	1.4205	-1.1011	0.9223	0.1354	-0.0809	-0.1455	-0.3919
24	9.03	47	1.5162	-1.4905	0.9353	0.0681	-0.0669	-0.0705	-0.2484
25	9.503	49	1.5956	-2.0288	0.9447	0.0212	-0.0569	-0.0215	-0.1476
26	11.25	51	1.8889	-2.1571	0.9705	0.0155	-0.0299	-0.0156	-0.0893

$$AD_c = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln P(X_i) + \ln(1 - P(X_{n-i+1}))] = 0.807$$

Dado que el valor estadístico Anderson Darling calculado ($AD_c = 0.807$) es ligeramente superior al valor crítico ($AD_t = 0.751$) los residuos siguen una distribución normal marginalmente.

- **Prueba de homocedasticidad**

H_0 : Las varianzas de los residuos son iguales

H_{alterna} : Las varianzas de los residuos son distintas

Prueba Bartlett

$$T = \frac{(n - k) \ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3(k-1)} \right) \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n - k} \right)}$$

Donde s_p se define como:

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{n - k}$$

Regla de decisión

Si $T < X_{1-\alpha, k-1}^2$ se acepta la hipótesis nula. Donde $X_{1-\alpha, k-1}^2 = X_{1-0.05, 9-1}^2 = X_{0.95, 8}^2 = 15.5073$

Tabla 22

Prueba de homocedasticidad del ANOVA de los factores

Hidrogel	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	3.11	-8.47	-0.74	-9.50	-6.22	1.46	2.79	-0.78	2.51
	-3.11	8.46	0.74	9.50	-1.30	-1.46	-2.79	0.78	-2.51
					-8.43				
					-4.63				
Hinchamiento					11.25				
(g solución/g					9.03				
hidrogel seco)					-10.78				
					1.15				
					4.10				
					5.81				
n (número									
total de datos									
de todas las					26				
muestras)									
K					9				

n_i	2	2	2	2	10	2	2	2	2
s_i^2	19.34	143.31	1.10	180.55	56.56	4.23	15.57	1.22	12.60
$(n_i - 1)s_i^2$	19.34	143.31	1.10	180.55	509.05	4.23	15.57	1.22	12.60
$(n_i - 1)\ln(s_i^2)$	2.96	4.97	0.09	5.20	36.32	1.44	2.75	0.20	2.53
$\frac{1}{n_i - 1}$	1.00	1.00	1.00	1.00	0.11	1.00	1.00	1.00	1.00
s_p^2	52.18								

$$T = \frac{(n-k)\ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1)\ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3(k-1)}\right) \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n-k}\right)} = 8.07$$

Dado que el valor estadístico Tcalculado (8.07) es menor al valor critico $X_{0.95,8}^2 = 15.5073$ no se rechaza la hipotesis nula, es decir, se establece que las varianzas son iguales

Anexo 2. Supuestos del ANOVA del modelo

Nivel de significancia $\alpha = 0.05$

- **Prueba de independencia**

H_0 : No existe autocorrelación

H_{alterna} : Existe autocorrelación

Estadístico de prueba

Prueba de Durbin-Watson

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n (e_i)^2}$$

Regla de decisión

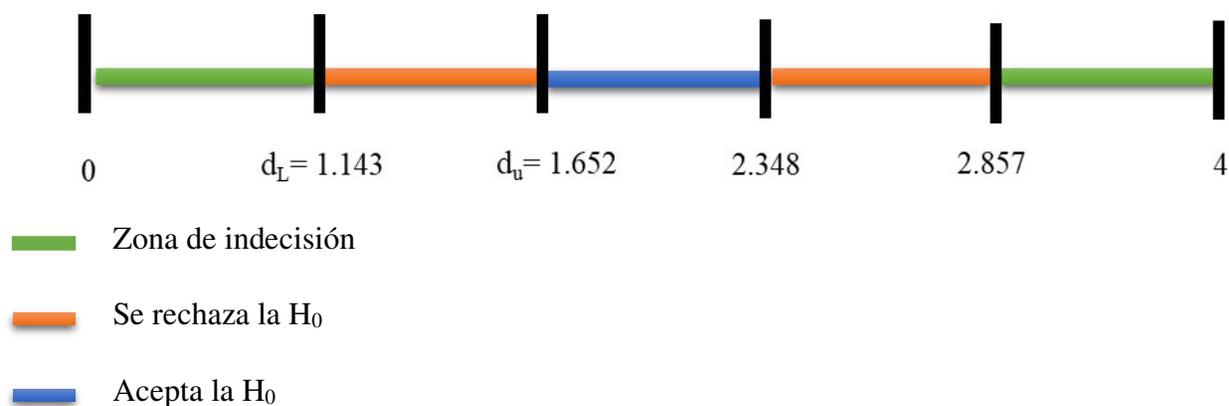


Tabla 23

Prueba de independencia del ANOVA del modelo

Hidrogel	Concentración de MBA	Relación de polímeros	Y_i Hinchamiento (g solución/g hidrogel seco)	\hat{Y}_1	e_i	$e_i - e_{i-1}$	$e_i - e_{i-1}$	e_i^2
4	-1.00	0.00	603.31	521.60	81.71			6676.52
7	-0.71	0.71	238.30	322.12	-83.82	-165.53	27400.63	7026.02
6	1.00	0.00	116.70	143.60	-26.90	56.92	3240.04	723.61
1	0.00	-1.00	69.94	44.30	25.64	52.54	2760.45	657.41
6	1.00	0.00	113.79	143.60	-29.81	-55.45	3074.70	888.64
3	0.71	-0.71	46.74	53.74	-7.00	22.81	520.23	49.02
5	0.00	0.00	245.49	251.70	-6.21	0.79	0.63	38.56
5	0.00	0.00	250.41	251.70	-1.29	4.92	24.21	1.66
8	0.71	0.71	83.09	53.74	29.35	30.64	938.73	861.34
5	0.00	0.00	243.28	251.70	-8.42	-37.77	1426.47	70.90
8	0.71	0.71	84.65	53.74	30.91	39.33	1546.74	955.34
5	0.00	0.00	247.08	251.70	-4.62	-35.53	1262.06	21.32
9	0.00	1.00	87.20	44.30	42.90	47.52	2257.85	1840.41
9	0.00	1.00	82.18	44.30	37.88	-5.02	25.20	1434.89
5	0.00	0.00	262.96	251.70	11.26	-26.62	708.62	126.79
5	0.00	0.00	260.74	251.70	9.04	-2.22	4.93	81.72

3	0.71	-0.71	48.22	53.74	-5.52	-14.56	212.03	30.49
4	-1.00	0.00	622.31	521.60	100.71	106.23	11285.69	10143.07
2	-0.71	-0.71	252.83	322.12	-69.29	-170.00	28901.41	4801.29
5	0.00	0.00	240.93	251.70	-10.77	58.52	3424.75	115.99
2	-0.71	-0.71	269.76	322.12	-52.36	-41.59	1729.84	2741.71
5	0.00	0.00	252.86	251.70	1.16	53.52	2864.53	1.35
5	0.00	0.00	255.81	251.70	4.11	2.95	8.70	16.89
5	0.00	0.00	257.52	251.70	5.82	1.71	2.92	33.87
7	-0.71	0.71	232.72	322.12	-89.40	-95.22	9067.11	7992.60
1	0.00	-1.00	63.72	44.30	19.42	108.82	11842.09	377.14
SUMA							114530.58	47708.55

Reemplazando los valores calculados en la ecuación de Durbin-Watson tenemos:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^{19} (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{19} (e_i)^2} = 2.40$$

El valor estadístico Durbin-Watson calculado (2.40) es ligeramente superior a 2.348. Por tanto, los residuos son marginalmente independientes sin autocorrelación apreciable.

- **Prueba de normalidad**

H_0 : Los residuos siguen una distribución normal

H_{alterna} : Los residuos no siguen una distribución normal

Prueba de Anderson Darling

$$AD_c = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln P(X_i) + \ln(1 - P(X_{n-i+1}))]$$

Regla de decisión

Para $\alpha = 0.05$ el valor de tablas es $AD_t = 0.751$

Si : $AD_c < AD_t$ no se rechaza la hipótesis nula

Tabla 24*Prueba de normalidad del ANOVA del modelo*

I	Xi	2i-1	Zi	Zi INV	P (Zi)	P (Zi INV)	LN (P (Zi))	LN(1-P (Zi INV))	Si
1	-89.40	1	-2.0505	2.3171	0.0202	0.9898	-3.9041	-4.5805	-0.3263
2	-83.82	3	-1.9228	1.8801	0.0273	0.9700	-3.6025	-3.5049	-0.8201
3	-69.29	5	-1.5901	0.8412	0.0559	0.7999	-2.8842	-1.6088	-0.8640
4	-52.36	7	-1.2026	0.7331	0.1146	0.7682	-2.1666	-1.4621	-0.9769
5	-29.81	9	-0.6864	0.7258	0.2462	0.7660	-1.4014	-1.4525	-0.9879
6	-26.90	11	-0.6197	0.5900	0.2677	0.7224	-1.3178	-1.2816	-1.0998
7	-10.77	13	-0.2505	0.5830	0.4011	0.7200	-0.9135	-1.2731	-1.0933
8	-8.42	15	-0.1967	0.5471	0.4220	0.7078	-0.8627	-1.2305	-1.2076
9	-7.00	17	-0.1642	0.2589	0.4348	0.6021	-0.8329	-0.9217	-1.1472
10	-6.21	19	-0.1461	0.2079	0.4419	0.5823	-0.8166	-0.8731	-1.2348
11	-5.52	21	-0.1304	0.1338	0.4481	0.5532	-0.8026	-0.8057	-1.2990
12	-4.62	23	-0.1096	0.0945	0.4563	0.5376	-0.7845	-0.7714	-1.3764
13	-1.29	25	-0.0335	0.0266	0.4866	0.5106	-0.7202	-0.7146	-1.3797
14	1.16	27	0.0226	- 0.0297	0.5090	0.4882	-0.6753	-0.6697	-1.3967
15	4.11	29	0.0901	- 0.0506	0.5359	0.4798	-0.6238	-0.6536	-1.4248
16	5.82	31	0.1293	- 0.0846	0.5514	0.4663	-0.5952	-0.6279	-1.4584
17	9.04	33	0.2030	- 0.1062	0.5804	0.4577	-0.5440	-0.6120	-1.4672
18	11.26	35	0.2538	- 0.1428	0.6002	0.4432	-0.5105	-0.5856	-1.4755
19	19.42	37	0.4406	- 0.1937	0.6702	0.4232	-0.4001	-0.5503	-1.3525
20	25.64	39	0.5830	- 0.2477	0.7200	0.4022	-0.3284	-0.5145	-1.2644
21	29.35	41	0.6679	- 0.6196	0.7479	0.2677	-0.2905	-0.3116	-0.9495
22	30.91	43	0.7036	- 0.6866	0.7592	0.2462	-0.2755	-0.2826	-0.9231
23	37.88	45	0.8632	- 1.1011	0.8060	0.1354	-0.2157	-0.1455	-0.6252
24	42.90	47	0.9781	- 1.4905	0.8360	0.0681	-0.1791	-0.0705	-0.4512
25	81.71	49	1.8665	- 2.0288	0.9690	0.0212	-0.0315	-0.0215	-0.0998
26	100.71	51	2.3015	- 2.1571	0.9893	0.0155	-0.0107	-0.0156	-0.0517

$$AD_c = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln P(X_i) + \ln(1 - P(X_{n-i+1}))] = 0.75$$

Dado que el valor estadístico Anderson Darling calculado ($AD_c = 0.75$) es menor al valor crítico ($AD_t = 0.751$) no se rechaza la hipótesis nula, es decir, los residuos del modelo siguen una distribución normal.

- **Prueba de homocedasticidad**

H_0 : Las varianzas de los residuos son iguales

H_{alterna} : Las varianzas de los residuos son distintas

Prueba Bartlett

$$T = \frac{(n-k) \ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3(k-1)} \right) \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n-k} \right)}$$

Donde s_p se define como:

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{n - k}$$

Regla de decisión

Si $T < X_{1-\alpha, k-1}^2$ se acepta la hipótesis nula. Donde $X_{1-\alpha, k-1}^2 = X_{1-0.05, 9-1}^2 =$

$$X_{0.95, 8}^2 = 15.5073$$

Tabla 25*Prueba de homocedasticidad del ANOVA del modelo*

Hidrogel	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	25.64	-69.29	-7.00	81.71	-6.21	-26.90	-83.82	29.35	42.90
	19.42	-52.36	-5.52	100.71	-1.29	-29.81	-89.40	30.91	37.88
					-8.42				
					-4.62				
Hinchamiento (g solución/g hidrogel seco)					11.26				
					9.04				
					-10.77				
					1.16				
					4.11				
					5.82				
n (número total de datos de todas las muestras)					26				
K					9				
n_i	2	2	2	2	10	2	2	2	2
s_i^2	19.34	143.31	1.10	180.55	56.56	4.23	15.57	1.22	12.60
$(n_i - 1)s_i^2$	19.34	143.31	1.10	180.55	509.05	4.23	15.57	1.22	12.60
$(n_i - 1)\ln(s_i^2)$	2.96	4.97	0.09	5.20	36.32	1.44	2.75	0.20	2.53
$\frac{1}{n_i - 1}$	1.00	1.00	1.00	1.00	0.11	1.00	1.00	1.00	1.00
s_p^2					52.18				

$$T = \frac{(n-k)\ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1)\ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3(k-1)}\right) \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n-k}\right)} = 8.07$$

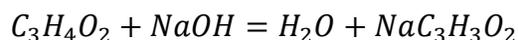
Dado que el valor estadístico Tcalculado (8.07) es menor al valor critico $X_{0.95,8}^2 = 15.5073$ no se rechaza la hipótesis nula, es decir, se establece que las varianzas son iguales

Anexo 3. Ejemplo de cálculo para la neutralización al 80%

En la síntesis de los hidrogeles se empleó ácido acrílico (AA) parcialmente neutralizado con hidróxido de sodio (NaOH). A continuación, se presenta los cálculos para determinar la cantidad de hidróxido de sodio requerido en la síntesis de los hidrogeles H-1, H-2 y H-3.

Primeramente, se calculó las moles de AA presentes en la cantidad de ácido acrílico requerido en las síntesis mencionadas.

$$n_{AA} = \frac{24 \text{ g}}{72.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.3331 \text{ mol}$$



$$n_{AA} = n_{NaOH}$$

$$n_{NaOH} = 0.3331 \text{ mol} \times 0.8 = 0.2664 \text{ mol}$$

$$m_{NaOH} = 0.2664 \text{ mol} \times \frac{39.997 \text{ g}}{\text{mol}} = 10.66 \text{ g}$$

$$m_{\text{solución de NaOH}} = 10.66 \text{ g NaOH} \times \frac{1 \text{ g solución de NaOH}}{0.2 \text{ g NaOH}} = 53.28 \text{ g}$$