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 superabsorbentes a base de celulosa, alcohol polivinilico (PVA) y ácido acrílico (AA) con potencial aplicación para la agricultura

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniera Químico

AUTOR

Carmen Luz ROJAS SUÁREZ

ASESORES

Dra. María Verónica CARRANZA OROPEZA

Dr. Diego David PINZÓN MORENO (Coasesor)

Lima, Perú

2022



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

Rojas, C. (2022). *Síntesis y caracterización de hidrogeles superabsorbentes a base de celulosa, alcohol polivinilico (PVA) y ácido acrílico (AA) con potencial aplicación para 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	Carmen Luz Rojas Suárez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	45972220
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 Pinzón 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	Jorge Eduardo Loayza Pérez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08714366
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	Esta Tesis fue financiado 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.

Grupo de investigación	Nuevos materiales y Biotecnología
Agencia de financiación	Fondecyt /Banco Mundial
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.0621065 Longitud: -77.0365256
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

"Año del Fortalecimiento de la Soberanía Nacional"

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 ***Mg.*** **Jorge Eduardo Loayza Pérez**, el **Mg. Eder Clidio Vicuña Galindo** (Miembro Revisor) y la **Dra. María Verónica Carranza Oropeza** (Asesora), habiendo presentado para el efecto la Tesis titulada:" **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES SUPERABSORBENTES A BASE DE CELULOSA, ALCOHOL POLIVINILICO (PVA) Y ÁCIDO ACRÍLICO (AA) CON POTENCIAL APLICACIÓN PARA LA AGRICULTURA"**, después de sustentar de manera presencial y **habiendo aprobado la Tesis** elaborada por la Bachiller en Ingeniería Química**: CARMEN LUZ ROJAS SUÁREZ,** para optar el Título Profesional de **INGENIERO QUÍMICO,** el Jurado Evaluador acuerda calificarlo con la **NOTA** de:

Dieciocho 18

(LETRAS) (NÚMEROS)

Lima, 18 de noviembre del 2022

Mg. **Jorge Eduardo Loayza Pérez**
Presidente de Jurado Evaluador

Mg. Eder Clidio Vicuña Galindo
Docente Revisor

Dra. María Verónica Carranza Oropeza
Asesora de Tesis

Dr. Raymundo Erazo Erazo
Director de la EPIQ.(e)

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS • ESCUELA ACADÉMICA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA • Facultad de Química e Ingeniería Química

RAPI/ mss

INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

1. Facultad: **Química e Ingeniería Química**
2. Escuela Profesional: **Ingeniería Química**
3. Autoridad académica que emite el informe de originalidad: **Director (e) de la Escuela Profesional de Ingeniería Química**
4. Apellidos y Nombres de la autoridad académica: **Dr. Raymundo Erazo Erazo**
5. Operador del programa informático de similitudes: **María Verónica Carranza Oropeza**
6. Documento evaluado: **Tesis para optar el Titulo Profesional de Ingeniero Químico.**
7. Autores del documento: **Carmen Luz Rojas Suárez**
8. Fecha de recepción del documento: **07 Noviembre del 2022**
9. Fecha de aplicación del programa informático de similitudes: **07 noviembre del 2022**
10. Software utilizado: **Turnitin**
11. Configuración del programa detector de similitudes
    - Excluye textos entrecomillados
    - Excluye bibliografía
    - Excluye cadenas menores a 40 palabras
    - Otros criterios(especificar)
12. Porcentaje de similitudes según programa detector de similitudes: 1 **%**
13. Fuentes originales de las similitudes encontradas: **FUENTES DE INTERNET, PUBLICACIONES.**
14. Observaciones
15. Calificación de originalidad
    - *Documento cumple criterios de originalidad, sin observaciones*
16. Fecha del informe: **08 de noviemnre del 2022**

UNMSM
Firmado digitalmente por ERAZO ERAZO Raymundo FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 11.11.2022 15:39:40 -05:00

Dr. Raymundo Erazo Erazo
Director (e) EPIQ

DEDICATORIA

Dedico a mis padres, que fueron mi motor de vida por su amor incondicional y la comprensión que me han brindado durante el camino que elegí.

A mis hermanos, que estuvieron presente en todo momento, dándome su apoyo y su amor inquebrantable en cada momento de mi preparación.

A las personas que me ofrecieron su cariño sincero y confiaron en mí, brindándome su apoyo incondicional y comprensión.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, agradezco a Dios por darme la fortaleza en aquellos momentos de dificultad y colocar en mi camino a personas maravillosas que me brindaron su apoyo incondicional en cada momento, impulsándome para hacer las cosas con dedicación.

Agradezco de manera especial a mi asesora la Dra. María Verónica Carranza Oropeza y a mi co-asesor Diego David Pinzón Moreno, por brindarme sus conocimientos adquiridos, la dedicación y sus palabras sabías de aliento; que permitieron construir y culminar el trabajo de investigación.

De la misma manera a los profesores del Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales (CITBM), que me abrieron sus puertas para realizar los experimentos y a mis compañeros de laboratorio, que estuvieron brindándome su ayuda y el tiempo necesario para culminar las pruebas experimentales.

Además, a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) por permitirme el ingreso a sus aulas de investigación, en aquellos días difíciles que se atravesaba en pandemia, me siento agradecida por pertenecer a esta casa de estudios donde quedan las enseñanzas de maravillosos docentes que aportan y forman para la vida.

Finalmente, me gustaría agradecer a las instituciones de Concytec, Prociencia y al Banco Mundial, por la contribución e impulso hacia investigaciones en el área de Ingeniería, y darme la oportunidad de participar en el proyecto de investigación.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA 2

AGRADECIMIENTOS 3

ABREVIATURAS 10

RESUMEN 11

ABSTRACT 12

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 13

1.1 Situación problemática 15

1.2 Justificación de la investigación 17

1.3 Objetivos 19

1.3.1 Objetivos generales 19

1.3.2 Objetivos Específicos 19

1.4 Hipótesis 20

1.4.1 Hipótesis General 20

1.4.2 Hipótesis Específicas 20

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO 21

2.1 Antecedentes 21

2.2 Estado del Arte 24

2.3 Bases Teóricas 26

2.3.1 Generalidades 26

2.3.2 Clasificación de los hidrogeles 26

2.3.3 Componentes en la síntesis de un hidrogel 32

2.3.4 Características de un hidrogel 34

2.3.5 Métodos de preparación para la síntesis de hidrogeles ____ 37

2.3.6 Características de los hidrogeles superabsorbentes ____ 39

2.3.7 Técnicas de caracterizaciones para hidrogeles ____ 41

2.3.8 Comportamiento de hinchamiento o deshinchamiento de un hidrogel ____ 43

2.3.9 Importancia de los hidrogeles en la agricultura ____ 46

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL ____ 50

3.1 Descripción del reactor de tanque agitado ____ 50

3.2 Obtención del hidrogel ____ 51

3.2.1 Materiales ____ 51

3.2.2 Síntesis del hidrogel ____ 52

3.2.3 Diseño experimental ____ 53

3.3 Caracterización del Hidrogel ____ 55

3.3.1 Hinchamiento en agua destilada ____ 55

3.3.2 Hinchamiento en soluciones salinas ____ 55

3.3.3 Hinchamiento en medio ácido (pH=5) y medio básico (pH=9) ____ 56

3.3.4 Deshinchamiento a 40°C ____ 56

3.3.5 Caracterización por Espectrometría Infrarroja (FTIR) ____ 56

3.3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ____ 57

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS ____ 59

4.1 Síntesis del hidrogel ____ 59

4. 2 Evaluación del Hinchamiento/Deshinchamiento en diferentes medios ____ 67

4.2.1 Hinchamiento en agua destilada ____ 67

4.2.2 Hinchamiento en soluciones salinas ____ 75

4.2.3 Hinchamiento en medio ácido y medio básico ____ 82

4.2.4 Deshinchamiento a una temperatura de 40°C ____ 86

4.2.5 Análisis estadístico ____ 90

4.2.6 Análisis de caracterización por FTIR ____ 102

4.2.7 Análisis de caracterización por SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ____ 103

CONCLUSIONES _____ **106**

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ **108**

ANEXOS: _____ **116**

ANEXO 1: TABLAS EXPERIMENTALES _____ **116**

ANEXO 2: CÁLCULO DE LA NEUTRALIZACIÓN _____ **128**

ANEXO 3: MECANISMO DE LA DIFUSIÓN CINÉTICA _____ **129**

ANEXO 4: IMÁGENES DE LOS HIDROGELES EN ENSAYOS CON SEMILLAS DE QUINUA _____ **132**

Índice de Figuras

Figura 1 Enumeración de los átomos de carbono para una molécula de celulosa 27

Figura 2 Estructura esquemática del Alcohol Polivinílico 29

Figura 3 Estructura química del ácido propenoico 29

Figura 4 Representación de un hidrogel mediante entrecruzamiento físico 30

Figura 5 Representación de un hidrogel mediante entrecruzamiento químico 31

Figura 6 Estructura química del agente entrecruzante N´N- Metilenbisacrilamida 32

Figura 7 Reacomodamiento de cargas en un hidrogel 34

Figura 8 Cambios de hinchamiento en un hidrogel ante estímulos físicos y químicos 35

Figura 9 Representación de la polimerización por dispersión inversa 37

Figura 10 Representación de la liberación de sus componentes y absorción de agua en un hidrogel superabsorbente a base de celulosa 39

Figura 11 Mecanismo cinético de absorción en un proceso de hinchamiento 43

Figura 12 Representación de tendencia de un hidrogel ante un proceso de deshinchamiento 44

Figura 13 Cambio del tamaño de partícula de un hidrogel en un proceso de hinchamiento o deshinchamiento 44

Figura 14 Principales contribuyentes del balance de agua entre un sistema de planta y suelo 45

Figura 15 Interacción entre las raíces y los grupos hidrofílicos de un hidrogel con el suelo 46

Figura 16 Representación de comportamiento de una planta al aplicar hidrogel 47

Figura 17 Montaje de los reactores de tipo STR en el laboratorio de Ciencias Físicas-U.N.M.S.M 49

Figura 18 Flujograma para la obtención de un hidrogel 55

Figura 19 Disociación del KPS llevado a un T=50°C 57

Figura 20 Formación de radicales libres de celulosa ante la incorporación del KPS 57

Figura 21 Incorporación del CAN con los radicales formados de celulosa reaccionar con los radicales libres de celulosa 58

Figura 22 Incorporación del sulfito de sodio y el ácido acrilico neutralizado para reaccionar con los radicales libres de celulosa 59

Figura 23 Incorporación del PVA a la cadena polimerica de celulosa y ácido acrilico 59

Figura 24 Representación de la formación de las redes tridimensionales del hidrogel con la incorporación del agente entrecruzante 60

Figura 25 Etapa final de sintesis del hidrogel en el reactor STR 60

Figura 26 Hidrogel obtenido luego del proceso de secado en una estufa 61

Figura 27 Muestras de hidrogeles a base de celulosa, PVA y ácido acrílico preparados para el proceso de molienda 62

Figura 28 Comparación de los tamaños de particula de los hidrogeles 63

Figura 29 Muestras de volumenes de hidrogeles hinchados en agua destilada 65

Figura 30 Hinchamiento de hidrogeles en 4 diferentes soluciones salinas de $NaCl_{(ac)}$, $KCl_{(ac)}$, $CaCl_{2(ac)}$ y $MgCl_{2(ac)}$ 72

Figura 31 Cambio de coloración de la solución salina para cada muestra de hidrogel 73

Figura 32 Inmersión de hidrogeles para el hinchamiento en soluciones de medio ácido (pH=5) y medio básico (pH=9) 78

Figura 33 Comparación de volumen del hidrogel sometido a solución ácida y básica 79

Figura 34 Hidrogeles colocados en estufa a una temperatura de 40°C 84

Figura 35 Pesado de hidrogeles deshinchados al calor de la estufa 82

Figura 36 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de hidrogeles a base de celulosa, PVA y AA 94

Figura 37 Ensayo de germinación con la formulación de M-1 123

Figura 38 Ensayo de germinación con la formulación M-4 123

Figura 39 Ensayo de germinación de la formulación M-7 124

Figura 40 Germinación de las semillas de quinua sumergidas en hidrogel con tierra Jayllihuaya 125

Índice de Tablas

Tabla 1 Componentes más empleados en la síntesis de hidrogeles 32

Tabla 2 Proporciones de las cantidades de los componentes a emplear en la sintesis del hidrogel 51

Tabla 3 Proporciones de reactivos que se incorporan en la síntesis del hidrogel 52

Tabla 4 Parámetros que condicionan el proceso de síntesis del hidrogel 52

Tabla 5 Comparación de los modelos de Difusión cinética 67

Tabla 6 Datos de variación de peso en las muestras de hidrogeles por un periodo de 60 días 68

Tabla 7 Resultados de resumen de ANOVA 92

Tabla 8 Resultados de valores de correlación y desviación estándar 93

Tabla 9 Análisis de datos con Prueba de Durbin-Watson 98

Tabla 10 Resultado de muestra de hidrogel con mayor deseabilidad en hinchamiento 101

Tabla 11 Datos experimentales de hinchamiento en agua destilada- Primera evaluación 117

Tabla 12 Datos experimentales de hinchamiento en agua destilada-Segunda Evaluación 118

Tabla 13 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-1 119

Tabla 14 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M-1 120

Tabla 15 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-5 121

Tabla 16 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M-5 122

Tabla 17 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-7 123

Tabla 18 Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M -7 124

Tabla 19 Datos experimentales de hinchamiento en medio ácido/ básico-Primera Evaluación 125

Tabla 20 Datos experimentales de hinchamiento en medio ácido/ básico-Segunda Evaluación 126

Tabla 21 Datos experimentales de Deshinchamiento evaluado a una T=40°C 127

Tabla 22 Información de la ficha técnica de los reactivos empleados para neutralización 129

Índice de gráficas

Gráfica 1 Curvas de Hinchamiento en agua destilada 62

Gráfica 2 Variación de peso del hidrogel durante un periodo de 60 días de Hinchamiento 68

Gráfica 3 Curvas de Hinchamiento de M-1 en soluciones salinas 71

Gráfica 4 Curvas de Hinchamiento de M-5 en soluciones salinas 72

Gráfica 5 Curvas de Hinchamiento de M-7 en soluciones salinas 73

Gráfica 6 Curvas de Hinchamiento en medio ácido y medio básico 78

Gráfica 7 Curvas de deshinchamiento sometido a T=40°C 83

Gráfica 8 Efectos de las variables según el Diagrama de Pareto 91

Gráfica 9 Gráficas de residuos que ajustan el modelo de regresión 94

Gráfica 10 Gráfica de probabilidad con el ajuste de Anderson-Darling 95

Gráfica 11 Representación gráfica de la Prueba de Bartlett 97

Gráfica 12 Diseño en malla 3D generando superficie de Hinchamiento 99

Gráfica 13 Regiones de Hinchamiento en relación a las variables de la síntesis 100

Gráfica 14 Espectros IR de Celulosa en comparación con hidrogeles sintetizados de M-1, M-5 y M-7 113

ABREVIATURAS

CEL	Celulosa
PVA	Alcohol polivinílico
AA	Ácido Acrílico
MBA	N´N Metilenbisacrilamida
CAN	Nitrato de amonio cérico
KPS	Persulfato de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
CHAD	Capacidad de hinchamiento en agua destilada
CDT	Capacidad de deshinchamiento por temperatura
STR	Reactor de tanque agitado continuo
pH	Potencial de hidrógeno
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (Infrarrojo de transformada de Fourier)
ATR	Reflectancia total atenuada
SEM	Scanning electron Microscopy (Microscopio electrónico de barrido)
FAO	Organización de las Naciones unidas para la alimentación y la agricultura
MINAGRI	Ministerio de agricultura y riego
ANA	Autoridad Nacional del agua
UNOPS	Oficina de las Naciones Unidas de Servicios para Proyectos
IICA	Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se sintetizó y caracterizó una gama de hidrogeles superabsorbentes preparados a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico para verificar su potencial uso en la agricultura. El sistema utilizado para la preparación fue un reactor de tanque con agitación continua bajo condiciones de atmósfera inerte a una temperatura de 50°C con un tiempo de reacción de 4 horas y agitación constante de 600 rpm. Para estudiar la mejor formulación para preparar el hidrogel, se propuso un diseño de experimento (DOE) con dos factores relación entre CEL/PVA y concentraciones de agente entrecruzante N´N Metilenbisacrilamida (MBA), con tres niveles para cada variable. Los hidrogeles obtenidos fueron evaluados en su capacidad de hinchamiento/deshinchamiento en agua destilada, soluciones salinas, diferentes pH y temperaturas. Los resultados de hinchamiento en agua destilada mostraron valores entre 211.74 g/g y 575.89 g/g; mientras tanto; en soluciones salinas, se observó un efecto respecto a la carga iónica generando mayor capacidad de hinchamiento para soluciones con iones en el siguiente orden $Ca^{+2} < Mg^{+2} < K^{+} < Na^{+}$; además, en un medio ácido/básico el hidrogel responde favorablemente alcanzando hinchamientos similares a un medio neutro. Por otro lado, para determinar el comportamiento de deshidratación o liberación de la cantidad de agua absorbida, se sometió el hidrogel hinchado a una temperatura de 40°C apreciándose la reducción de volumen en forma decreciente entre un periodo de 3 a 4 días. Finalmente los resultados obtenidos mostraron, que los hidrogeles preparados con una menor relación CEL/PVA y menor concentración de agente reticulante, posibilitan absorber grandes volúmenes de agua, esto lo caracteriza como hidrogeles superabsorbentes; siendo estables en soluciones salinas, pH y soportan condiciones de temperatura a 40°C; por lo tanto, poseen un gran potencial para ser aplicadas a la agricultura, además, de estar conformados por componentes que promueven la química verde por ser biodegradables y ecológicos.

ABSTRACT

In the present research work, a range of super absorbent hydrogels prepared from cellulose, polyvinyl alcohol and acrylic acid were synthesized and characterized, to verify their potential use in agriculture. The system used for the preparation was a tank reactor with continuous stirring under inert atmosphere conditions at a temperature of 50 °C with a reaction time of four hours and constant stirring of 600 rpm. To study the best formulation to prepare the hydrogel, a design of experiment (DOE) was proposed with two factors ratios between CEL/PVA and N'N methylene bisacrylamide (MBA) crosslinking agent concentrations, with three levels for each variable. The hydrogels obtained were evaluated for their swelling/deswelling capacity in distilled water, saline solutions and different pH and temperatures. The swelling results in distilled water showed values between 211.74 g/g and 575.89 g/g; meanwhile, in saline solutions, an effect of ionic charge was observed generating higher swelling capacity for solutions with ions in the following order: $Ca^{+2} < Mg^{+2} < K^{+} < Na^{+}$; furthermore, in an acid/base medium the hydrogel responds favorably reaching swellings similar to a neutral medium. On the other hand, to determine behavior of dehydration or release of the amount of water absorbed, the swollen hydrogel was subjected to a temperature of 40 °C, appreciating the reduction of volume in a decreasing way between periods of 3 to 4 days. Finally, the results obtained showed that hydrogels prepared with a lower CEL/PVA ratio and lower concentration of crosslinking agent make it possible to absorb large volumes of water, which characterizes them as super absorbent hydrogels; they are stable in saline solutions, pH and withstand temperature conditions at 40 °C; therefore, they have a great potential to be applied to agriculture, in addition to being made up of components that promote green chemistry because they are biodegradable and environmentally friendly.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La escasez de agua es uno de los mayores problemas que la sociedad actual enfrenta y que será motivo de atención para los próximos años. La alta demanda de recursos de primera necesidad para la humanidad ha impulsado a la búsqueda de soluciones para manejar y sobrellevar este problema (S. Li & Chen, 2020). En el Perú, la preocupación ante la escasez de agua ya representa un desafío por causa de la escasez natural, uso indebido de los recursos hídricos, ineficiencia en las prácticas agrícolas, crecimiento de la población u otras cuestiones asociadas; ocasionando la escasez de agua y un inconveniente hacia el desarrollo sostenible (UNOPS,2021).

Teniendo en cuenta el impacto que podría surgir los próximos años afectando el futuro de la sociedad, se han encaminado y desarrollado una serie de tendencias para el sector agrario, que analizan la realidad del entorno, considerando para ello un aspecto significativo en la innovación agraria, mediante el aporte de la innovación tecnológica por medio de la creación de materiales que posibiliten un mejor manejo y gestión de los recursos naturales (Ministerio de desarrollo agrario y riego,2020).

Los hidrogeles son materiales poliméricos llamados también hidroretenedores o polímeros absorbentes que están conformadas por redes entrecruzadas cumpliendo como principal función el almacenamiento y retención de las moléculas de agua en sus cavidades (Ahmed, 2015). El empleo de estos materiales en la agricultura favorece en el control del agua para los cultivos, presentando una lenta filtración y evaporación en el suelo, por lo tanto, su aplicación brinda una mejor disponibilidad del recurso hídrico logrando así una absorción constante de agua y nutrientes por parte de la planta.

Asimismo, los recursos naturales tales como celulosa, almidón, quitina, entre otros, están siendo usados como alternativas sustentables para el desarrollo de polímeros

superabsorbentes con el fin de contribuir a la solución de estos problemas hídricos (Mondal & Haque, 2019). La integración de estas materias primas naturales para la creación de materiales concede mayor capacidad de captación y liberación de agua resultando adecuados para ser incorporados en la agricultura, además de poseer un carácter biodegradable con el medio.

En el presente trabajo de tesis, se desarrolla el estudio relacionado con la síntesis y caracterización de hidrogeles superabsorbentes a base de celulosa microcristalina, alcohol polivinílico y ácido acrílico, buscando la incorporación de componentes naturales que brinden a los materiales resultantes un carácter de ecoamigable; además de ofrecer un producto alternativo que contribuya con el desarrollo sostenible, dirigido de manera concientizada hacia la química verde aplicada para la agricultura.

1.1 Situación problemática

Según estimaciones del Banco Mundial (2021), para el año 2050 el planeta superará los 10,000 millones de habitantes, lo cual implica que exista la necesidad por cubrir la demanda de alimentos, en este sentido, la producción agrícola se intensificará hasta un 70 % para mantener y satisfacer las necesidades básicas del suministro alimentario de la población. Estos hechos conllevan a realizar ajustes de mejora en gestión con respecto al consumo de agua, para lograr mayor eficiencia y productividad en la agricultura.

Por otra parte, nuestro planeta cuenta con un 70% de superficie terrestre ocupada por agua, donde el 97% está en los océanos y mares, 2% se encuentra congelada y 1% es agua dulce. De este 1%, corresponde más de las dos terceras partes van destinadas para la agricultura; siendo el sector económico con mayor consumo de agua, por eso el riego debe ser controlado para garantizar la utilización apropiada del recurso hídrico ya que surgirá un incremento de la producción de alimentos (IICA,2017).

Con base al análisis realizado por la FAO que menciona con respecto a nuestro país, el Perú a corto plazo será uno de los países que sufrirá el mayor estrés hídrico que afectará a los sectores sociales más vulnerables, ya que sus ingresos dependen de sus actividades en la agricultura (Minagri,2016). Por otro lado, los recursos agrícolas al presentar ineficiencia en la captación de agua de riego cuyo exceso queda atrapado en el suelo, genera la infiltración hacia mayores profundidades causando que las raíces pierdan la capacidad de absorción u ocurra un escurrimiento superficial evitando una adecuada asimilación de nutrientes en la planta.

La búsqueda por encontrar una solución ante una situación de escasez de agua que tiene como propósito optimizar el riego de la agricultura, está siendo realizada por países asiáticos como es el caso de la Compañía japonesa llamada Imec Film Farming que desarrolló una tecnología agro-sostenible con la aplicación de películas de hidrogeles compuesto de polímeros

hidroabsorbentes a base de poliacrilamida el cual contiene un monómero al 94% que tiene la capacidad de absorber el agua hasta 150 veces su propio volumen, adicionalmente su producto mejora la aireación del suelo, mantiene la temperatura fomentando un mejor desarrollo del cultivo, es biodegradable y tiene una vida útil de varios años (Erandy Rizo, 2019).

La presencia de la agricultura y el consumo de sus productos no está distribuida de manera igualitaria en todas las regiones del país, así la costa peruana presenta zonas con mayor consumo de agua y paradójicamente presenta escasas temporalidades de lluvia. La costa peruana presenta sectores de cultivos con alto consumo de agua como es el caso del arroz, pastos y la caña de azúcar, además, de presentar la mayor densidad urbana del país y consecuentemente el mayor consumo de agua del país. Esta situación traerá como consecuencia deficiencia hídrica y disminución en la calidad de agua, que puede invalidar la producción agraria; en este sentido, se debe repensar el modo de consumo del recurso hídrico (ANA, 2017).

En la generación de cultivos es fundamental que el suelo mantenga la humedad apropiada permanentemente, de modo que las plantas permanezcan hidratadas impidiendo su estrés hídrico. Esto garantiza su buen desarrollo en lo que respecta para la germinación y el crecimiento de cultivos. Para este fin, la utilización de hidrogeles ecoamigables que pueden tener una vida útil bajo tierra por unos 7 hasta 10 años, con absorber el agua de lluvia, pozos o canales, llegando a liberar agua por periodos hasta de 60 días; además, según las condiciones del medio, se puede permitir ahorrar de hasta un 50% de agua de riego de cultivo evidenciando como una gran alternativa (Procuraduría Agraria, 2013).

En el presente trabajo se evaluará el comportamiento de un hidrogel sintetizado a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico con potencial aplicación a la agricultura; cuyo propósito es contribuir con la sostenibilidad, encaminando la propuesta hacia la química verde que busca involucrar polímeros ecoamigables.

Teniendo en cuenta la problemática descrita se llega a la formulación a una pregunta que sería la cuestión para la investigación:

¿De qué manera se logra optimizar la formulación entre celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico, en relación con la concentración de agente entrecruzante para mejorar la capacidad de hinchamiento y absorción de agua o soluciones acuosas para verificar su potencial aplicación en la agricultura?

1.2 Justificación de la investigación

El presente trabajo de investigación busca desarrollar un hidrogel superabsorbente a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico, con el fin de obtener un polímero que brinde propiedades con potencial aplicación para la agricultura. Recientes estudios han incentivado y demostrado que los hidrogeles son una excelente alternativa para ser aplicados en diversos campos; además, con el avance de la ciencia se ha garantizado que el empleo de polímeros naturales, especialmente de los polisacáridos, pueden brindar diversas propiedades a los hidrogeles, entre ellas se destacan la capacidad de no ser tóxicos, exista compatibilidad y biodegradabilidad. Es por ello, que surge el gran interés en aprovechar estas peculiaridades de los polímeros naturales para la síntesis de esta clase de materiales.

Sin embargo, en la actualidad aún existen muchas interrogantes asociadas a la incorporación de estos polisacáridos para la síntesis de los hidrogeles. La celulosa es la biomasa más abundante en la naturaleza, esta posee las características idóneas para realizar la síntesis de hidrogeles por medio de la incorporación con componentes que refuerzan sus propiedades como es el caso del alcohol polivinílico y ácido acrílico. La estructura química de estos componentes produce fuertes interacciones intermoleculares en la conformación de la red del polímero, proporcionando mayor resistencia entre las uniones de sus redes lo cual resulta en

una mejor afinidad con las moléculas de agua posibilitando así un óptimo almacenamiento entre sus cavidades internas.

La implementación de hidrogeles a base de polímeros naturales y sintéticos concede el desarrollo de un material superabsorbente y biodegradable, brindando una formulación prometedora para ser aplicados en la agricultura, llevando así una mayor capacidad de retención de agua en el suelo y mejorando la absorción de nutrientes en la planta. Por ello, el desarrollo de un hidrogel superabsorbente puede contrarrestar significativamente el problema de la pérdida de agua en el riego agrícola, definido como estrés hídrico que trae como consecuencia la disminución en el rendimiento agrícola, menor disponibilidad de tierras y recursos. En este contexto, se desea lograr una solución innovadora para el mejor aprovechamiento de los recursos, considerando la existencia de programas de desarrollo conocidos como proyecto piloto para la investigación e innovación sobre la aplicación de hidrogeles que son capaces de absorber hasta 200 veces su peso en agua.

Algunas ventajas de los hidrogeles es aumentar el rendimiento de los frutos en los cultivos porque tienen la propiedad de solubilizar los fertilizantes, de manera que los hace asimilables para las plantas, y son recomendados para diversos tipos de cultivos (cereales, arroz, horticultura entre otros). Se estima que esta tecnología sea capaz de mejorar la producción agrícola, aliviando la demanda de alimentos que tiene un constante aumento, así mismo, siendo el Perú un país con un alto potencial agrario a ser explotado, los hidrogeles podrían ser de gran utilidad para alcanzar mejores indicadores en el sector.

En este sentido, la síntesis de un hidrogel a base de celulosa como un material polimérico ecoamigable, además de poseer características superabsorbentes, el cual pueda ser aplicado en agricultura, contribuirá a la mejor gestión del uso del recurso hídrico en las actividades agrarias.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

- Sintetizar y caracterizar hidrogeles superabsorbentes preparados a base de celulosa (CEL), alcohol polivinílico (PVA) y ácido acrílico (AA) con potencial aplicación en la agricultura.

1.3.2 Objetivos Específicos

- OE1: Evaluar el efecto de la relación de polímeros y cantidad de entrecruzante en la síntesis del hidrogel a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico, con el fin de obtener el hidrogel con características superabsorbentes.
- OE2: Determinar el comportamiento cinético que presentan los hidrogeles superabsorbentes estudiando el mecanismo de difusión cinética con respecto a su comportamiento de hinchamiento.
- OE3: Analizar la capacidad de hinchamiento del hidrogel sintetizado frente a diferentes soluciones salinas, pH y cambios de temperatura para comprender su capacidad superabsorbente frente a condiciones variadas.
- OE4: Seleccionar la fórmula optima de la síntesis de hidrogeles superabsorbentes, a través del análisis de los resultados de hinchamiento validado estadísticamente por el análisis ANOVA, luego esta será caracterizada por FTIR y SEM para analizar la relación de su estructura química y superficie morfológica con su capacidad de hinchamiento.

1.4 Hipótesis

1.4.1 Hipótesis General

- El hidrogel sintetizado a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico presenta características apropiadas de entrecruzamiento para la obtención de un hidrogel superabsorbente con potencial aplicación para agricultura.

1.4.2 Hipótesis Específicas

- HE1: La relación de polímeros y cantidad de entrecruzante incorporados en la síntesis de un hidrogel son parámetros determinantes para obtener características superabsorbentes para el hidrogel.
- HE2: La cinética de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados se ajusta al modelo cinético de Schott.
- HE3: La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados no cambia significativamente con diferentes concentraciones de soluciones salinas, que contienen iones de Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Na^{+} , permanece estable en amplios rangos de pH y no muestra deshinchamiento significativo a temperaturas altas no mayor a 40°C.
- HE4: La fórmula optima de hidrogel superabsorbente validada por el análisis ANOVA alcanza un hinchamiento mayor a 500% y contrasta con la alta porosidad y estructura química evaluadas por SEM y FTIR.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los hidrogeles surgen cerca al año de 1950 con el desarrollo de los lentes de contacto, esta aparición causó el comienzo de una primera generación para el desarrollo de este tipo de materiales (Kazanskii & Dubrovskii, 1992). De esta manera, comienza el interés para sintetizar estos materiales, los cuales son atractivos por sus propiedades físicas y químicas, entre ellas se pueden mencionar el aumento de su volumen, ser compatibles y adquirir gran suavidad; lo cual les otorga gran adaptabilidad para ser aplicadas en diversos sectores económicos (Elsayed, 2019).

Las nuevas generaciones de esta clase de hidrogeles han sido denominadas como materiales inteligentes ya que abarcan una gran suma de propiedades especiales que brindan una gran variedad de usos (Ghorbani et al., 2018). La extensa gama que comprende estos materiales son resultado de la estructura dinámica los cuales son proporcionado por sus grupos funcionales, dándole una característica peculiar como ser flexibles; según estudios relacionados a este campo han encontrado que los polisacáridos son ideales y provechosos para conformar estas estructuras, además de ser abundantes, de bajo costo y compatibles, de esta manera lo alude Heidarian et al., (2020).

Desde el punto de vista de Chang et al., (2010), consideran que la gran variedad de hidrogeles debe basarse en desarrollar materiales biodegradables y con sistemas de entrega de sustancias. De la misma manera, Qureshi et al., (2020), sugieren inclinarse por los polímeros naturales que muestran ser una alternativa “verde” al ser biodegradables que reducen el impacto ambiental con respecto a los materiales sintéticos.

Asimismo, los polisacáridos son recursos disponibles en grandes cantidades en la naturaleza, que pueden ser incorporados a los hidrogeles causando efectos beneficiosos para el desarrollo de la agricultura, además de ser presentados con principales beneficios en la reducción del consumo de agua y fertilizantes en plantas (Dave & Gor, 2018). Los recursos naturales y renovables como son los polisacáridos poseen características que son concedidos por sus grupos hidroxilos con carácter de afinidad al agua, un punto importante que causa gran interés para ser implementados como materia prima en la generación de hidrogeles.

En este sentido, la celulosa representa una alternativa viable en términos económicos y ambientales (Ghorbani et al., 2018); esto quiere decir, que la celulosa posee diversas propiedades que deben ser aprovechadas por brindar cualidades positivas para lo cual resulta como una alternativa ideal para ser aplicada (Mondal & Haque, 2019); además su alta capacidad de absorción posibilita una conducción de almacenamiento de agua y nutrientes aplicables para la síntesis de hidrogeles superabsorbentes (Li & Chen, 2020).

De acuerdo con Sennakesavan et al., (2020), mencionan que los hidrogeles compuestos con polímeros naturales al ser incorporados con polímeros sintéticos ofrecen propiedades mejoradas, convirtiéndolos en materiales inteligentes; entre los más empleados se tiene el alcohol polivinílico (PVA), poli-ácido acrílico, ácido poli-etileno, etc.

En ese aspecto, la búsqueda en implementar materiales que refuercen las propiedades en los hidrogeles según Okay, (2014), genera gran interés como es el caso del PVA cuyo polímero puede ser incorporado en la síntesis de hidrogeles, propiciando una retención favorable con altas cantidades de agua. De acuerdo al punto de vista de Liu et al., (2013), mencionan al PVA como un polímero que posee propiedades beneficiosas por no ser tóxico, no cancerígeno, poseer compatibilidad química llevando así este material a aplicaciones en el campo de la biomedicina y farmacia.

Además, la efectividad de los polímeros sintéticos más utilizados para la síntesis de hidrogeles superabsorbentes se encuentra al ácido acrílico, pues cuenta con aplicaciones en biomedicina e ingeniería de tejidos; otorgando una facilidad de entrecruzamiento convirtiendo en un hidrogel con alta capacidad de absorción de agua con una entrega que se acopla a múltiples sistemas; por otro lado, puede combinarse con otros polímeros (Sennakesavan et al., 2020).

Según Kazanskii & Dubrovskii, (1992), argumentan que para obtener hidrogeles con gran hinchabilidad se deben considerar tres parámetros fundamentales que influyen en las características de estos materiales, tales como la afinidad del solvente, densidad electrónica y el grado de ionización. Por otra parte, Dave & Gor (2018), señalan que la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles está dada por el tipo y proporción de agente entrecruzante.

Al respecto, Sennakesavan et al., (2020), corroboran que los hidrogeles superabsorbentes tienen esta denominación por estar conformada por polímeros hidrofílicos que se han entrecruzados favorablemente posibilitando retener grandes volúmenes de agua entre sus redes hasta alcanzar una capacidad de 400 veces su masa, siendo así propiciosos para su aplicación en la agricultura. Paralelamente, Qureshi et al., (2020), señalan que la capacidad de hinchamiento al ser sometidos en sumersión con soluciones acuosas puede llegar hasta 100 veces de su propia masa seca, considerados de tal forma como hidrogeles superabsorbentes.

Por último, Li & Chen (2020), manifiestan que el desarrollo de hidrogeles superabsorbentes elaborados con residuos de celulosa o sus derivados pueden ser aprovechados para incorporarlos como polímeros que otorgan gran capacidad de hinchamiento facultando a retener grandes volúmenes de agua entre sus redes, además que contribuyen en la generación de una economía circular que consiste en minimizar recursos económicos y disminuir impactos en el medio ambiente.

En el presente trabajo se busca la integración entre polímeros naturales con polímeros sintéticos para obtener un producto polimérico híbrido con características de biodegradabilidad y con propiedades químicas idóneas para brindar las cualidades adquiridas como hidrogeles superabsorbentes, de modo que resulten con gran potencial para aplicarlo a la agricultura.

2.2 Estado del Arte

Ma et al., (2011), buscaron las condiciones óptimas para la síntesis de una resina superabsorbente ecoamigable a partir de la paja de celulosa, ácido acrílico, acrilamida y cloruro de dimetil dialil amonio empleando diversos iniciadores como el Persulfato de potasio, nitrato de amonio cerio y el sulfito de sodio, a ello añadieron el entrecruzante de N´N-metilenbisacrilamida. En este sentido, analizaron los efectos de la concentración del iniciador, agente entrecruzante y grado de neutralización llevándolo a diferentes tiempos de reacción, llegando a obtener un efecto positivo cuando se mantienen la temperatura de reacción a 50°C con la combinación de tales iniciadores que convierten un sistema de óxido-reducción (Ma et al., 2011).

Li et al., (2013), se encargaron de sintetizar y caracterizar un hidrogel compuesto de celulosa, ácido acrílico y alcohol polivinílico aplicando como neutralizante al hidróxido de potasio para enriquecer al suelo y aumentar la eficiencia de nutrientes para la agricultura. Plantearon que el agente entrecruzante MBA debe incorporarse al final de la reacción manteniéndose por un tiempo de agitación de 4 horas, por lo tanto, encontraron que las condiciones óptimas para la síntesis se logran a una temperatura de 50°C logrando así una absorción de agua y en solución de NaCl de 266.82 g/g y 34.32 g/g, respectivamente (Li et al., 2013).

Li et al., (2016), sintetizaron hidrogeles por el método de polimerización por solución empleando como materia prima celulosa de paja de trigo (WSC) injertado con ácido acrílico

(AA) y alcohol polivinílico (PVA) incorporados con fertilizantes de N/P (Nitrógeno/Fósforo) para evaluar la capacidad de hinchamiento por medio de soluciones salinas (NaCl, KCl, Na_2SO_4 y $CaCl_2$ a diferentes concentraciones de 10,50,100 y 500 mmol/L), cambios de pH en la franja de 6 a 9, además realizaron el estudio de la influencia del hinchamiento en función del tamaño de partículas empleando mallas de 20,40 y 60 mesh. Los resultados mostraron un mejor comportamiento de hinchamiento y liberación de fertilizantes cuando hay presencia de cationes como $Ca^{2+}<K^{+}<Na^{+}$, además determinaron que las partículas de tamaño en una malla de 60 mesh tienen la capacidad de retener mayor cantidad de agua (X. Li et al., 2016).

Tanan et al., (2019), prepararon un hidrogel extrayendo el almidón de la yuca, ácido acrílico, caucho natural y alcohol polivinílico (CSt-g- PAA/NR/PVA) en presencia de iniciador persulfato de amonio (APS) y agente entrecruzante N´N-metilenbisacrilamida (MBA) empleando la técnica de polimerización de red semi-interpenetrado (semi-IPN); realizaron pruebas de hinchamiento mediante la inmersión de las muestras de hidrogel (0.05 gr) en agua destilada, soluciones acuosas de NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ y $FeCl_3$ al 0.9%w y determinaron el porcentaje de la retención de agua a diferentes temperaturas como 30. 50 y 80°C por 12 horas. Los resultados obtenidos mostraron que las condiciones óptimas en el hinchamiento de agua se logran en un producto preparado con agua destilada y 0.9% de solución de NaCl mostrando hinchamientos de 794% y 244%, respectivamente. (Tanan et al., 2019)

Hisam et al., (2016), desarrollaron un hidrogel superabsorbente a base de Chitosan, celulosa que fueron mezclados y diluidos en agua destilada incorporándolos en un reactor con presencia de flujo de nitrógeno por un tiempo de 30 minutos manteniendo la agitación, luego incorporar el Persulfato de potasio, ácido acrílico y por último el agente entrecruzante (Metilenbisacrilamida) sometidas a una temperatura de 70°C por 3 horas de agitación, obteniendo un producto final llevándolo a una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente sumergiéndose a un pH=7 en solución de KOH que termina con el lavado en agua destilada

para remover algunos residuos químicos y por último secarlos a la temperatura de 70°C; la incorporación del ácido acrílico otorga mayor unión química, una alta absorción de agua e intensifica su resistencia mecánica alcanzando una absorción de agua de 390 g/g veces su peso (Essawy et al., 2016).

2.3 Bases Teóricas

2.3.1 Generalidades

La existencia de grupos hidrofílicos tales como -OH, -CONH, -$COONH_2$, -COOH, -SO_3H; permiten formar estructuras con un comportamiento afín a las moléculas de agua, por ello son sugeridas para la formación de hidrogeles; dando como resultado cadenas entrecruzadas que se enlazan formando redes tridimensionales que proporcionan la formación de cavidades las cuales almacenan grandes cantidades de agua o fluidos. (Gajra et al., 2012)

Los hidrogeles son materiales poliméricos con excelentes propiedades para absorber y retener volúmenes de agua dentro de su estructura, además son denominados como materiales inteligentes debido a su respuesta ante estímulos como pH, temperatura, iones, etc., esto se destaca por la presencia de grupos hidrofílicos y la excelente afinidad que posee (Varghese, et al., 2019)

2.3.2 Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles son clasificados de diferentes modos ya sea por su naturaleza, mecanismo de formación de su estructura o según el método de polimerización para la síntesis del hidrogel. A continuación, se describe la procedencia del hidrogel de acuerdo al tipo de formación que posee la estructura.

2.3.2.1 Hidrogeles según el origen de su naturaleza

Naturales

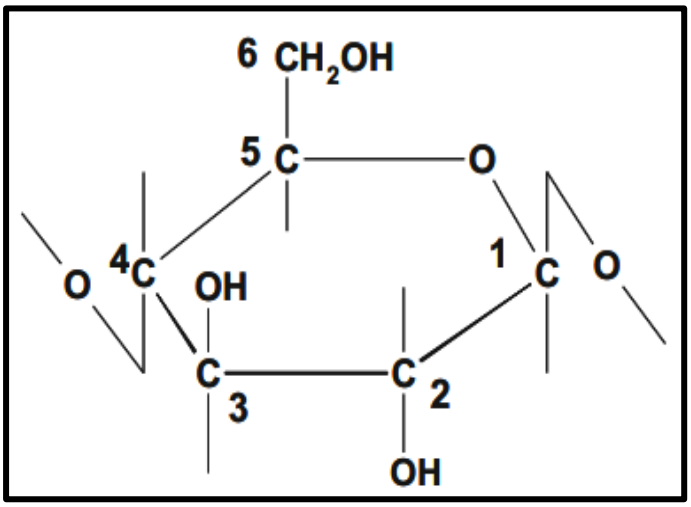
Los hidrogeles a base de polímeros naturales tales como celulosa, almidón y Chitosan entre otros, brindan propiedades favorables cuando se refiere a degradación, biocompatibilidad, sostenibilidad y renovabilidad ; sin embargo, su proceso de extracción puede resultar un desafío (L. Chang et al., 2021). Cabe mencionar que esta clase de polímeros son reconocidos por poseer excelentes propiedades y manifestar una gran sensibilidad a los estímulos externos que lo rodea (Y. Chen et al., 2019). Los polímeros naturales están conformados por largas cadenas de hidratos de carbono enlazadas por medio de enlaces glucosídicos, como por ejemplo se menciona a la celulosa.

a. Celulosa

Es un polímero no tóxico, biocompatible y biodegradable que está constituido por tres grupos hidroxilos (-OH) en cada molécula de glucosa proporcionando así una alta reactividad, convirtiéndose en el principal responsable de reacciones y modificaciones químicas (Hasan & Abdel-Raouf, 2019). En la figura 1, se muestra la estructura química de la celulosa las cuales permiten la unión mediante enlaces covalentes de los átomos de carbono correspondiente al C1 y C4 representadas químicamente como β-1,4-enlaces glucosídicos formando de esta manera estructuras lineales de 1000 a 1500 unidades de β-glucosa. Se destaca que los enlaces de hidrógeno son los promotores de una mayor rigidez y dureza entre las moléculas de glucosa por medio de la combinación con los enlaces glucosídicos (Heinze, 2015).

Figura 1

Enumeración de los átomos de carbono para una molécula de celulosa



Fuente: *Cellulose-based superabsorbent hydrogels*. Hasan and Abdel-Raouf (2010)

Sintéticos

La obtención de un polímero sintético consiste que con ciertas condiciones artificiales durante la reacción permite que la polimerización sea continúa siendo esto la abertura para la secuencia de cadenas de polímeros, estos son mayormente empleados para que formen la base en la estructura de un hidrogel, considerándolo como un modo fácil para la producción industrial y de modificación química (Y. Chen et al., 2019).

a. Alcohol polivinílico

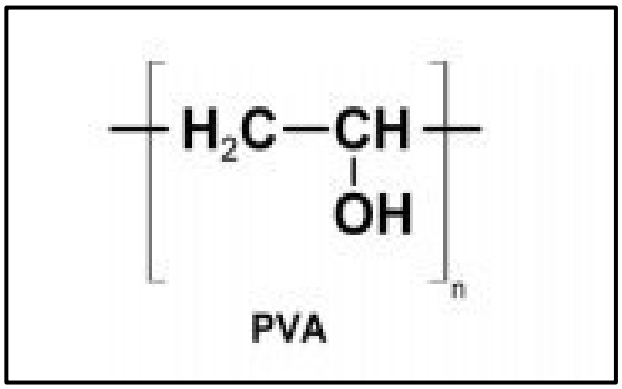
El alcohol polivinílico (PVA proviene de las siglas en inglés, *poly vinyl alcohol*), presenta la apariencia de polvo blanco que se encuentra disponible en el mercado a diferentes grados en relación a masa molecular que está dado por la cantidad de grupos acetatos, además pueden mantener su estabilidad térmica hasta los 140°C evitando que sufra reacciones de ruptura de cadena (Mexicana & Farmacéuticas, 2007).

Es un polímero hidrofílico cuya propiedad dependen de su masa molecular y grado de hidrólisis, a pesar de ser un polímero sintético tiene la característica biodegradable y biocompatible, atribuyendo por su adaptabilidad en la obtención de hidrogeles ofreciendo así estabilidad durante períodos largos cuando son expuestos a cambios de temperatura y pH (Laya Julia et al., 2017).

En la figura 2, muestra la fórmula química general del alcohol polivinílico $(C_2H_4O)_n$, está representado por un grupo metílico en el extremo además va acompañada por un grupo hidroxilo conformada por una serie de repeticiones denotado por la letra "n" convirtiéndolo en un polímero compuesto por varias unidades químicas.

Figura 2

Estructura esquemática de Alcohol Polivinílico



Fuente: *Studio de las propiedades de mezclas de alcohol polivinílico-almidón de yuca-sorbitol obtenidas por casting*. Valencia et al. (2017)

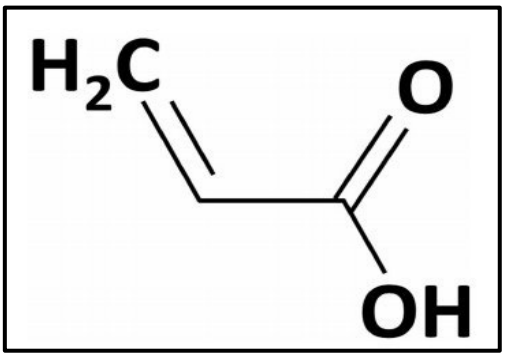
b. Ácido acrílico:

Conocido también como ácido propenoico compuesto por grupos de ácidos carboxílicos, estos permiten el incremento de la fuerza iónica y sensibilidad al cambio de pH. Tienen el aspecto de líquido incoloro que generalmente son mezclados con un tipo de inhibidor llamado hidroquinona para evitar un efecto inmediato de polimerización por exposición del calor permitiendo mantener su estabilidad (PubChem, 2004).

La figura 3, presenta la fórmula química compuesto por tres átomos de carbono donde el grupo carboxílico se encuentra en la posición C1, siendo en el otro extremo ubicado el enlace doble.

Figura 3

Estructura química del ácido propenoico



Fuente: *Acrylic acid/acrylic hydrogels and their properties-A review.* Gangadevi et al., 2020.

Híbridos

Cuando se acoplan polímeros de origen natural y sintético unidas ambas contribuyen a potenciar las propiedades del hidrogel, además esta combinación promueve que sean ecoamigable y refuerzan sus diferentes propiedades (Elsayed, 2019). Por lo tanto, crear un hidrogel con la composición entre polímeros naturales y sintéticos proporcionan mayor estabilidad a sus propiedades, siendo de mayor importancia cuando se busca incrementar la capacidad de retención y absorbancia de agua, por otro lado, esta composición consigue formar un material biodegradable.

2.3.2.2 Hidrogeles según el mecanismo de formación de enlaces

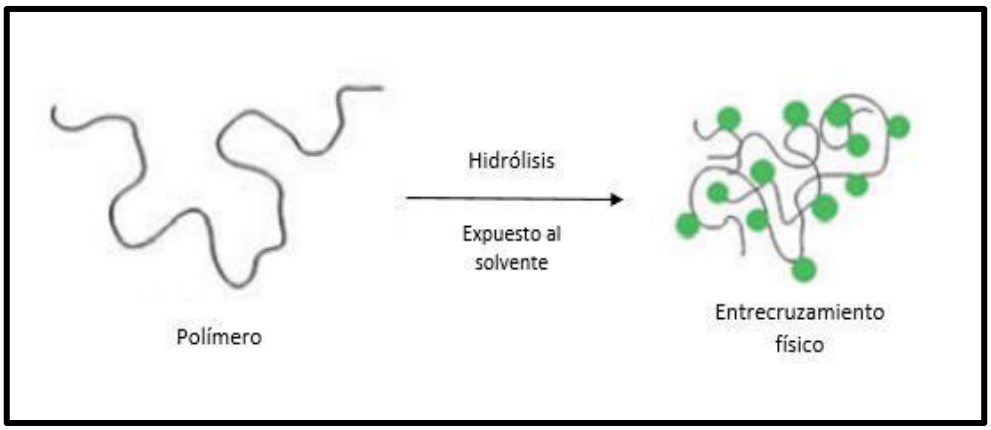
a. Hidrogeles formados por enlaces físicos

La unión de los enlaces es generada por las uniones de fuerzas *Van der Waals*, fuerzas dipolo-dipolo o entre otros denominadas como interacciones secundarias, por lo tanto, ese tipo

de uniones conforman una estructura con menos energía de formación, consecuentemente presentan baja estabilidad entre las cadenas ocasionando desunión ante cualquier estímulo (Y. Chen et al., 2019).

Figura 4

Representación de un hidrogel mediante entrecruzamiento físico



Fuente: Adaptado *Synthesis and properties of Hydrogels prepared by various polymerization reaction systems*. N. Ranganathan et al., 2018.

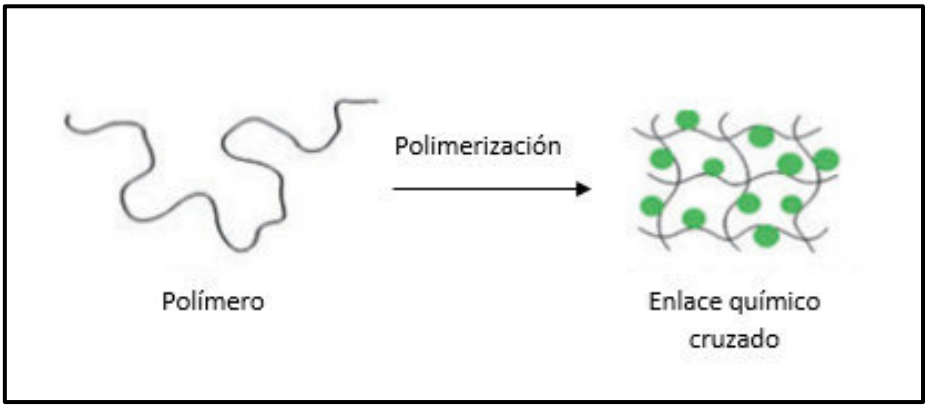
b. Hidrogeles formados por enlaces químicos

Son hidrogeles cuya estructura presentan alta estabilidad, proporcionando una cadena polimérica con menores desajustes produciendo mayor permanencia de sus propiedades mecánicas por la presencia de los enlaces covalentes formados entre los monómeros. Su estado de hinchamiento de equilibrio depende de la interacción polímero-agua y de la densidad de reticulación (Gulrez et al., 2011).

En la figura 5, se presenta un esquema sobre cómo sería el ordenamiento de la estructura entre las cadenas del hidrogel cuando exista una interacción física o química, por lo tanto, esta imagen permite diferenciar la forma de unión entre las cadenas de hidrogel.

Figura 5

Representación de un hidrogel mediante entrecruzamiento químico



Fuente: Adaptado de *Synthesis and properties of Hydrogels prepared by various polymerization reaction systems.* N. Ranganathan et al., 2018.

2.3.3 Componentes en la síntesis de un hidrogel

La obtención de hidrogeles se centra comúnmente con la conformación de monómeros, iniciadores y agente entrecruzante que tienen la característica de ser solubles en agua u otros solventes, para ello es necesario controlar el calor que liberan durante el proceso de síntesis (Mondal & Haque, 2019).

2.3.3.1 Iniciadores

Estos son los encargados de formar los radicales libres por medio de calor para quitar el hidrógeno de los grupos hidróxidos presentes en el polímero base (celulosa) el cual inicia la formación de radicales alcoxis que intervienen dirigiéndose con el crecimiento de más cadenas por ello buscan reaccionar con monómeros de tipo acrílicos, cabe destacar que el iniciador más empleado es el Persulfato de potasio (KPS).

Los iniciadores tienen la función de disociar la especie dando así la formación de radicales produciéndose así la ruptura del enlace por medio de acción de calor para dar inicio

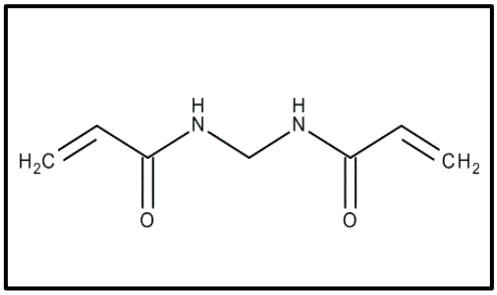
a la polimerización, además la conversión de los monómeros resulta una alta activación de iniciación a una temperatura entre 20-50°C como el caso del Persulfato así lo menciona (Kazanskii & Dubrovskii, 1992).

2.3.3.2 Agente entrecruzante

El papel fundamental de agente entrecruzante, también llamado reticulante es llevar a cabo el crecimiento de las cadenas a través de uniones progresivas que surgen al interaccionar entre los polímeros, de manera que terminan con un crecimiento de redes enlazadas. El componente más utilizado es el N´N- Metilenbisacrilamida (MBA) presentando solubilidad en agua, además puede poseer cierta polifuncionalidad que llegaría a formar hasta cuatro sitios activos originando así un nuevo macro radical durante la etapa de polimerización que posibilita el enlace entre biopolímeros y polímeros sintéticos (Sinha, 2018).

Figura 6

Estructura química del agente entrecruzante N´N- Metilenbisacrilamida



Fuente: Ficha de especificación del producto CDH (www.cdhfinechemical.com)

En la tabla 1, se muestra los componentes que generalmente son empleados en un proceso de síntesis de hidrogel obteniéndose con la combinación entre monómeros/polímeros, iniciadores y agente entrecruzante; los cuales son diluidos en presencia de agua o soluciones acuosas que por acción del calor ocurre reacciones de polimerización.

Tabla 1

Componentes más empleados en la síntesis de hidrogeles

Componentes de hidrogeles	
Polímeros	Naturales: Alginato, Chitosan, Celulosa, Almidón, Colageno, Acido Hialuronico Sintéticos: Ácido poliacrílico (PAA), Ácido polimetacrilico (PMAA), Alcohol polivinílico (PVA), Poliacrilamida (PAM), Polihidroxietil metacrilato (PHEMA)
Iniciadores	Persulfato de amonio Peróxido Benzol Persulfato de amonio-sulfito sódico (sal de Mohr), Persulfato de amonio-tetrametiletilendiamina (APS TMEDA)
Entrecruzante	N´N Metilenbisacrilamida (MBAm o MBAA) Tetracrilato de Pentaeritritol (PETRA) Poli(etilenglicol) diacrilato (PEGDA) Etilenglicol Dimetilacrilato (EGDMA) Etilenglicol Diacrilato (EGDA)

*Fuente: *Novel superabsorbent Cellulose-based hydrogels: present status, synthesis, characterization, and application prospects*. Chen et al., (2019)

2.3.4 Características de un hidrogel

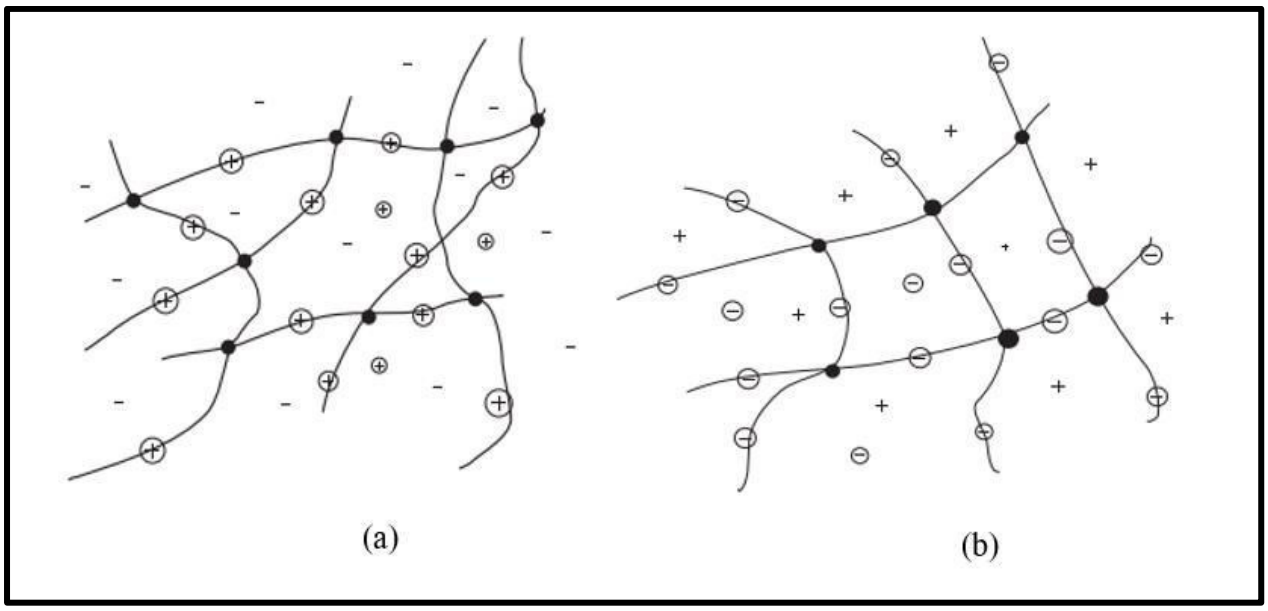
Los hidrogeles al exponerse a un medio externo responden ante diversos estímulos que se presenten a su alrededor, de esta manera, su modo respuesta produce una alteración en la estructura del volumen debido a los cambios físicos-químicos que puede presentarse en el medio, dando un efecto de hinchamiento o deshinchamiento en la estructura del polímero.

2.3.4.1 Sensibilidad al pH

La estructura de un hidrogel está dada por grupos funcionales que intervinieron en el entrecruzamiento, que contienen grupos ácidos como COOH-, S_3OH- y básicos tales como -NH_2 que al interactuar ante un cambio de pH comienza a modificarse, causando en el hidrogel una alteración de su grado de ionización produciendo una variación de la densidad de la carga (Y. Chen & Chen, 2019); cuando hay polielectrolitos libres la presencia de grupos ácidos y básicos causan un efecto electrostático originando una disociación. Este cambio produce en el hidrogel un hinchamiento (surge un estado de ionización con los grupos funcionales) o de colapso (situación en cual no hay ionización con los grupos funcionales). En la figura 7, se muestra en (a) representación de cargas de un hidrogel catiónico, mientras para (b) se representa a conformación de las cargas en hidrogeles aniónicos.

Figura 7

Reacomodamiento de cargas en un hidrogel



Fuente: *Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review*. Sabyasachi Behera & Prakash A. Mahanwar, 2019.

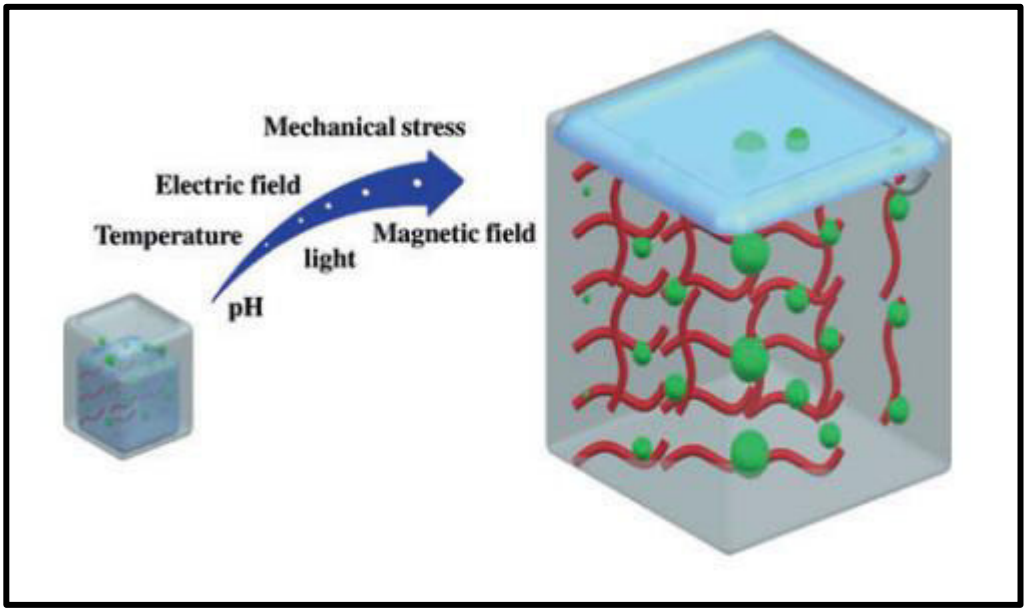
2.3.4.2 Sensibilidad al cambio de temperatura

Un hidrogel expuesto a un cambio de temperatura responde al estímulo recibido del medio lo cual produce un cambio de comportamiento ante tal estimulo provocando la deformación de su red polimérica. Los hidrogeles se constituyen por la formación de interacciones entre moléculas que son unidas por asociaciones de grupos hidrófobos o enlaces de hidrógeno (hidrofilicos) por acción de la temperatura altera sus uniones produciéndose de ese modo un proceso de transición de volumen causando una contracción entre la estructura de su red polimérica lo que causaría la variación de su volumen ante tal cambio de temperatura (García & Hernández, 2016).

En la figura 8, se muestra que los hidrogeles son expuestos a estímulos físicos y químicos, siendo estos de gran influencia en el cambio en la estructura del polímero provocando un hinchamiento o deshinchamiento como modo de respuesta ante estos cambios.

Figura 8

Cambios de hinchamiento en un hidrogel ante estímulos físicos y químicos



Fuente: *Synthesis and properties of Hydrogels prepared by various polymerization reaction systems.* N. Ranganathan et al., 2018

2.3.5 Métodos de preparación para la síntesis de hidrogeles

Los hidrogeles pueden ser preparados con polímeros naturales o sintéticos, se pueden utilizar diversas técnicas de polimerización los cuales consiste de una serie de reacciones entre monómeros, iniciadores y agente entrecruzante, de la misma manera el control de la temperatura, solventes a emplear entre otros son fundamentales para este tipo de procesos de polimerización; a continuación, son mencionadas diversas metodologías utilizadas para la preparación de hidrogeles.

2.3.5.1 Polimerización por solución

Los hidrogeles superabsorbentes elaborados por el método de polimerización por solución tienen como ventaja emplear solventes que intervienen en el control de la viscosidad del gel y presentan un diseño más favorable para la transferencia de calor durante la reacción; además la técnica de neutralización representa un papel importante para la creación de los grupos hidrofílicos de la red polimérica proporcionando estabilidad de los iones en el entrecruzamiento. Asimismo, Mignon et al., (2019), dan a conocer un modo sencillo a emplear para una polimerización en solución a base de AA junto a un entrecruzante soluble en agua, como ejemplo se menciona el caso del MBA.

2.3.5.2 Polimerización en masa

Esta técnica de polimerización puede iniciarse químicamente por radiación o catálisis de UV, se caracterizan por emplear un tipo de monómeros e iniciadores solubles que producen una polimerización alta; además el calor originado durante el proceso permite mantener una gradual conversión por medio del incremento de la viscosidad con ello se alcanza el control de la reacción. Asimismo, los monómeros de tipo vinil pueden potenciar la producción de los hidrogeles junto con la incorporación de cantidades pequeñas de agente entrecruzante en la formulación (Behera & Mahanwar, 2020).

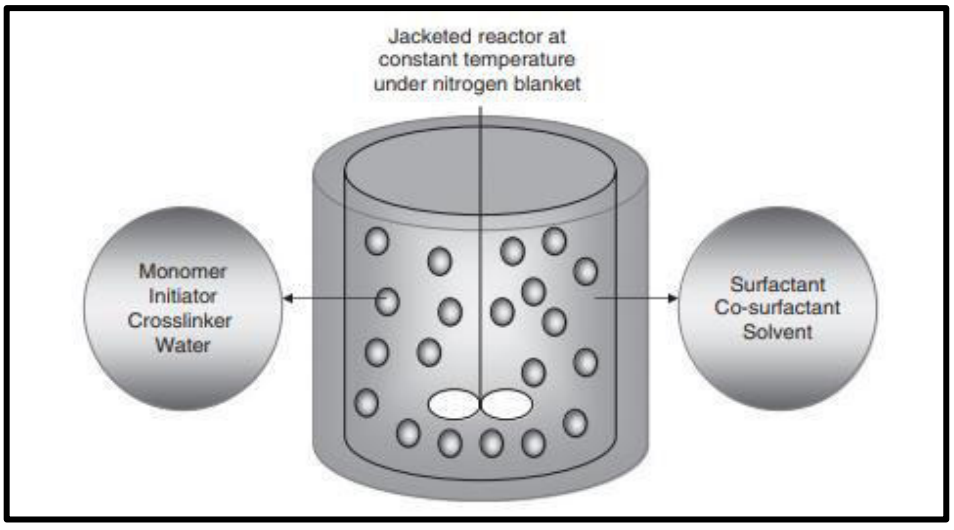
2.3.5.3 Polimerización en suspensión inversa

Es una técnica del cual se puede obtener hidrogeles con aspecto de polvo o perlas con un tamaño entre 1 micrómetro a 1 mm, de esta manera, presentando como ventaja reducir el trabajo en el proceso de molienda (Ghorbani et al., 2018); además, como técnica empleada consiste en esparcir a los monómeros e iniciadores en una mezcla de fase homogénea aunque a veces ocurre una fase heterogénea, ante ello suele producirse una inestabilidad termodinámica requiriendo continuamente la agitación y agregación de agentes que sean hidrofílicos como lipofílicos para mantener el balance entre ellos (Ahmed, 2015).

En la figura 9, se muestra un esquema de la preparación de un hidrogel por medio de la técnica de polimerización de dispersión inversa donde los monómeros, iniciadores, agente entrecruzante son dispersados en continua fase.

Figura 9

Representación de la polimerización por dispersión inversa



Fuente: *Introduction to hydrogels;* Hossein Omidiam and Kinam Park, 2010

2.3.5.4 Polimerización por radiación

Esta técnica consiste en la insaturación del compuesto que puede iniciarse por medio de una radiación de alta energía ionizante, así se procede la formación de radicales en las cadenas de los polímeros, también surgen moléculas de agua que forman radicales hidroxilos permitiendo conformarse por macro radicales que se enlazan por medio de enlaces covalentes y finalmente constituyen la estructura reticulada (Ghorbani et al., 2018). La aplicación de esta técnica presenta como ventaja que no requiere de un iniciador químico (Behera & Mahanwar, 2020)

2.3.6 Características de los hidrogeles superabsorbentes

Los polímeros superabsorbentes están conformados por componentes que brindan la capacidad de formar redes entrecruzadas concediéndole en aumentar su volumen numerosas veces con relación a su peso inicial cuando interactúan con un medio, siendo útiles para diferentes aplicaciones. Son denominados como polímeros superabsorbentes por desarrollar propiedades químicas en nuevos materiales que tienen varias aplicaciones.

Un gran aporte del uso de estos polímeros superabsorbentes es que contribuyen positivamente pues su aplicación en el sector de la agricultura y horticultura producen efectos que permiten una mayor retención de agua en diferentes tipos de suelos de cultivo, ellos poseen la característica de alcanzar capacidad de absorción (Yang et al., 2014).

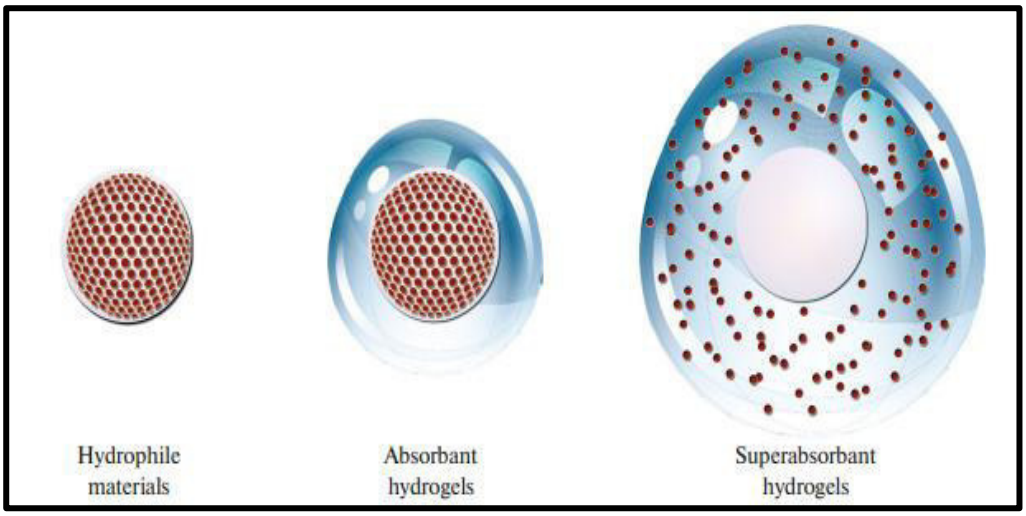
La alta capacidad de absorción de agua es debido a que están constituidos por polímeros hidrofílicos, concediendo de modo incrementar su potencial en retener grandes volúmenes de agua en una franja de 400 a 1500 veces su peso seco. Por consiguiente, son de gran aplicación y alternativa para reducir los efectos del estrés por sequía ya que aumentan el rendimiento de las plantas y fortalecen el cultivo agrícola (Vundavalli et al., 2015).

Son materiales que provienen por el empleo de componentes biodegradables, ya que incluyen polímeros naturales actuando favorablemente ya que no alteran el suelo, tampoco afectan ni directa e indirectamente el bienestar humano u otros organismos vivos; por lo tanto, no destruyen la cadena alimentaria manteniendo de ese modo una atención medioambiental y económica, aplicándose así los conceptos de química verde (Abdel-Raouf et al., 2018)

En la figura 10, se muestra el incremento de volumen de hidrogel superabsorbente su capacidad de absorber agua es mayor donde se aprecia que sus componentes hidrofílicos se distribuyen ampliamente por todo el sistema.

Figura 10

Representación de la liberación de sus componentes y absorción de agua en un hidrogel superabsorbente a base de celulosa



Fuente. *Hydrogels based on cellulose and its derivatives: Applications, Synthesis, and Characterization*. Sadegh Ghorbani et al., 2018.

2.3.7 Técnicas de caracterizaciones para hidrogeles

Las técnicas de caracterización para polímeros permiten estudiar y comprender acerca de las propiedades físicas y químicas adquiridas por el hidrogel, proporcionando la información requerida para determinar y adaptarlo a su aplicación específica, por lo tanto, mediante estas técnicas se puede conocer tanto de forma cualitativa y cuantitativa la composición que adopta un hidrogel luego de un proceso de síntesis.

Las caracterizaciones mayormente empleadas para el análisis de un hidrogel deben colaborar con el entendimiento de las propiedades físicas, químicas y morfológicas, siendo complementaria un análisis termo gravimétrico o un análisis térmico calorimétrico diferencial de barrido, a continuación, mencionaremos las siguientes caracterizaciones:

2.3.7.1 Medida del Hinchamiento

Esta técnica básicamente permite determinar la capacidad de un material de absorber un solvente o solución salina, es conocido como método de la bolsita de té (Mondal & Haque, 2019), consiste en identificar la relación entre la masa del hidrogel seco con respecto al hidrogel húmedo, la diferencia entre ambas masas representa la cantidad de volumen de agua absorbida por el hidrogel, siendo un indicador que permite determinar la capacidad de almacenamiento cuando es sumergido el material sintetizado cuyo propósito es conocer su grado de hinchamiento para ser aplicado en el campo de la agricultura.

Mediante la medida de hinchamiento de un hidrogel se puede conocer la cinética de hinchamiento que muestra a lo largo de un determinado tiempo cuando es sumergido en un solvente, lo que ayudara a conocer si las propiedades de ese hidrogel pueden ser destinado con fines de riego (Tomadoni et al., 2019)

2.3.7.2 Medida de la capacidad de Deshinchamiento

La técnica consiste en someter al hidrogel a hinchamiento hasta haber alcanzado su volumen de equilibrio para luego llevarlo a una temperatura referente. El estudio consiste en determinar el tiempo en que se contraen las cadenas del polímero liberando las moléculas de agua almacenadas entre su estructura, produciendo el cambio por la inestabilidad entre sus enlaces y conexiones de sus redes, el deshinchamiento es similar a la técnica de re-hinchamiento ya que se basa en la deshidratación del hidrogel el cual puede repetirse por ciclos y observar como el hidrogel alcanza una masa constante (Tanan et al., 2019).

Los polímeros son termo sensibles mostrando modificaciones entre sus propiedades físicas dando las características de nuevos materiales (De Oliveira Sousa et al., 2018), esta técnica permite reconocer el comportamiento de las propiedades físicas del hidrogel.

2.3.7.3 Análisis de la composición e interacciones moleculares

La espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (*Fourier Transformed InfraRed*) es la técnica que permite interpretar los espectros provenientes de las vibraciones e interacciones moleculares de la composición química conformada en el hidrogel.

El análisis de las muestras por medio de FTIR pueden ser medidas en modo de transmisión cuando se encuentren en estado sólido y sean demasiado delgadas pasan por un análisis infrarrojo, mientras el caso de muestras liquidas o películas cubiertas se realiza la medición por Reflectancia de transmisión atenuada (ATR) ya que presentan dificultad de análisis por el modo de transmisión (Raghuwanshi & Garnier, 2019).

Es una herramienta de análisis que permite hacer el estudio inicial del proceso de síntesis pues se observa el polímero no modificado, polímero modificado químicamente tal como producto resultando el hidrogel (Guilherme et al., 2015)

2.3.7.4 Análisis de la estructura morfológica

El Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electronic Microscopy*) permite realizar un análisis enfocado en el estudio morfológico del hidrogel, brindando la información acerca de la unión, orientación y conformación de poros presentes en el hidrogel (Raghuwanshi & Garnier, 2019). La técnica proporciona un reporte por medio de imágenes amplificadas de la topografía superficial de acuerdo a la composición del polímero, siendo una herramienta útil el cual proyecta la estructura de las redes del hidrogel (Azeera et al., 2019).

Además, el estudio morfológico de hidrogeles superabsorbentes a base de celulosa es un método que permite encontrar cualitativamente la presencia de una composición con microporosidad considerando como materiales que puedan soportar condiciones de vacío y haz de alta energía de los electrones para ser acomodados como muestras en la placa del equipo pues tienen la característica según su tipo de elaboración (Ghorbani et al., 2018).

2.3.8 Comportamiento de hinchamiento o deshinchamiento de un hidrogel

Los hidrogeles permiten el ingreso y salida de volúmenes de agua (o soluciones salinas) de manera interna en la red polimérica, atribuyendo con cambios o deformaciones de su volumen, manifestado conforme se acontece el proceso de difusión de agua. Un hidrogel puede adquirir una condición de goma (transporte de agua similar a la difusión de medios viscosos), medio vítreo (transporte de difusión en medios sólidos elásticos) para ambas condiciones se puede describir mediante la ley de Fick, donde por medio de coeficientes de difusión se expresan valores en función al contenido del agua, por otro lado, existe una difusión intermedia llamado “transporte anómalo” siendo similar a una difusión viscoelástica (Caccavo et al , 2018).

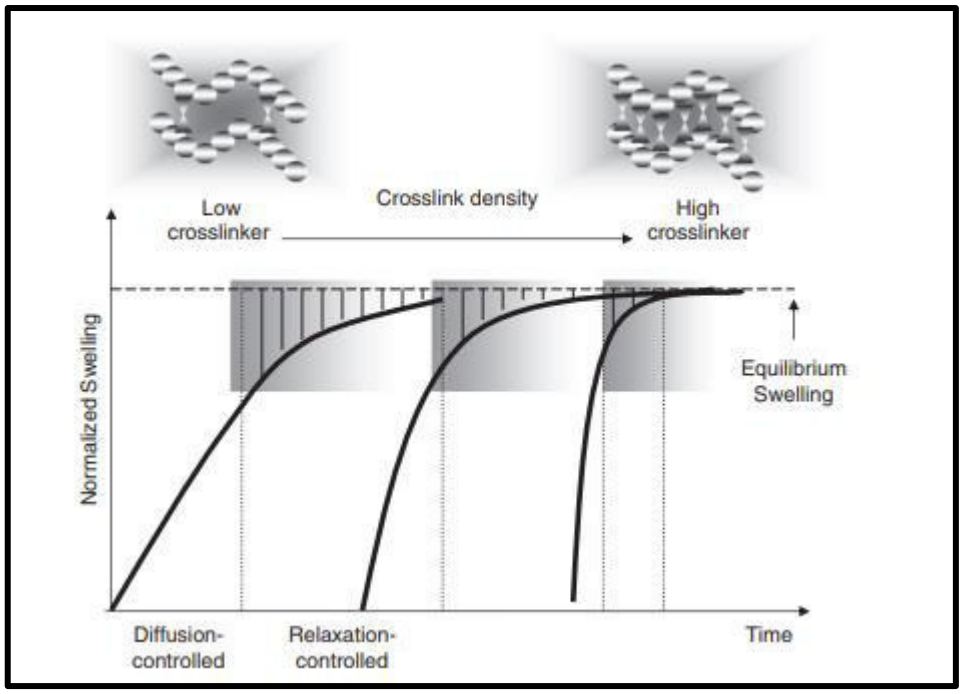
La difusividad de las moléculas de agua en el proceso de hinchamiento depende de diversos factores como parámetros de la red, naturaleza de la solución, estructura del hidrogel

(con o sin poros) y técnicas de secado; sin embargo, entre ellos el factor que influye más es la concentración de agente reticulante que proporciona la densidad de reticulación, pues este agente determina la unión entre las cadenas y la manera como se comportan en el proceso de hinchamiento, siendo la estructura de la red el cual describa la velocidad del agua que pueda movilizarse en el hidrogel (Omidian & Park, 2010).

En la figura 11, se muestra el comportamiento del hidrogel en un proceso de absorción o hinchamiento, donde las cadenas disponen de su flexibilidad según la densidad de entrecruzamiento que alcanzan un punto de equilibrio en un determinado tiempo de hinchamiento.

Figura 11

Mecanismo cinético de absorción en un proceso de hinchamiento



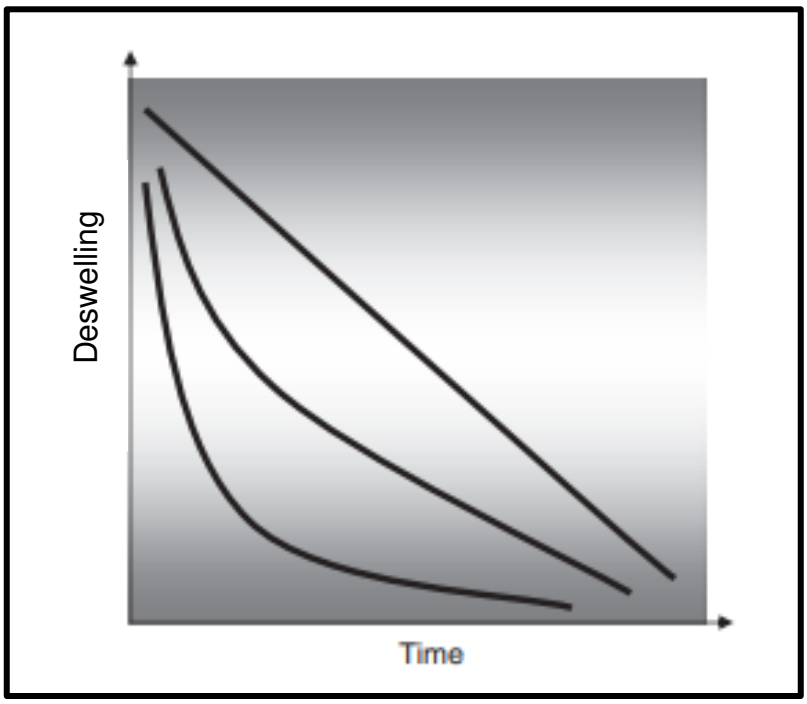
Fuente: *Introduction to Hydrogels*. H. Omidian and K.Park, 2010

Así como existe la difusividad durante el proceso de hinchamiento, también sucede en el proceso de deshinchamiento que consiste en liberar las moléculas de agua dependiendo del entorno que provoca una desorción rápida o lenta, hay muchas maneras de medir este

comportamiento, una de ellas es mantenerla en exposición a una determinada temperatura en un horno y controlando la masa a lo largo de un tiempo, esto se muestra en la figura 12, donde ocurren tendencias lineales y asintóticas ante este cambio de deshinchamiento con respecto al tiempo, este fenómeno ocurre por la energía del entorno, porosidad del hidrogel, presión del entorno, entre otros.

Figura 12

Representación de tendencia de un hidrogel ante un proceso de deshinchamiento

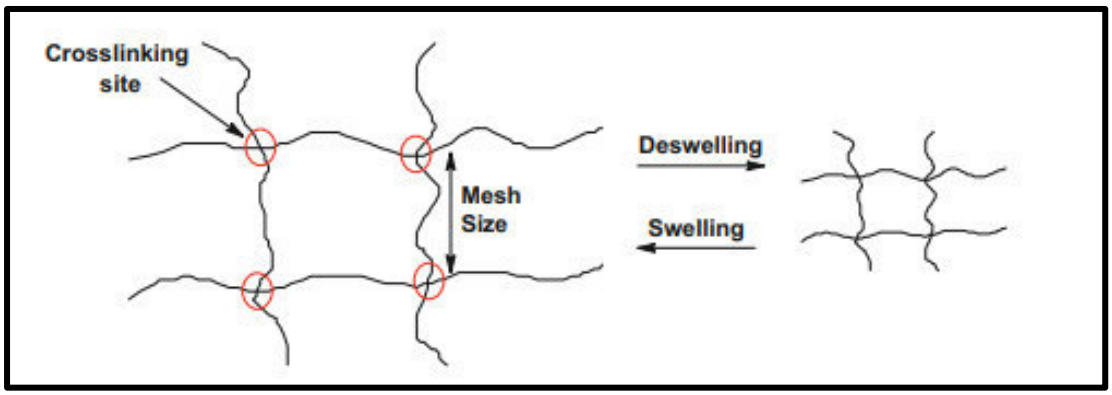


Fuente: *Introduction to Hydrogels*. H. Omidian and K.Park, 2010

En la figura 13 se presenta el cambio de cadenas del polímero donde el hinchamiento produce un aumento de tamaño de las redes, mientras que un deshinchamiento estaría provocando la reducción del tamaño de sus cadenas siendo los puntos de sitios de entrecruzamiento los responsables que conceden esta predisposición donde se refleja la flexibilidad de las cadenas poliméricas de la estructura del hidrogel.

Figura 13

Cambio del tamaño de partícula de un hidrogel en un proceso de hinchamiento o deshinchamiento.



Fuente: Cellulose-based superabsorbent hydrogels. Abdulraheim M. and Manar El Sayed, 2019.

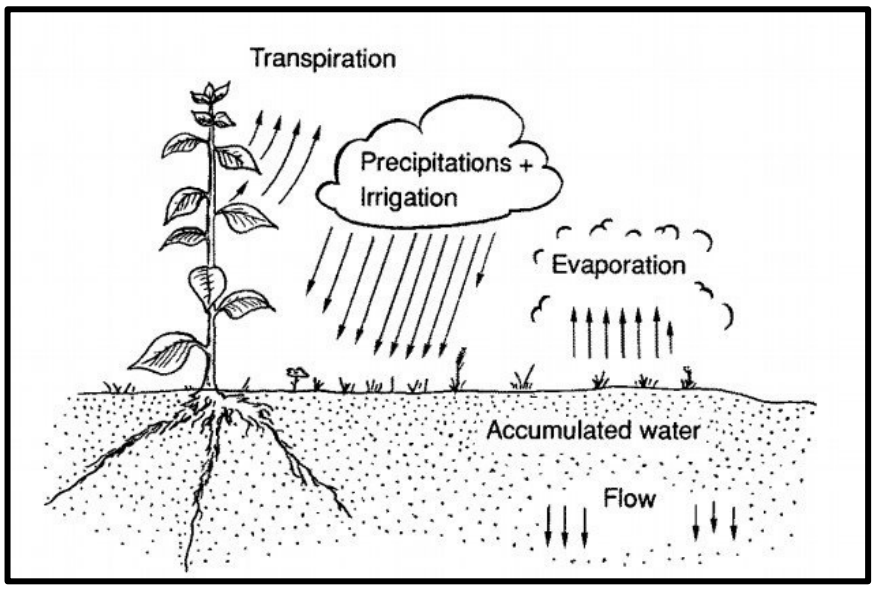
2.3.9 Importancia de los hidrogeles en la agricultura

Los hidrogeles superabsorbentes son una alternativa como solución ante la gran demanda de agua requerida en la agricultura, cuenta con excelentes propiedades de absorción de agua o soluciones acuosas en sus estructuras mejorando la captación de nutrientes en las plantas y alcanzar cultivos más eficientes. Por lo tanto, el hidrogel es una tecnología que disminuye los efectos negativos del medio como el estrés hídrico causado por la transpiración, el impacto de la temperatura o falta de precipitación, influyendo en el desarrollo de las plantas provocando un lento crecimiento en la producción agrícola y forestal (Palacios Romero et al., 2016).

La figura 14, presenta las condiciones ambientales que afectan a las plantas causando estrés hídrico por transpiración, evaporación por temperatura, precipitación o irrigación alterando de este modo el desarrollo de las raíces y absorción de nutrientes.

Figura 14

Principales contribuyentes del balance de agua entre un sistema de planta y suelo



Fuente: Chemistry and Physics of "Agricultural" Hydrogels, 1992.

Teniendo en cuenta que los hidrogeles son conocidos también como hidroretenedores ya que tienen la capacidad de estimular e incrementar el volumen de las raíces por lo cual muestran un mejor rendimiento para los cultivos, por lo tanto, contribuyen a reducir la frecuencia de riego entre un 30-50%, alcanzando así a mitigar el estrés hídrico de las plantas (Sánchez Gutiérrez, 2019).

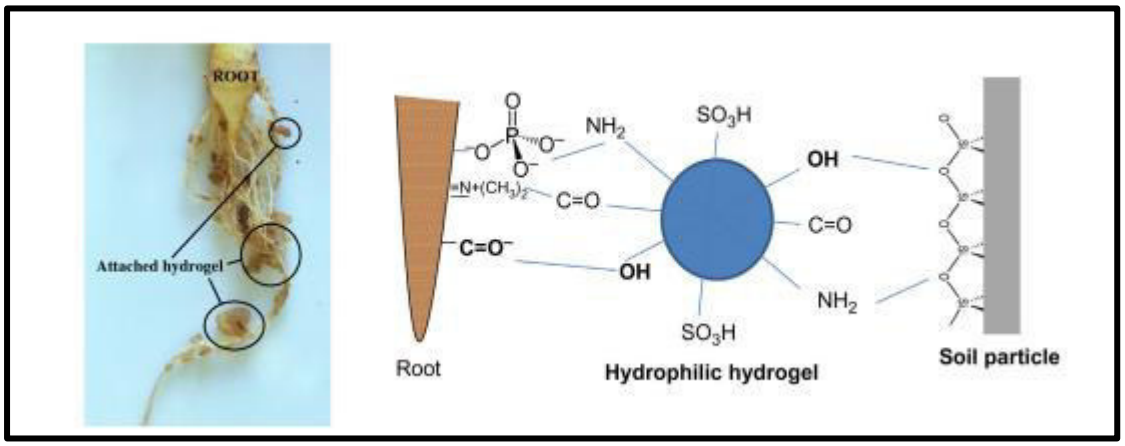
La elaboración de hidrogeles provenientes de polisacáridos a escala de laboratorio puede ser provechosos para que sean aplicados a la agricultura ya que esta clase de materiales tienen la característica de proporcionar la liberación de agua, nutrientes y fertilizantes aportando de este modo las condiciones propicias al suelo. Sin embargo, esta tecnología es poco conocida y divulgada, además se encuentra poco disponible en el mercado (Dave & Gor, 2018).

En la figura 15, se muestra la interacción de los hidrogeles acoplados con las raíces de las plantas permitiendo de esa manera que sus nutrientes estén disponibles y sean transportadas

a la planta, el efecto del hidrogel actúa como un medio que mejora el intercambio de los nutrientes entre las raíces con las partículas de suelo por acción de los enlaces de hidrógeno y los grupos funcionales aniónicos que poseen cargas negativas.

Figura 15

Interacción entre las raíces y los grupos hidrofílicos de un hidrogel con el suelo



Fuente: *The application of natural polymer-based hydrogels for agriculture*. M. Mohamady (2020).

La fertilidad del suelo está determinado por indicadores físicos, biológicos y químicos que aportan cantidades y concentraciones adecuadas para el desarrollo de la planta; por lo tanto, la disponibilidad de nutrientes va relacionada a la dinámica de iones e intercambio entre agua y oxígeno presente en el suelo, dinámica asociada a la salinidad del suelo y consecuentemente de los cationes (Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Na^{+}) y aniones (NO^{-3}, SO^{-4}, Cl^{-1}, HCO^{-3} y OH) (Ruiz O , 2016).

Asimismo, el pH es un indicador principal para determinar la disponibilidad de los nutrientes de las plantas, cuyos valores de suelo oscilan entre los 3.5 (muy ácidos) y 9.5(muy alcalinos), la presencia de organismos en estos tipos de suelos aptos para cultivos agrícolas se encuentra en un valor de 6.5 (FAO, 2021)

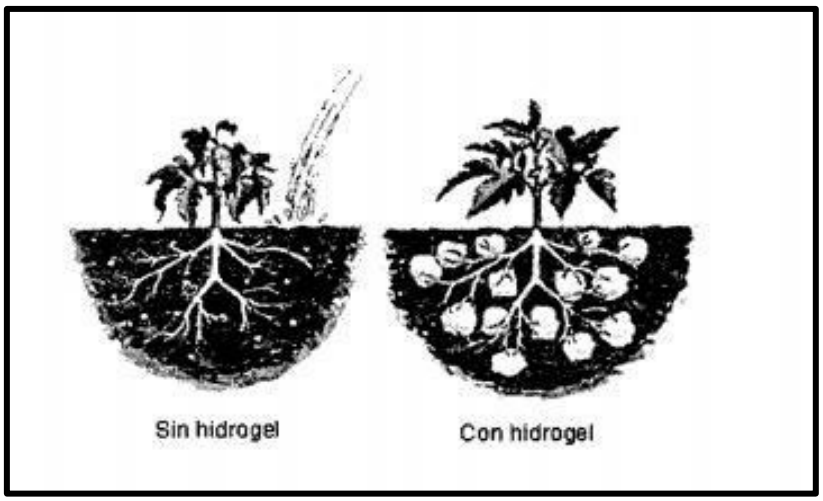
Las características de los suelos de cultivo como la textura, presencia de sales y de iones son factores influyentes en la capacidad de retención de agua; sin embargo, el empleo de hidrogeles mantienen la humedad disponible en las plantas, aunque la presencia de iones

divalente como Mg^{+2},Ca^{+2}, Fe^{+2} entre otros pueden causar un desplazamiento de las moléculas de agua ocasionando menor capacidad de retención, mientras que cationes monovalentes no afectan significativamente la retención de los hidrogeles (Ekebafe & Okieimen, 2011).

La implementación de este tipo de tecnología tiene como finalidad mejorar la capacidad de absorción de agua y nutrientes en las plantas, su aplicación asegura excelentes mejoras en la producción agrícola, en la figura 16 se observa el impacto de la implementación de los hidrogeles en la agricultura.

Figura 16

Representación de comportamiento de una planta al aplicar hidrogel



Fuente: *Hidrogeles mejoradores de cultivos agrícolas*. Obdulia Gonzales Hernández, 2007.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Descripción del reactor de tanque agitado

Para la síntesis de los hidrogeles fueron empleados reactores de tipo de tanque agitado (SRT: *continium stirring reactor tank*) con capacidades de 500ml y 1000ml siendo conectados en serie, además, está constituida con una tapa de 5 bocas que son entradas para la conexión de un sistema de línea de gas nitrógeno, termómetro, condensador, sistema de alimentación de los reactivos y el agitador (Rabat et al., 2016). El sistema está diseñado con un termóstato teniendo como función la circulación de agua a temperatura calientes y frías siendo controladas según las necesidades de la síntesis de reacción.

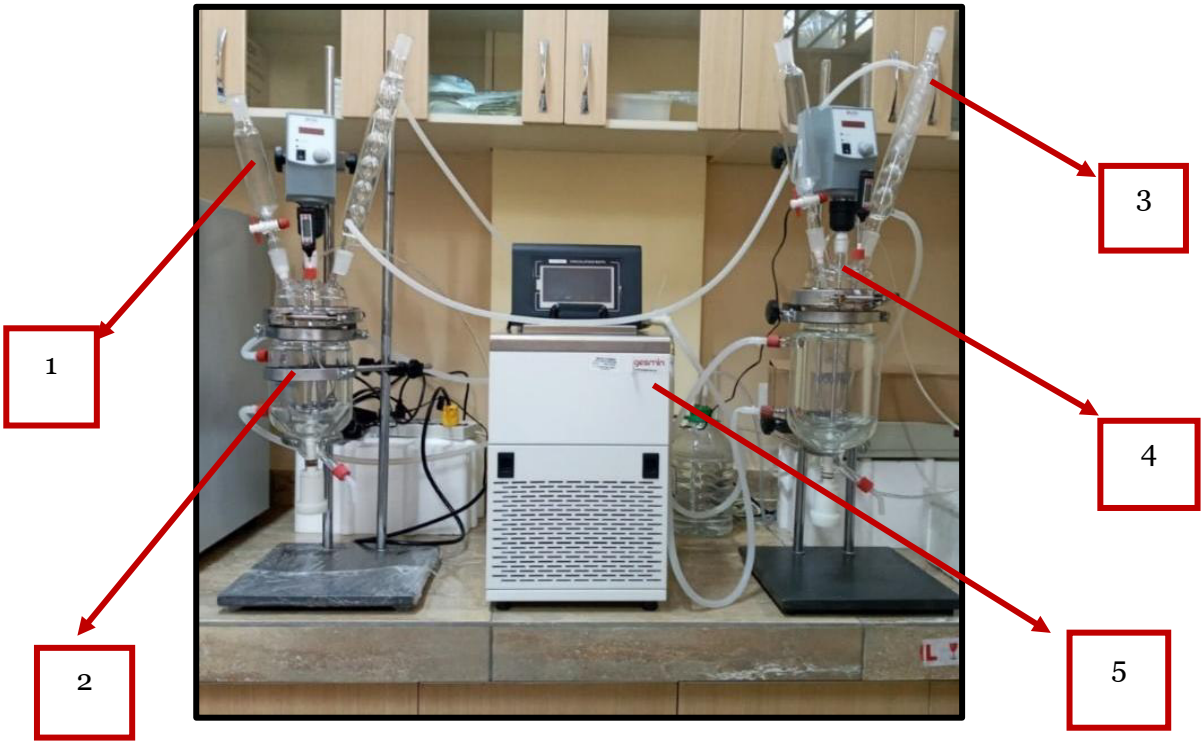
El reactor SRT presenta un diseño de un tanque con fondo redondeado, que cuenta con un agitador que facilita que la solución sea bien mezclada mediante la regulación de su velocidad que empuja el líquido en forma radial-tangencial permitiendo de ese modo mantener una distribución homogénea de la mezcla. Además, tiene otros accesorios como el termómetro que proporciona información de la temperatura para el control de las condiciones de reacción, el condensador y chaqueta del reactor permiten regular el calor liberado por la reacción de síntesis.

La operación del reactor de tipo STR (*stirring tank reactor*) a condiciones isotérmicas consiste en realizar un trabajo a temperaturas menores, entregando un estado donde se van reduciendo las reacciones secundarias que degradan el producto o se evite velocidades que perjudiquen la reacción, además estos tipos de reactores utilizan sistemas en fase líquida que es rodeado por una cámara a través de cual fluye un líquido refrigerante cuyo propósito es remover el calor de reacción.

A continuación, en la figura 17 se presenta el montaje de los reactores, cuyos accesorios son enumerados de la siguiente manera: (1) sistema de alimentación que permite el ingreso de los componentes, (2) reactor de capacidad de 500 ml (lado derecho) y 1000ml (lado izquierdo), (3) condensador regula el flujo del agua de la chaqueta, (4) tapa de 5 bocas y finalmente (5) baño termostático, además de presentar una salida del producto final ubicada en la base del reactor.

Figura 17

Montaje de los reactores de tipo STR en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Físicas-U.N.M.S.M



3.2 Obtención del hidrogel

3.2.1 Materiales

Para la síntesis de los hidrogeles fue empleada Celulosa cristalina (Sigma-Aldrich), Alcohol polivinílico (PVA, Labchimica), Ácido acrílico (AA, Sigma-Aldrich), $K_2S_2O_8$ (KPS), Central Drug House), Sulfito de sodio (Na_2SO_3, Central Drug House), Nitrato de amonio de

cerio (CAN, Sigma-Aldrich), N´N Metilenbisacrilamida (MBA, Central Drug House), Hidróxido de potasio (KOH, Central Drug House) y agua destilada. Para los tests de hinchamiento en soluciones salinas y diferentes tipos de pH fueron empleados los materiales como Cloruro de sodio (NaCl, Central Drug House), Cloruro de potasio (KCl, Central Drug House), Cloruro de Magnesio ($MgCl_2.6H_2O$, Himedia), Cloruro de Calcio ($CaCl_2.2H_2O$, Central Drug House), HCl (0.01N) y NaOH (0.01N).

3.2.2 Síntesis del hidrogel

Se adiciona al reactor la celulosa microcristalina en polvo y con la ayuda de un embudo, se agrega agua destilada para la disolución y se agita de forma continua a 300 rpm y a una temperatura de 40°C por un lapso de tiempo de 20 minutos. Luego se procede a la incorporación por goteo de la solución de KPS (cantidad preparada según Tabla.2) manteniendo agitación constante por 15 minutos para conseguir un mezclado óptimo, la incorporación del KPS debe realizarse ya en condiciones inertes (gas N_2). Después de la incorporación de la solución de KPS la temperatura debe subir a 50°C y la velocidad de agitación a 600 rpm, estos parámetros deben permanecer constantes durante el resto de la síntesis.

Posteriormente, se agregó el CAN previamente diluido en agua destilada al sistema de alimentación controlando un tiempo de agitación de 15 minutos, luego se incorporó el Na_2SO_3 manteniendo la agitación por 15 minutos. Enseguida se adiciona AA por goteo, previamente neutralizado con KOH (0.02N) al 75%W, luego de 15 minutos se añade el PVA, por último, después de otros 15 minutos la solución de agente reticulante fue incorporada por goteo. La reacción finaliza controlando con un tiempo de reacción de 4 horas y a la temperatura constante de 50° C con una agitación de 600 RPM. En la Tabla 3, se muestra las proporciones de los

reactivos que intervienen en la síntesis del hidrogel, mientras tanto en la Tabla 2 se detalla las formulaciones realizadas para cada muestra sintetizada a preparar.

3.2.3 Diseño experimental

Fue empleado el software Minitab 19 para el desarrollo de un diseño de experimento del tipo factorial completo considerando dos factores: relación de polímeros (CEL/PVA) y el porcentaje de agente entrecruzante con tres niveles para cada factor, siendo el diseño 3^2. En la tabla 2, se proporciona la información de las cantidades a seguir en el desarrollo de la síntesis del hidrogel, además se muestra la representación mediante códigos para luego guiarnos en las caracterizaciones a realizar.

Tabla 2

Proporciones de las cantidades de los componentes a emplear en síntesis del hidrogel

Código de muestra	CEL	PVA	Relación entre CEL/PVA	%MBA con respecto a masa de AA
M-1	1	2	0.5	3
M-2	1	2	0.5	3.5
M-3	1	2	0.5	4
M-4	1.4	4.54	0.308	3
M-5	1.4	4.54	0.308	3.5
M-6	1.4	4.54	0.308	4
M-7	1.8	7.08	0.254	3
M-8	1.8	7.08	0.254	3.5
M-9	1.8	7.08	0.254	4

En la tabla 3, se presenta los parámetros que deben ser considerados durante el desarrollo de proceso de reacción, para obtener el hidrogel deseado, estas condiciones deben ser controladas para evitar inconvenientes durante la etapa de mezclado de componentes.

Tabla 3

Parámetros que condicionan el proceso de síntesis del hidrogel

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura de reacción	50	°C
Tiempo de reacción	4	horas
Temperatura de disolución de la celulosa	35	°C
Velocidad de agitación de la reacción	550-600	RPM

En la tabla 4, se detalla las proporciones requeridas de todos los componentes y reactivos a incorporar durante la síntesis del hidrogel, asimismo el volumen de agua destilada necesaria para la disolución, además tales proporciones deben ser empleadas de acuerdo a la capacidad del reactor a utilizar.

Tabla 4

Proporciones de reactivos que se incorporan en la síntesis del hidrogel

Proporciones constantes para la síntesis		
Reactivos	Cantidad de reactivos (g)	Volumen de agua destilada (ml)
Cel	*	50
PVA	*	33.33
AA		10
MBA	*	2
KOH	6.0872	27.321
KPS	0.2	10
Na_2SO_3	0.066	3.3
CAN	0.04	4

(*) Corresponde a las cantidades formuladas en la tabla 2 según el código de muestras a realizar en la experimentación de la síntesis del hidrogel.

3.3 Caracterización del Hidrogel

3.3.1 Hinchamiento en agua destilada

Pesar previamente los filtros de tela secos y húmedos en agua destilada e incorporar cuidadosamente la cantidad de hidrogel seco entre 0.05 a 0.07 g, luego se introducen en el vaso de precipitado con agua destilada controlando el tiempo de medida de hinchamiento del hidrogel. Los períodos de medición de la masa fueron progresivamente prolongados desde 1, 3, 5 minutos llegando a periodos de horas en la etapa de equilibrio. Luego fue aplicada la ecuación 1 para determinar el hinchamiento en agua destilada.

$$Hinchamiento\ \left(\frac{g\ hidrogel\ húmedo}{g\ hidrogel\ seco}\right) = \frac{W_t - W_m - W_0}{W_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ecuación\ (1)$$

Donde:

W_t peso de hinchamiento en determinado tiempo, W_m peso de la malla húmeda y W_0 peso de la muestra de hidrogel seco.

3.3.2 Hinchamiento en soluciones salinas

Fueron preparadas soluciones a una concentración de 10 mmol/L de las sales de NaCl, KCl, $MgCl_2.2H_2O$ y $CaCl_2.6H_2O$. El procedimiento consiste en pesar el hidrogel seco en una cantidad aproximada de 0.05 a 0.08g e incorporarlos en filtros de tela para luego sumergirlos en vasos de precipitado que contienen las soluciones preparadas. Los períodos de toma de masa fueron progresivamente prolongados de 1, 3, 5, minutos llegando a periodos de horas en la etapa de equilibrio. Luego fue aplicada la ecuación 1 para determinar el hinchamiento en soluciones salinas.

3.3.3 Hinchamiento en medio ácido (pH=5) y medio básico (pH=9)

Fueron preparadas soluciones ácida de HCl (pH=5) y básica de NaOH (pH=9) y colocados en vasos de precipitado en donde fueron sumergidos los filtros de telas conteniendo el hidrogel seco y previamente pesado con cantidades comprendidas entre 0.05 a 0.08g. Luego fue aplicada la ecuación 1 para determinar el hinchamiento en soluciones salinas.

3.3.4 Deshinchamiento a 40°C

Fue registrada la masa inicial de las muestras de hidrogel hinchado en agua destilada y llevados a estufa a una temperatura constante de 40°C, registrando su peso cada 10, 20, 30, minutos llegando a horas próximas de su masa en equilibrio. Posteriormente, fue aplicada la ecuación 2 para determinar la cinética de deshinchamiento.

$$Deshinchamiento\ \frac{(gr\ hidrogel\ húmedo\ final)}{(gr\ hidrogel\ húmedo\ inicial)} = \frac{Wf}{Wi} * 100\% \ldots\ldots\ldots\ldots ecuación\ \ (2)$$

Donde:

W_f peso del hidrogel después de un periodo de exposición al calor en un determinado tiempo, W_i peso inicial de hidrogel húmedo.

3.3.5 Caracterización por Espectrometría Infrarroja (FTIR)

Las muestras de hidrogel fueron analizadas con el espectrofotómetro FTIR Shimadzu, modelos IR TRACER 100; para ello se empleó el dispositivo ATR (Reflectancia Total Atenuada) que incluye discos que permiten el análisis directo de la muestra en el equipo, el análisis fue realizado en un intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm-1. Este análisis se llevó a cabo en el laboratorio de Ingeniería Química de la UTEC.

3.3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta prueba de análisis de SEM del hidrogel fue realizada en el Departamento de la Facultad de Ciencias - UNI que cuenta con un equipo de la marca HITACHI de modelo SU 8230 empleando una franja de corriente comprendida entre 3kV y 30 kV y resoluciones comprendidas entre X300 y X3000.

En el siguiente esquema se presenta el flujograma que detalla los pasos realizados para la obtención del hidrogel, además considerando dos etapas que es la síntesis del polímero y la caracterización, permitiendo de ese modo identificar las propiedades que posee el polímero sintetizado.

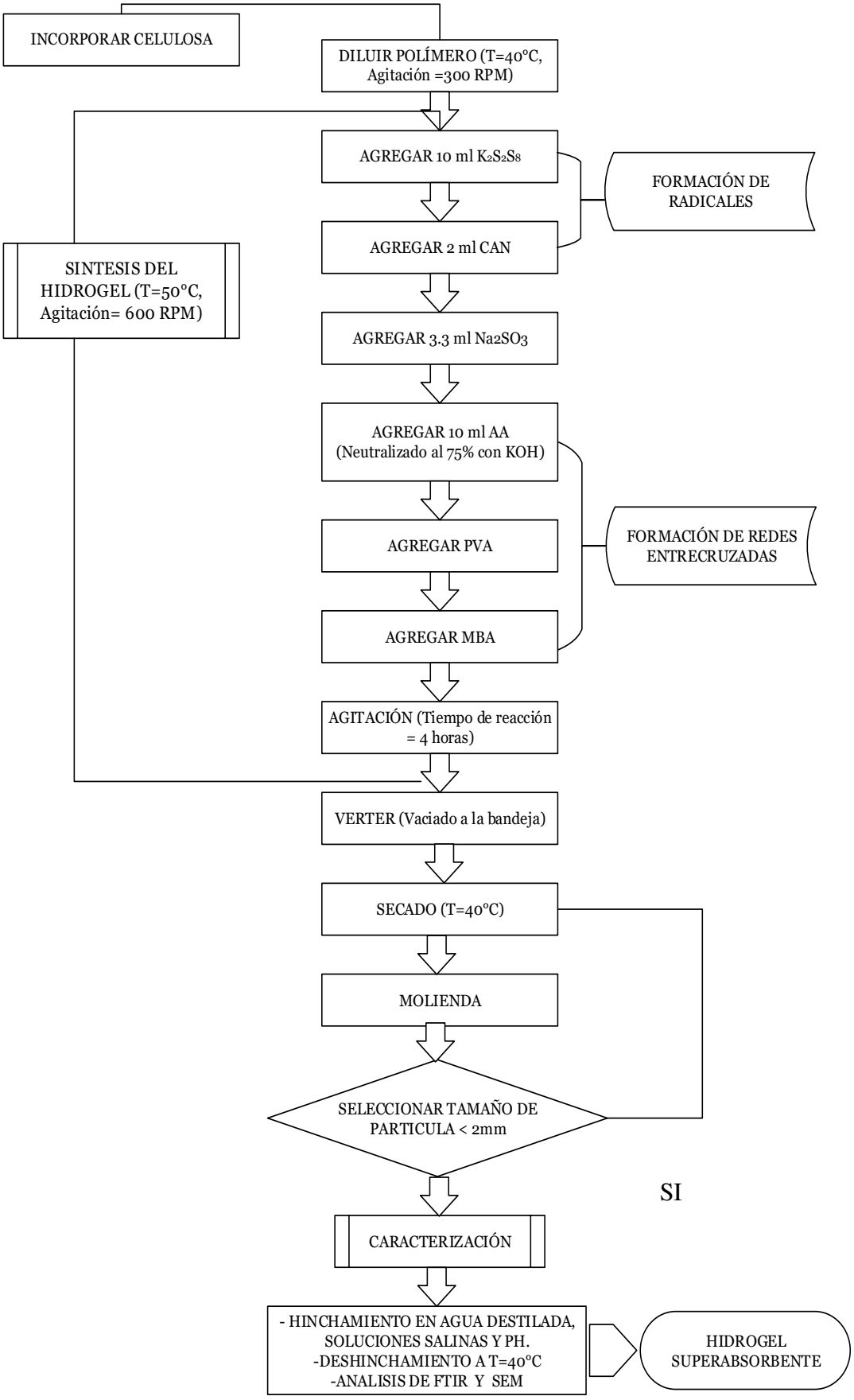


Figura 18 Flujograma de la obtención de un hidrogel

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados experimentales obtenidos para la síntesis del hidrogel, la evaluación de su capacidad de hinchamiento y deshinchamiento en diferentes medios. Además, se presentará el análisis estadístico para comprender la influencia de los parámetros en el proceso de las síntesis del hidrogel y finalmente se muestra la caracterización por FTIR y SEM de las muestras que presentaron mayor capacidad de hinchamiento.

4.1 Síntesis del hidrogel

La obtención del hidrogel se da a través de una secuencia de reacciones, que permite construir un mecanismo de cadenas largas para luego ser entrecruzadas y así formar la red polimérica. La reacción de polimerización consta de una serie de etapas como la iniciación, propagación y terminación; siendo la etapa intermedia de propagación donde se da la formación de cadenas largas en un tiempo corto, en comparación a las demás etapas.

a. Iniciación

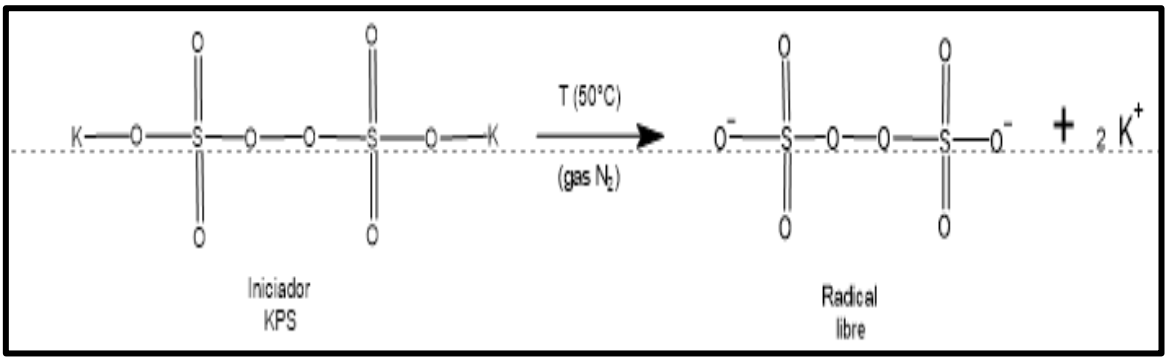
Surge con la incorporación de los iniciadores empleados que son KPS y CAN que fueron introducidos en el reactor a condiciones inertes (gas N_2), estas condiciones evitan la oxidación y formación de sustancias extrañas durante la síntesis. El KPS posibilita formar un ion de hidrógeno, proveniente de los grupos hidroxilos (-OH-) de la celulosa cediendo al oxígeno formar un radical. El otro iniciador CAN tiene la función de interactuar mediante reacciones redox con algunos OH- o enlaces de C-C de la celulosa formando así complejos (Mondal & Haque, 2019).

A continuación, en la figura 19, se presenta la reacción de la etapa de iniciación donde se indica que los iones de potasio son disociados para dar formación a radicales libre de sulfato,

mientras tanto en la figura 20, se muestra la formación de radicales de celulosa al interactuar con los iones de sulfato los cuales fueron activados a la temperatura de 50°C.

Figura 19

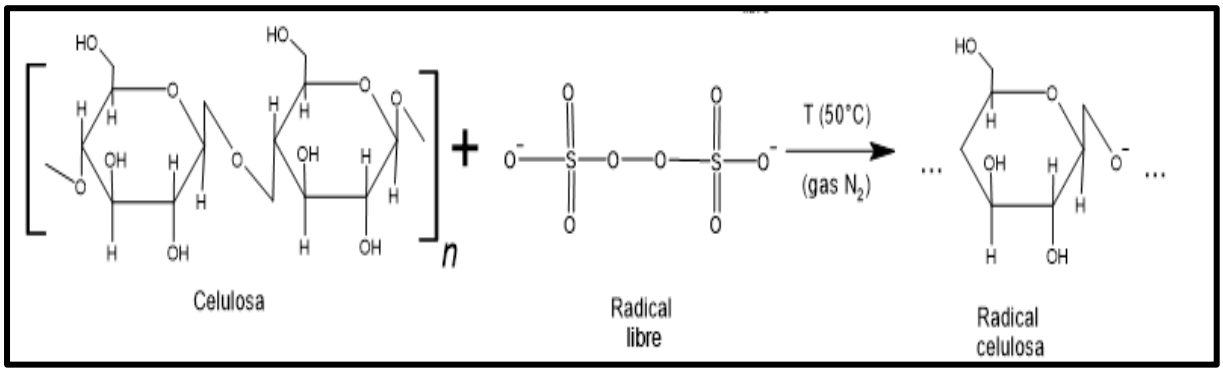
Disociación del KPS llevado a una T=50°C



Fuente: Adaptado de Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels. Abdulraheim M. A.Hasan and Manar El-Sayed Abdel- Raouf, 2019

Figura 20

Formación de radicales libres de celulosa ante la incorporación del KPS



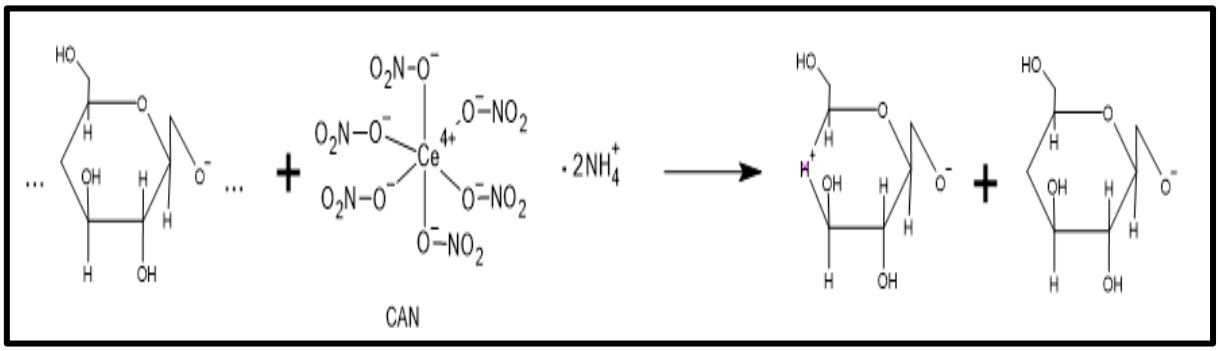
Fuente: Adaptado de Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. Shahid Bashir et al., 2020.

La incorporación del CAN permite la formación de algunos complejos pues ocurre la unión con el radical de celulosa, quedando libre los iones de amonio provenientes del iniciador

CAN, también quedan más radicales de oxígeno perteneciente a la celulosa, así como se aprecia en la figura 21.

Figura 21

Incorporación de CAN con los radicales de celulosa formados



Fuente: Adaptado de las reacciones de iniciadores químicos *de "Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión"*. Diana Soto & Haydee Oliva (2012)

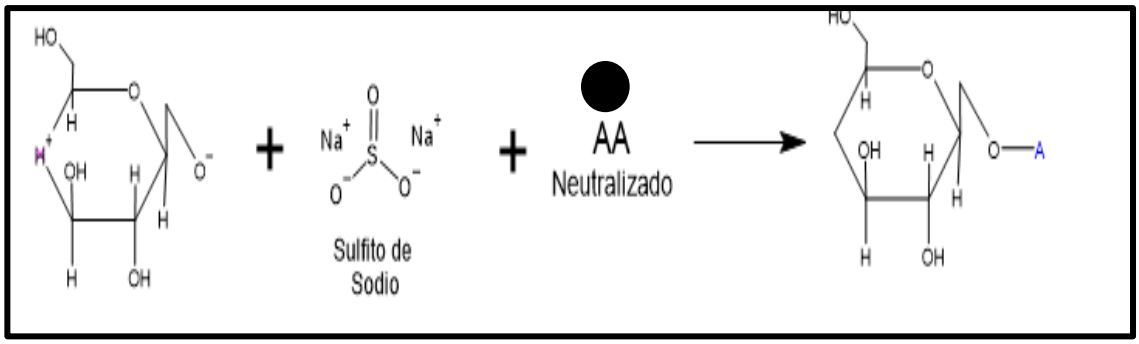
b. Propagación:

En la propagación los monómeros o polímeros comienzan a crecer y formar cadenas más largas para obtener una serie de uniones de polímero. Esta etapa comienza adicionando al sistema el sulfito de sodio, el cual interviene reduciendo la formación de espuma cuando se añade AA neutralizado al sistema (proceso en el cual se forman las sales de acrilato de potasio). Este procedimiento permite la interacción entre los radicales formados de la celulosa, AA y el PVA para la formación de cadenas poliméricas, durante la incorporación de estos componentes se aprecia la apariencia viscosa de un gel.

Mediante la figura 22, se presenta un esquema de la reacción que ocurre a partir del radical de celulosa al añadirse al AA neutralizado dando lugar a un polímero con mayor tamaño de cadena.

Figura 22

Incorporación del sulfito de sodio y el ácido acrílico neutralizado para reaccionar con los radicales libres de celulosa

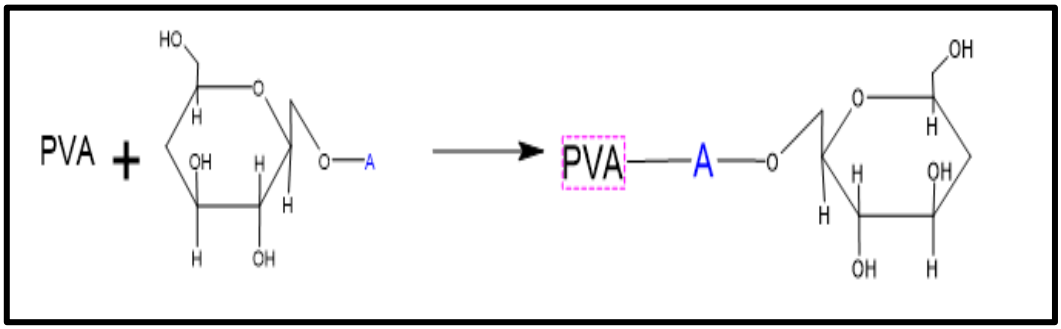


Fuente: Adaptado de *"Green chemistry approach for preparation of hydrogels for agriculture applications through modification of natural polymer and investigating their swelling properties".* Manar Elsayed et al., 2018.

En la figura 23, se muestra la unión del PVA por medio de una ramificación de la cadena anteriormente formada, accediendo así a un anclaje, dando lugar a la conformación de cadenas con mayores tamaños.

Figura 23

Incorporación del PVA a la cadena polimérica de Celulosa y ácido acrílico



Fuente: Adaptado de *"Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, Characterization, Swelling/Reswelling and biodegradability" de* Warunee Tanan et al., 2018.

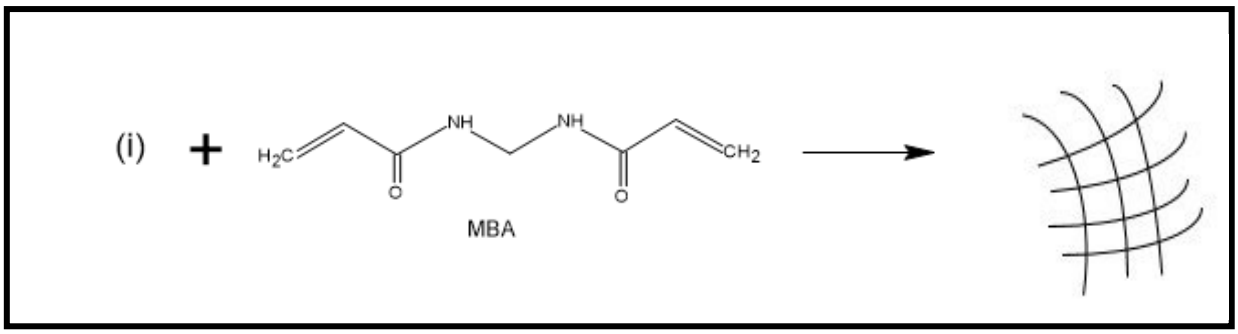
c. Terminación:

Finalmente, el agente entrecruzante permite la formación de redes tridimensionales con los polímeros formados en la etapa de propagación. Este mecanismo es denominado "reacomodamiento entre cadenas", de esta forma se finaliza la formación del hidrogel.

Con la figura 24, se representa como (I) al esquema de la estructura formada la figura 23, que al ser incorporada con el agente entrecruzante se adquiere un aspecto de mallas reticuladas que simboliza a la estructura de un gel conformada por las uniones de cadenas de polímeros añadidos.

Figura 24

Representación de la formación de las redes tridimensionales del hidrogel con la incorporación del agente entrecruzante

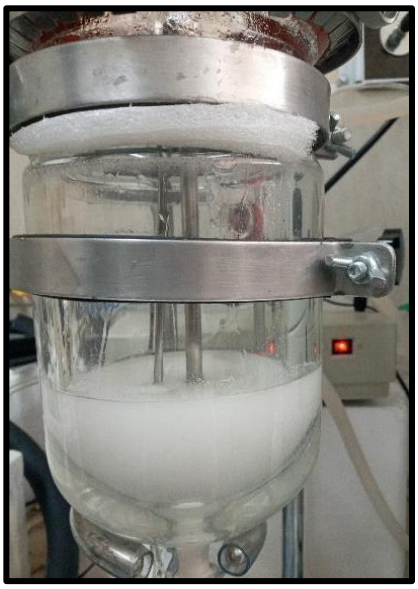


Fuente: Adaptado de *"Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, Characterization, Swelling/Reswelling and biodegradability" de* Warunee Tanan et al., 2018.

Mediante la figura 25, se presenta la etapa final para la obtención de hidrogel, adquiriendo un aspecto más viscoso conforme que transcurre su tiempo de reacción, produciéndose de ese modo la formación de redes que confiere a la naturaleza de un gel característico de un polímero sintetizado.

Figura 25

Etapa final de síntesis del hidrogel en el reactor STR



Secado: El polímero obtenido fue vertido en un molde de plástico y llevado a estufa programado a una temperatura de 40°C, fue dejado hasta apreciar masa constante, a través del contacto entre el molde y la estufa sucede la transferencia de calor facilitando la separación de contenido de líquido por medio de vaporización térmica hasta obtener el polímero solidificado. La apariencia final del producto seco es de una resina blanquecina transparente, ver la figura 26, posterior al secado del hidrogel se procedió a la molienda.

Figura 26

Hidrogel obtenido luego del proceso de secado en una estufa



Molienda: Obtenido el hidrogel seco fue cortado en pequeños pedazos para luego proceder a reducir el tamaño de partícula, este procedimiento fue realizado con un mortero de porcelana, siendo reducidas hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 mm de longitud para emplearlas en las caracterizaciones de hinchamiento.

La masa obtenida de las muestras estuvo en un rango de 40.866g - 50.127g luego de ser molidos manualmente. En la figura 27 (a), muestra el hidrogel desprendido del molde colocadas en bolsa ziplot para ser conservadas de esa manera en la estufa, por otro lado, en la figura 27 (b), se aprecia cuando el hidrogel está en etapa de molienda con el mortero de porcelana.

Figura 27

Muestras de hidrogeles a base de celulosa, PVA y ácido acrílico preparados para el proceso de molienda



Figura 28

Comparación de los tamaños de partícula de los hidrogeles



En la figura 28, se presenta las muestras de hidrogeles colocadas en pequeñas bolsas de ziplot las cuales fueron obtenidas a menor tamaño de partícula, para ello se aplicó un tipo de molino eléctrico para una obtención de partículas más homogéneas donde se ejerce mayor presión en la reducción de su medida, así luego se procede a realizar una comparación de la reproducibilidad entre las muestras de M-1, M-4 y M-7 para distinguir cuanto varía el hinchamiento cuando son sumergidos en soluciones de pH.

4. 2 Evaluación del Hinchamiento/Deshinchamiento en diferentes medios

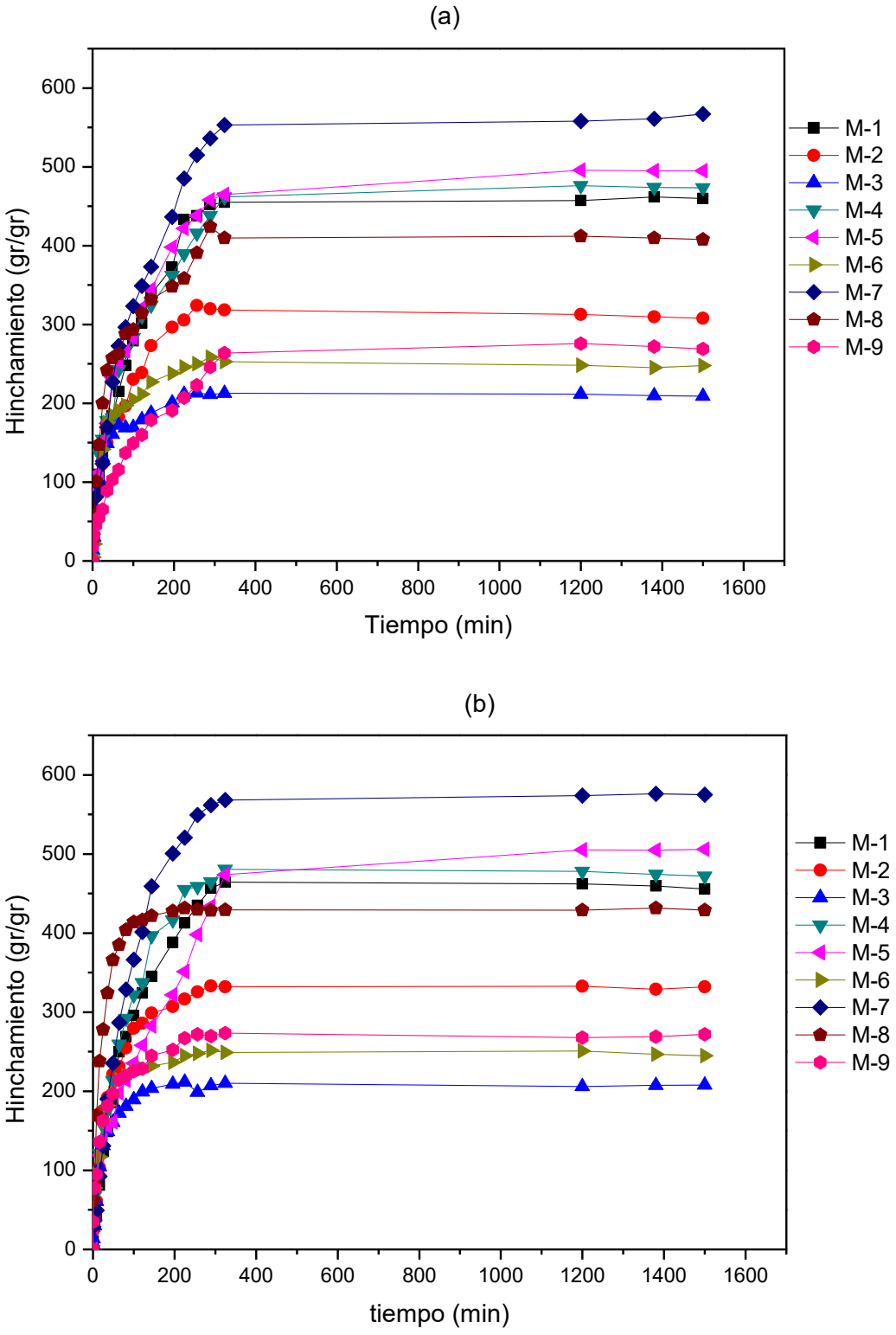
4.2.1 Hinchamiento en agua destilada

La gráfica 1. (a) y 1. (b) representan las curvas cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles de una primera evaluación y una segunda evaluación de hinchamiento, en ella se agrupa en relación a CEL/PVA las tres formulaciones destacando con un mayor incremento de volumen correspondientes a los códigos de M-1, M-5 y M-7. De las dos evaluaciones de hinchamiento, la primera se llevó a cabo con muestras de hidrogeles con un tamaño de partícula de 1 mm aproximadamente que fueron obtenidas de una molienda manual, tales volúmenes de hinchamiento alcanzaron valores de 461.76, 495.83 y 566.82 gr/gr según las formulaciones ya mencionadas anteriormente, por otro lado, las demás muestras obtuvieron una ligera variación entre el rango siendo el de menor hinchamiento de 213.04 gr/gr.

En el caso de la segunda evaluación, se comparó de la misma manera el cual se aprecia que alcanzaron 464.44, 505.77 y 575.89 gr/gr pertenecientes a los códigos de M-1, M-5 y M-7 respectivamente, luego en relación a las demás muestras se obtuvo como menor volumen a 211.74 gr/gr de hinchamiento. En ambas evaluaciones, las formulaciones de M-1, M-4 y M-7 poseen mayor hinchamiento y menor volumen corresponde a M-3, los datos experimentales de las evaluaciones de hinchamiento son mostrados en el Anexo (1).

Gráfica 1

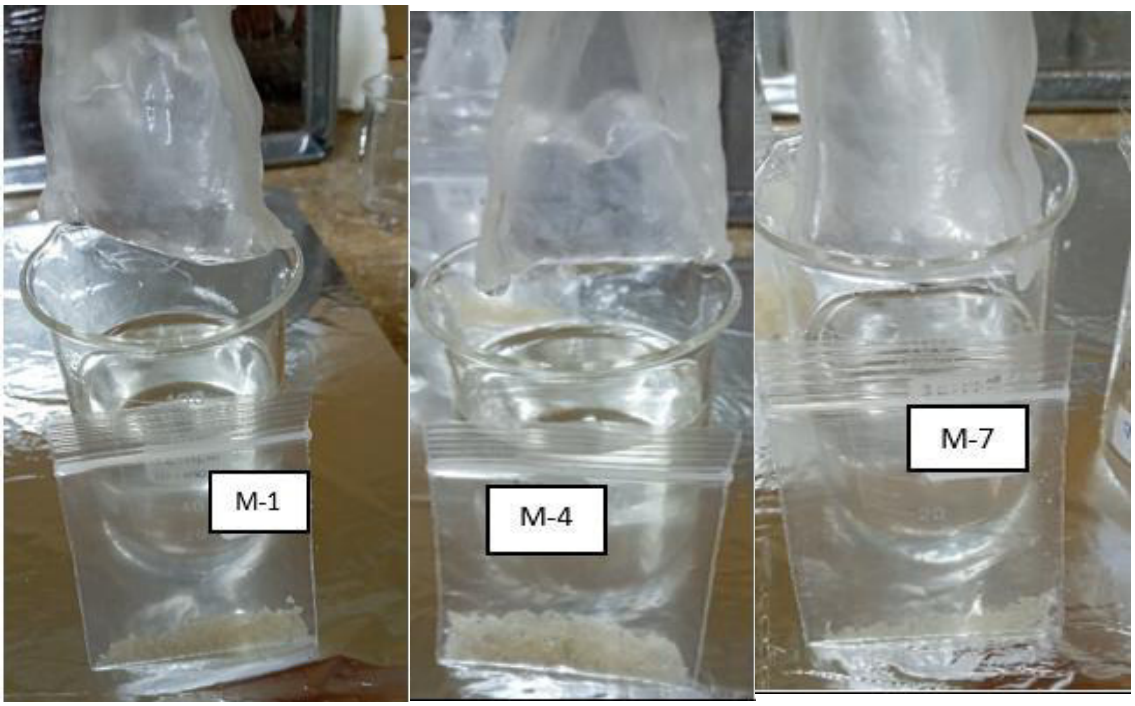
Curvas de Hinchamiento en agua destilada



A continuación, se presenta en la figura 29, las muestras de hidrogeles hinchados luego de ser sumergidas en agua destilada, apreciándose tal variación de su masa con el transcurso de tiempo promedio de 300 minutos, evidencian un mayor hinchamiento para las formulaciones de M-1, M-4 y M-7, siendo aquellas correspondientes a diferentes proporciones de la relación entre CEL/PVA y con una diferente concentración de agente entrecruzante entre 3% y 3.5%.

Figura 29

Muestras de volúmenes de hidrogeles hinchados en agua destilada



Para comprender las diferentes tendencias de hinchamiento para cada formulación, se observa una vez alcanzado su estado de equilibrio se produce un ligero incremento o reducción en el volumen, tal comportamiento es efectuado por estructura propia según los grupos hidrofilicos o hidrófobos que lo conforman; siendo para el primer caso, que proporcionan una interaccionan de adherencia con las moléculas de agua produciéndose de ese modo un aumento en el volumen por la hidratación inmediata; sin embargo, ocurre un fenómeno de descenso en su hinchamiento causado por la interacción con grupos hidrófobos, los cuales no permiten una

asociación con las moléculas de agua, por ello, se manifiesta un comportamiento diferente y particular, evidenciado de ese modo en las tendencias de hinchamiento que alcanzaron un determinado estado de equilibrio.

Según trabajos publicados reportan que hidrogeles conformados por celulosa, PVA o ácido acrílico, constituyen una formación de grupos hidroxilos, carbonilos y aminas, de acuerdo con Mignon et al., (2019); entonces la incorporación de tales componentes conformados por grupos hidrofilicos concede una organización de redes tridimensionales, ya sean atribuidas a un entrecruzamiento físico o químico, facilitando un almacenaje con grandes cantidades de agua entre las estructuras internas de los hidrogeles (Tanan et al., 2019). Por lo tanto, los hidrogeles compuestos con esta clase de polímeros atraen a las moléculas de agua, resultando de ese modo, un progresivo incremento en su capacidad de hinchamiento.

Por otra parte, la incorporación del agente entrecruzante causa efecto en el hinchamiento, tal mención es verificado según datos experimentales mostrando que a menor concentración de agente entrecruzante el comportamiento es favorable en el incremento de volumen, esto es corroborado por Hasan & Abdel-Raouf, (2019), quienes confirman que la incorporación de agente entrecruzante causa influencia en el comportamiento de hinchamiento; entonces, la composición del agente entrecruzante participa dando flexibilidad a las redes del hidrogel otorgándoles una predisposición entre sus aberturas para facilitar una mejor absorción de las moléculas de agua (Liu et al., 2013).

Cabe mencionar, un proceso de hinchamiento genera cambios en la estructura interna del hidrogel, produciéndose de esa manera un comportamiento peculiar para cada formulación; por lo tanto, ante la presencia de un estímulo como el caso de un solvente se induce a un cambio, causando una alteración entre sus redes por acción de la presión osmótica que ejerce influencia cuando se absorbe moléculas de agua, así lo describe Song et al., (2020). Según lo mencionado,

la relación de CEL/PVA y agente entrecruzante causan gran efecto en el comportamiento del hinchamiento de un hidrogel, siendo estos componentes que contribuyen en la expansión de las redes de un polímero de acuerdo a las cantidades a emplear en una síntesis.

Asimismo, para comprender el comportamiento del transporte de las moléculas de agua cuando ingresan e interactúan con la estructura interna del hidrogel son interpretados por el mecanismos de difusión cinética, tales descripciones mencionan que velocidad cinética adoptada por las moléculas del solvente que ingresan en una matriz polimérica depende de la composición química del polímero y propiedades del solvente que en conjunto definen tal mecanismo de difusión; además, la presión seria otro factor que ejerce el cambio en un determinado tiempo movilizando las moléculas de líquido se desplacen hasta alcanzar cubrir todas las cavidades (estado de equilibrio). Para el campo de la agricultura y medicina, los mecanismos de difusión más empleadas para descripción del transporte cinético son los modelos de Fick y Schott´s.

Un comportamiento de tipo Fick, indica que corresponde al transporte ideal del agua o solvente representado por el coeficiente cinético "*n*"; es decir, existe una libre difusión de sus moléculas mostrando que las conformaciones de la estructura interna del polímero no interfiere (relajación polimérica); sin embargo, cuando ocurre la existencia de un comportamiento No Fickian, se explicaría por una relajación del polímero mostrando cierto grado determinado por sus poros conformados concediendo características al proceso de difusión.

Mientras tanto, el modelo de Schott es aplicable cuando el comportamiento de hinchamiento sucede para periodos más largos, siendo de difusión cinética que obedece un modelo de segundo orden el cual se describe por la velocidad de hinchamiento del gel que está controlada por difusión del solvente como la relajación de las cadenas poliméricas.

En la tabla 5, se muestra la comparación entre dos modelos que expresan el comportamiento de difusión cinética, tales mecanismos emplean valores correlacionales de R^2 que son indicadores acerca de la predicción de dicho fenómeno.

Tabla 5

Comparación de los modelos de Difusión cinética

Código de muestras	Primera evaluación				Segunda evaluación			
	Modelo Fick		Modelo Schott		Modelo Fick		Modelo Schott	
	R^2	n	R^2	Wteo	R^2	n	R^2	Wteo
M-1	0.734	0.656	0.9980	476.190	0.902	0.531	0.9977	471.190
M-2	0.648	0.544	0.9986	312.500	0.851	0.393	0.9993	333.333
M-3	0.612	0.504	0.9960	212.766	0.778	0.362	0.9996	208.333
M-4	0.669	0.580	0.9980	497.000	0.927	0.407	0.9979	503.000
M-5	0.727	0.654	0.9987	529.000	0.968	0.522	0.9919	523.316
M-6	0.659	0.557	0.9990	255.000	0.825	0.260	0.9998	253.000
M-7	0.743	0.652	0.9974	588.235	0.903	0.513	0.9960	625.000
M-8	0.635	0.566	0.9993	416.667	0.784	0.277	0.9999	434.783
M-9	0.775	0.587	0.9970	285.714	0.851	0.272	0.9996	270.270

Las formulaciones con códigos de M-1 y M-7 mantuvieron su valor de $n>0.5$ para ambas evaluaciones, mientras tanto, las demás formulaciones presentaron un comportamiento donde alcanzaron un valor de $n<0.5$ en la segunda evaluación.

A continuación, se presenta la comparación entre Rdif (relación de difusión) y Rrel (relación de relajación) que indican acerca del comportamiento de cambio entre las redes del polímero, efecto producido durante el transporte de movilidad e interacción del fluido con las uniones del hidrogel, tal flexibilidad de cambio surge debido a la concentración de moléculas acomodadas sobre la superficie de la cadena polimérica que conceden tal comportamiento.

De acuerdo a los datos obtenidos, se observa que para los códigos de M-1 y M-7 existe comportamiento donde las moléculas del fluido gobiernan con mayor movilidad entre las redes poliméricas generando transporte, ingresando de manera más factible manifestando una apariencia donde se promueve un predominio de la flexibilidad de las redes y así produciendo una relajación entre ellas (Rdif<< Rrel), lo mencionado es una característica propia de un fenómeno de transporte Fick (Caso I).

Sin embargo, las demás muestras sumergidas conforman un comportamiento de difusión diferente propias de un transporte No Fick, tal fenómeno surge por una difusión muy rápida en comparación con la relajación (Rdif>>Rrel) llegándose a una absorción directamente proporcional con el tiempo (Caso II), pero cuando la relación es semejante entre su difusión y relajación (Rdif ≈ Rrel) ocurre un transporte anómalo; según estudios reportados señalan que la mayoría de hidrogeles se encuentran con valores entre $0.5 < n < 1$ y son pocos los artículos que reportan valores de $n < 0.5$ así lo menciona (Ganji et al., 2010).

En la tabla 6, se muestra resultados de la variación de masa en hidrogeles que fueron sumergidos en agua destilada por un largo periodo de tiempo (60 días), mostrándose en algunas un ligero incremento en su volumen de hinchamiento como en caso de las formulaciones de M-1, M-5 y M-7 con una variación de 6.35%, 5.31% y 10.01% respectivamente; por otra parte, las demás formulaciones presentaron disminución en su volumen de hinchamiento llegando a reducirse en un rango de 5.71 a 26.55%.

Tabla 6

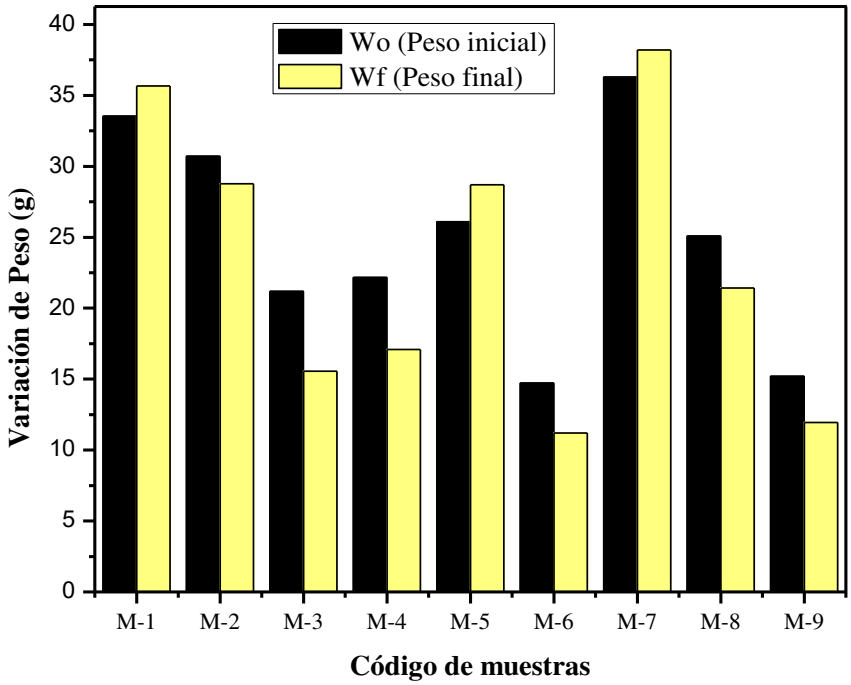
Datos de variación de peso en las muestras de hidrogeles por un periodo de 60 días

Formulación del hidrogel	Peso inicial (g)	Peso final (g)	%Variación de peso del hidrogel
M-1	33.542	35.672	6.35
M-2	30.715	28.774	-6.32
M-3	21.182	15.558	-26.55
M-4	22.156	17.102	-22.81
M-5	26.095	28.706	10.01
M-6	14.729	11.199	-23.97
M-7	36.282	38.209	5.31
M-8	25.074	21.419	-14.58
M-9	15.206	11.952	-21.40

Según lo descrito, en la gráfica 2 se muestra una comparación de la variación de los pesos iniciales y finales de un hidrogel sumergido en agua destilada durante 60 días, lo cual evidencia la propiedad de elasticidad de un polímero que tiene la capacidad de absorber o liberar moléculas de agua según permita tal flexibilidad de las redes del gel, por lo tanto, se manifiesta un cambio de variación en su volumen ya sea hinchándose o encogiéndose (Caccavo et al., 2018).

Gráfica 2

Variación de peso del hidrogel durante un periodo de 60 días de Hinchamiento



4.2.2 Hinchamiento en soluciones salinas

Los resultados proporcionados del hinchamiento en agua destilada se consideran 3 formulaciones representativas según la relación de CEL/PVA y entrecruzante para realizar comparaciones al ser sumergidas en soluciones salinas que corresponden a $NaCl_{(ac)}$, $KCl_{(ac)}$, $CaCl_{2(ac)}$ y $MgCl_{2(ac)}$, evaluadas a dos concentraciones diferentes; asimismo, se llevó a cabo a diferentes valores de pH (ácido/básico) para las formulaciones que tienen como código de M-1, M-5 y M-7.

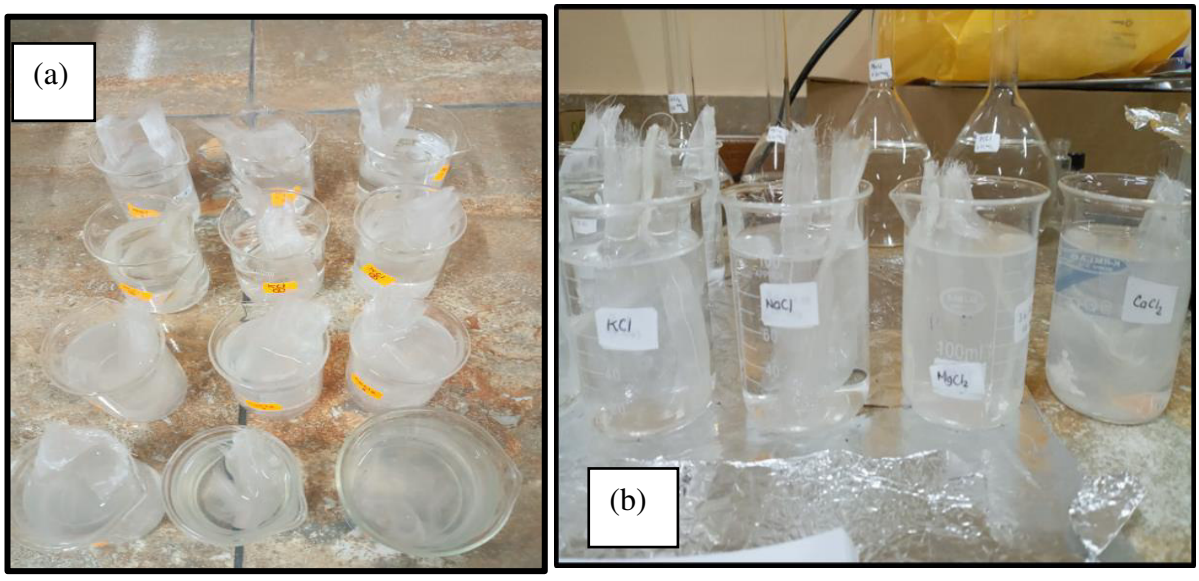
Según reportes de estudios acerca de evaluaciones de hinchamiento con soluciones salinas, señalan que los iones pertenecientes como Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} y Mg^{+2} son loa principales nutrientes para los suelos de cultivo siendo de mayor disponibilidad, además tales estudios indican que a una concentración de 10mM es considerada como un valor medio presente en las

células de la raíz de una planta, lo mencionado es corroborado en un estudio sobre salinidad en la agricultura desarrollada por Lamz & Gonzales (2013); asimismo, los estudios revelan que los suelos de cultivo existe la presencia de un grupo de sales que mayormente se encuentran como el NaCl, cloruros y sulfatos que proveen los iones de Na^{+}, Ca^{+2} y Mg^{+2}, los cuales influyen en el estrés hídrico de la planta. Por ello, para el estudio del efecto de las soluciones salinas se evaluó con tales sales llevadas a dos diferentes concentraciones para analizar el comportamiento del hidrogel ante estos cambios.

En la figura 30, se muestra cuando las muestras se encuentran en inmersión de las soluciones salinas, detectándose para la figura (a) una variación en su color mostrando en una turbidez adquirida conforme transcurre el tiempo de sumersión o contacto con la solución siendo cada fila correspondiente a una código de muestra; por otro lado, con la figura (b) se aprecia un cambio en la apariencia de hinchamiento del hidrogel cuando son soluciones de $CaCl_{2(ac)}$ y $MgCl_{2(ac)}$ convirtiéndolo en un polímero con aspecto que presento inicialmente alcanzando solo los 25 minutos de inmersión.

Figura 30

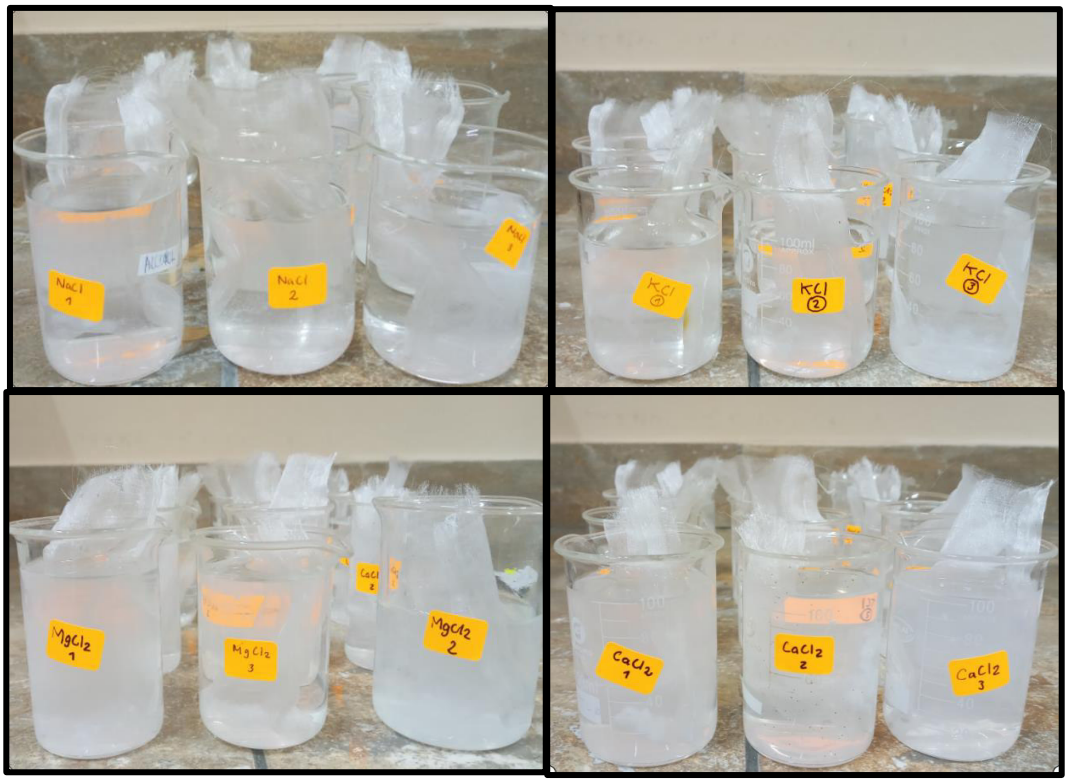
Hinchamiento de hidrogeles en 4 diferentes soluciones salinas de $NaCl_{(ac)}$, $KCl_{(ac)}$, $CaCl_{2(ac)}$ y $MgCl_{2(ac)}$



La figura 31, muestra las tonalidades adquiridas de las soluciones, teniendo en la parte superior a las soluciones que presentan iones que pertenecen al grupo alcalino donde se evidencia que una turbidez en el cual la solución conserva su color; no obstante, aquellas muestras de la parte inferior que están conformadas por soluciones que contienen grupos no alcalinos adoptan una turbidez cambiando a un aspecto más opaco, entonces la sumersión de las muestras al entrar en contacto con soluciones que conforman por diferente grupo de iones produce un efecto en el hidrogel debido a la influencia de la carga iónica.

Figura 31

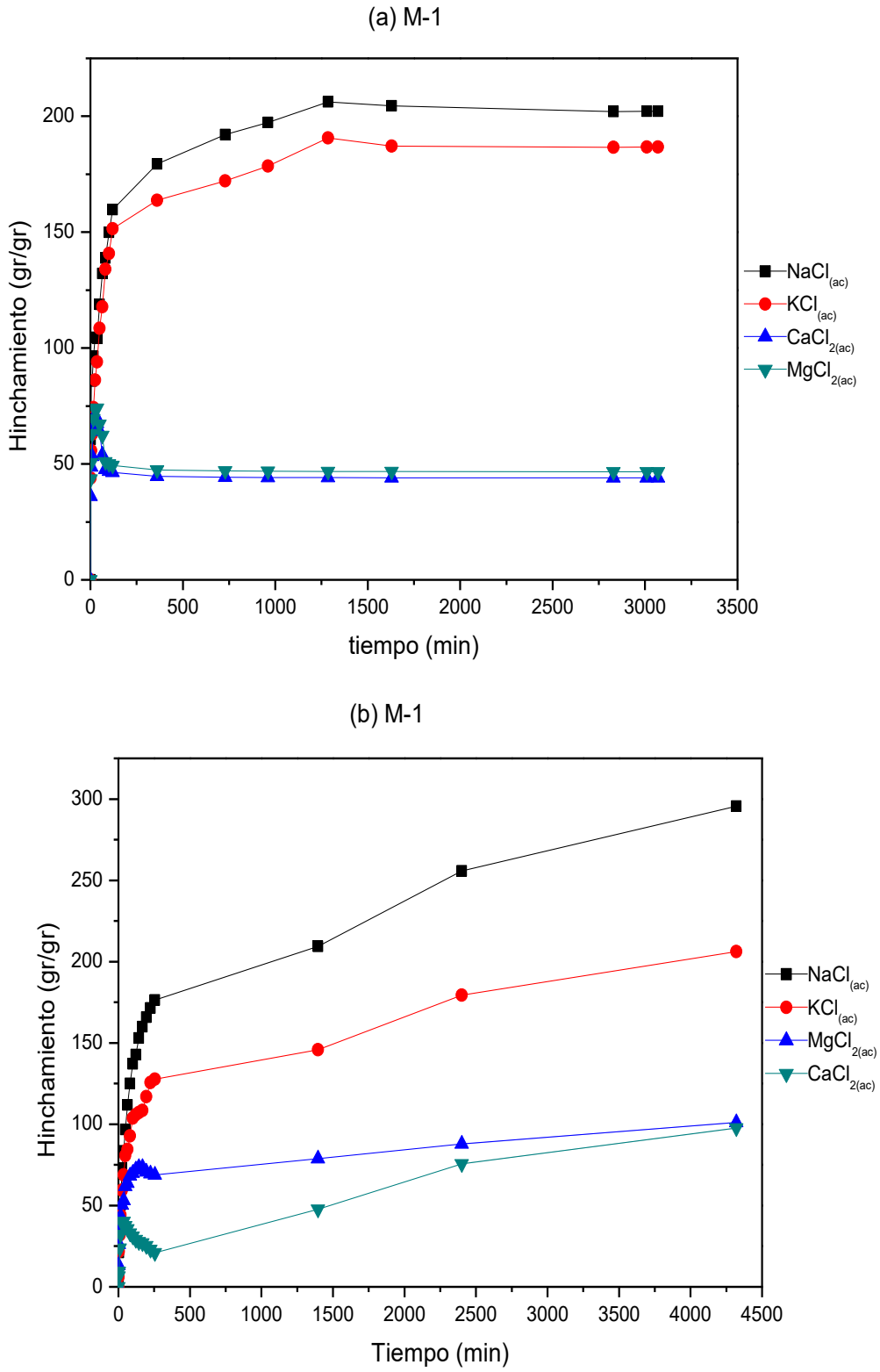
Cambio de coloración de la solución salina para cada muestra de hidrogel



Cabe mencionar que la representación de las gráficas identificadas como (a) y (b) indica la evaluación realizada en dos concentraciones diferentes; para el caso de la gráfica (a) es sumergida a una concentración de 0.01 mol/L, mientras la gráfica (b), indica a una concentración de 0.001 mol/L, se presenta las evaluaciones para las 3 muestras seleccionadas.

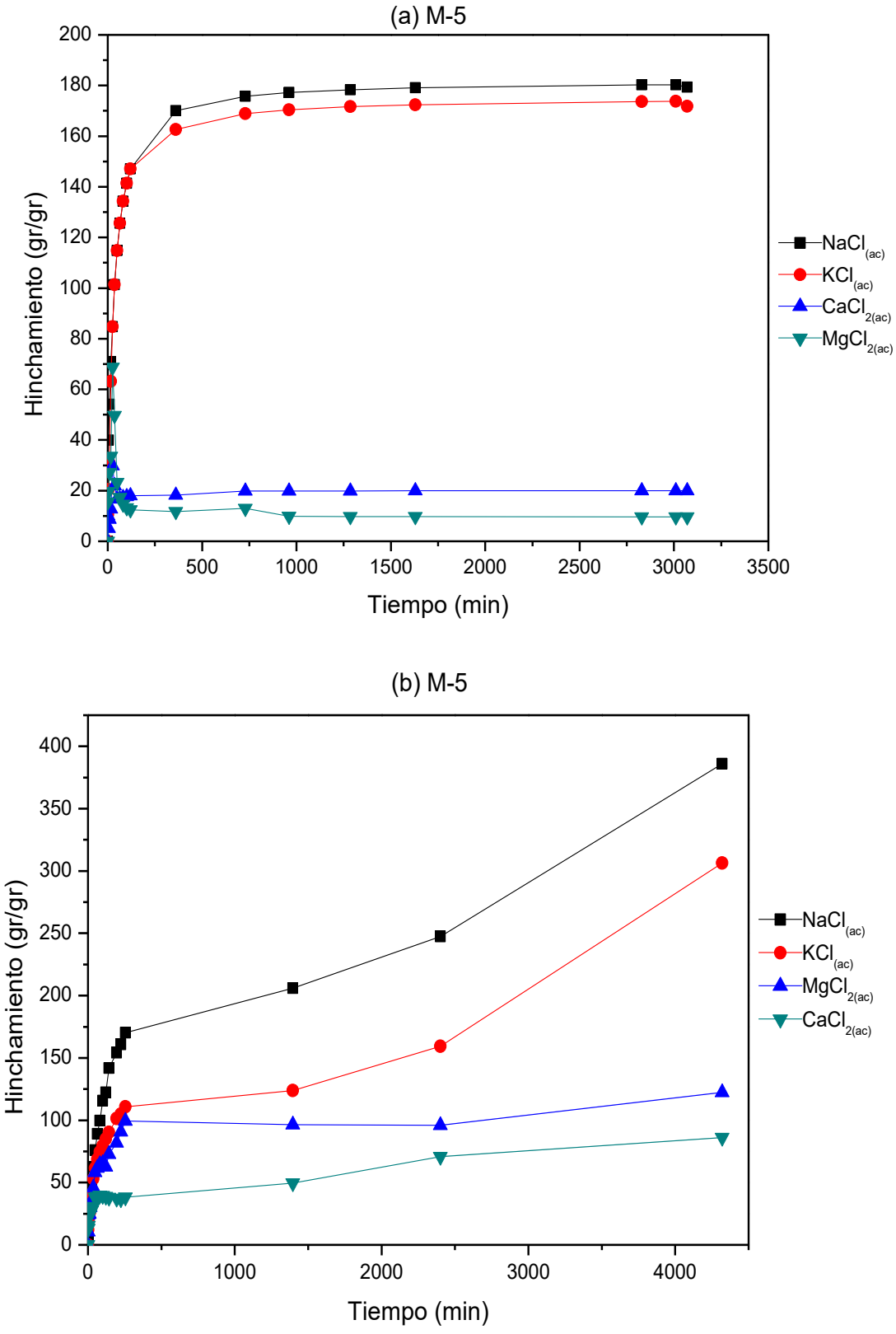
Gráfica 3

Curvas de Hinchamiento de M-1 en soluciones salinas



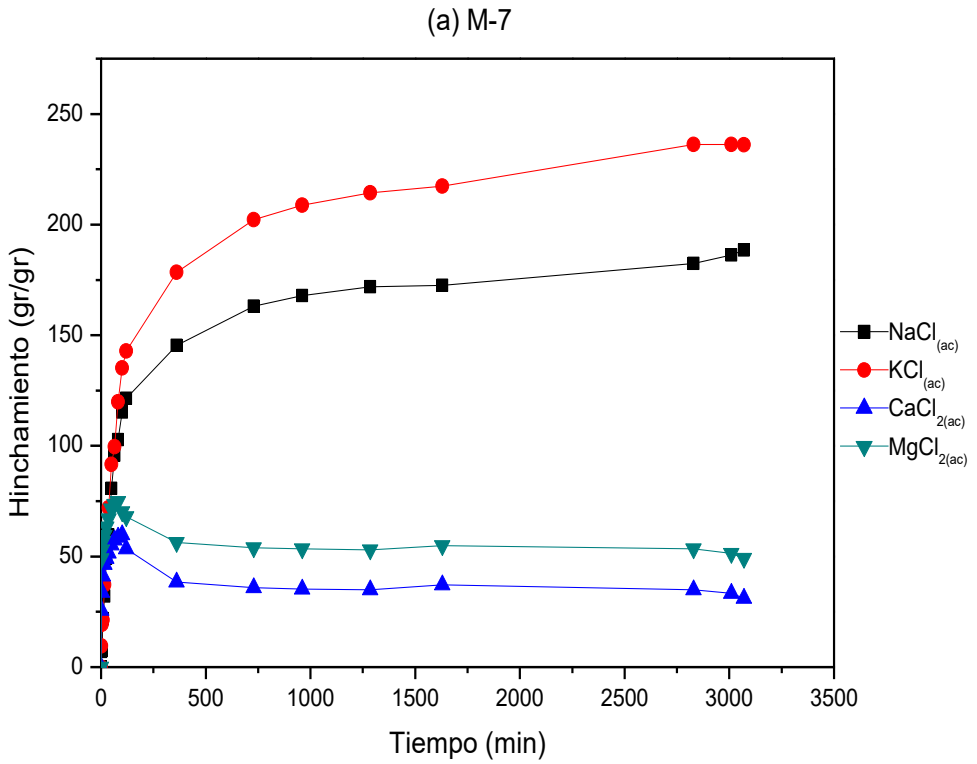
Gráfica 4

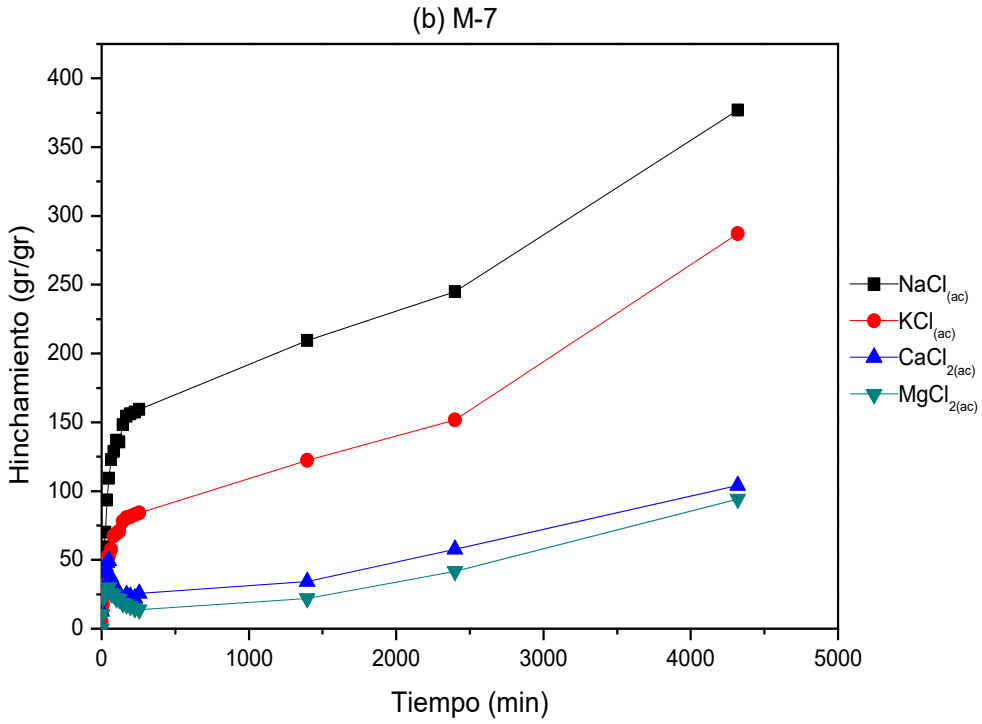
Curvas de Hinchamiento de M-5 en soluciones salinas



Gráfica 5

Curvas de Hinchamiento de M-7 en soluciones salinas





De acuerdo a las gráficas de hinchamiento en soluciones salinas cuyas curvas cinéticas indicaron un cambio favorable cuando son sumergidas en aquellas que contienen sales como $NaCl_{(ac)}$ y $KCl_{(ac)}$, en cambio, en presencia de las soluciones de $MgCl_{2(ac)}$ y $CaCl_{2(ac)}$ se produce el comportamiento de deshinchamiento alterando de tal forma las soluciones características de hidrogeles superabsorbentes.

Tal efecto es producido en los polímeros dado que pertenecen a una clase de materiales denominados polielectrolitos, cuyo comportamiento resulta por presentar una distribución de electrones en su composición, entonces los hidrogeles que están conformadas por estructuras porosas responden a través de una alteración en su capacidad de hinchamiento provocando una disminución en su volumen cuando hay interacción por efecto de fuerzas iónicas, cuyo comportamiento es apreciado en soluciones de cloruros entre los más conocidos son $NaCl_{(ac)}$, $KCl_{(ac)}$, $MgCl_{2(ac)}$ y $CaCl_{2(ac)}$, así lo confirma Shivakumara & Demappa (2019). Por otro lado, según Guilherme et al., (2015), mencionan que el descenso de su grado de hinchamiento puede llegar hasta el colapso cuando existe presencia de metales provocando un descenso en su capacidad de absorción, provocando reacciones que conllevan a la formación de estructuras complejas de forma intra o inter molecular activado por la composición uniones entre grupos carboxilos, hidroxilos o aminos en el hidrogel.

Tomadoni et al., (2019), corroboran que el cambio de los hidrogeles al sumergirse en soluciones salinas producen una alteración en su capacidad de hinchamiento, debido al efecto de las concentración de los iones en la solución, determinándose por la fuerza iónica que afecta sus propiedades provocando una repulsión electrostática entre ellas; asimismo Zhang et al., (2020), atribuyen que la formación de complejos ante una presencia de iones carboxilos (COO-) que reacciona con la carga de los cationes multivalentes provocando un incremento en la densidad de entrecruzamiento formada con las redes del polímero.

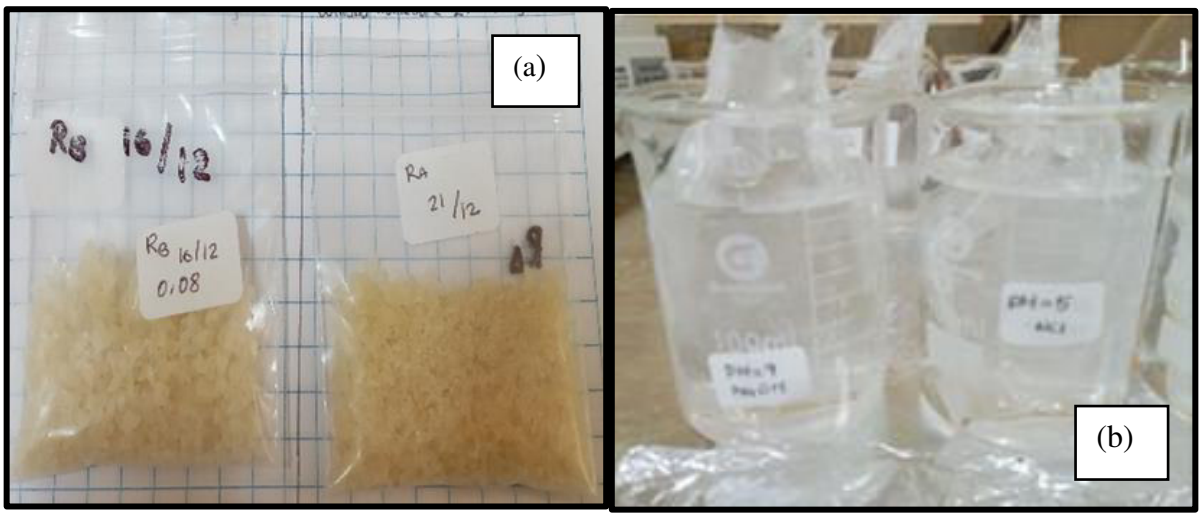
Los hidrogeles a base de CEL/PVA/AA al ser sumergidas en soluciones salinas mostraron una predisposición positiva con sales conformadas por iones K^+ y Na^+, mientras tanto, tendencia desfavorable con sales de Mg^{+2} y Ca^{+2}, por lo tanto, siendo de gran influencia el efecto de su carga que produce cambios en el comportamiento de hinchamiento del hidrogel.

4.2.3 Hinchamiento en medio ácido y medio básico

En esta sección, se estudió el comportamiento expuestos a un medio acido (pH=5) y medio básico (pH=9), registrándose datos experimentales en la última sección (Ver Anexos); en la figura 32 (b), se presenta la inmersión del hidrogel en un medio ácido/medio básico empleando una medida de tamaño de partícula de 1mm aproximadamente, asimismo en la figura 32(a), se apreciar visualmente el tamaño de los hidrogeles molidos manualmente en los morteros de porcelana y conservadas en bolsas ziplot.

Figura 32

Inmersión de hidrogeles para el hinchamiento en soluciones de medio ácido (pH=5) y medio básico (pH=9)

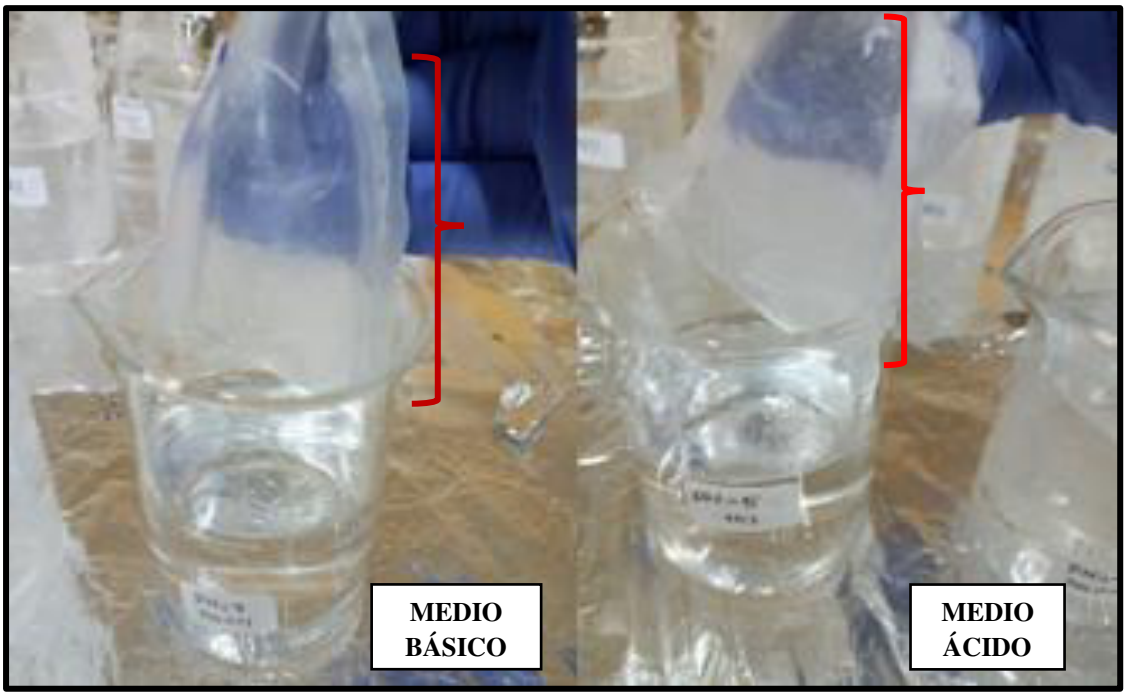


En la figura 33, se muestra el incremento de volumen húmedo adquirido por el hidrogel evaluado en soluciones a pH ácido y básico, la imagen observada alcanza un volumen similar

cuando fue sumergido en agua destilada, este comportamiento de hinchamiento con rendimiento progresivo en ambas soluciones corresponde a un comportamiento con presencia de transiciones bifásicas que son característicos de hidrogeles anfifilicos pues contienen grupos básicos y ácidos, así lo mencionan Hong et al., (2018).

Figura 33

Comparación de volumen del hidrogel sometido a solución ácida y básica



Cuando el hidrogel se encuentra sumergida en medio ácido al presentarse una tendencia con relación a un aumento de hinchamiento dándose una mayor expansión de su cadena polimérica; entonces el cambio de su volumen es debido a la repulsión electrostática esta generada por la protonación de los grupos catiónicos que están conformando mayormente en el hidrogel, por defecto, si fuera un medio básico causaría una disminución de repulsión electrostática lo que originaría una contracción de las cadenas provocando menor hinchamiento. Caso contrario sucede cuando los hidrogeles están conformados por grupos

aniónicos que responden favorablemente mostrando un incremento en su volumen de hinchamiento al sumergirse en medio básico.

Por lo tanto, un hidrogel puede aceptar o liberar protones en respuesta al cambio de pH según la condición del medio que lo rodea, de esta forma se conduce un cambio de la cadena polimérica, influyendo así directamente sobre en el comportamiento del hidrogel (Tomadoni et al., 2019); entonces, la asociación , disociación y unión de varios iones a la cadena polimérica provoca la variación de hinchamiento en el hidrogel al sumergirse con tal solución acuosa, provocado por grupos ácidos (provenientes de carboxílicos o sulfonicos) que causan la desprotonación a un pH alto, mientras que con grupos básicos (tal como sales de amonio) provocan la protonación a pH bajo (Torres et al., 2021).

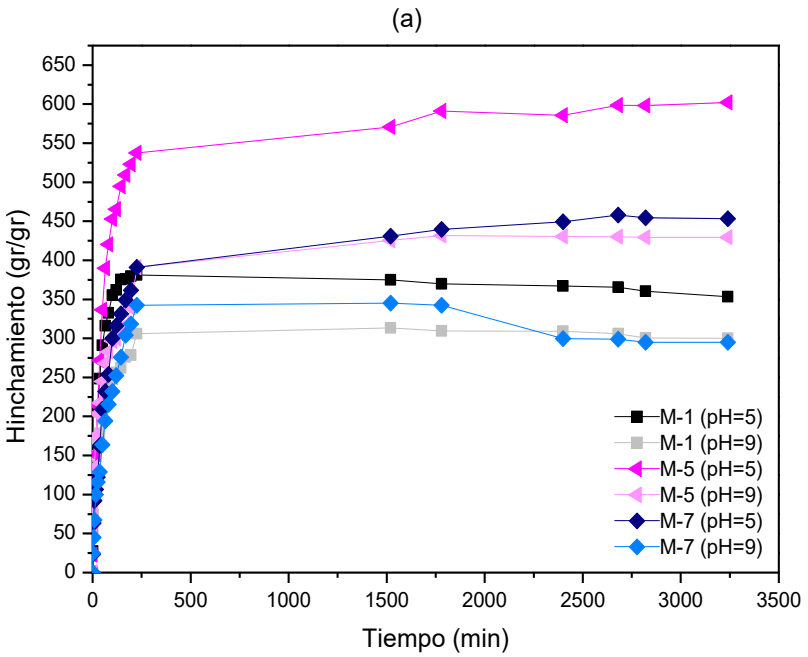
Entonces, el hidrogel a base de CEL/PVA/AA presenta un alto grado de compatibilidad ante un medio ácido/básico, siendo un rango de pH entre 5 y 9 como valores aceptables que se disponen en condiciones a la calidad de suelo, atribuyendo de tal forma la influencia indirecta ante un cambio químico. Según lo indicado los suelos de cultivos varían entre pH de 3.5 -9 pues la disponibilidad de nutrientes se encuentra en este rango (G. Ruiz, 2016); además según la FAO (2021) el pH es el indicador principal que influye en la solubilidad, movilidad, y disponibilidad de constituyentes como contaminantes inorgánicos presentes en el suelo y señala que a un pH con un valor de 6.5 es ideal para los cultivos agrícolas.

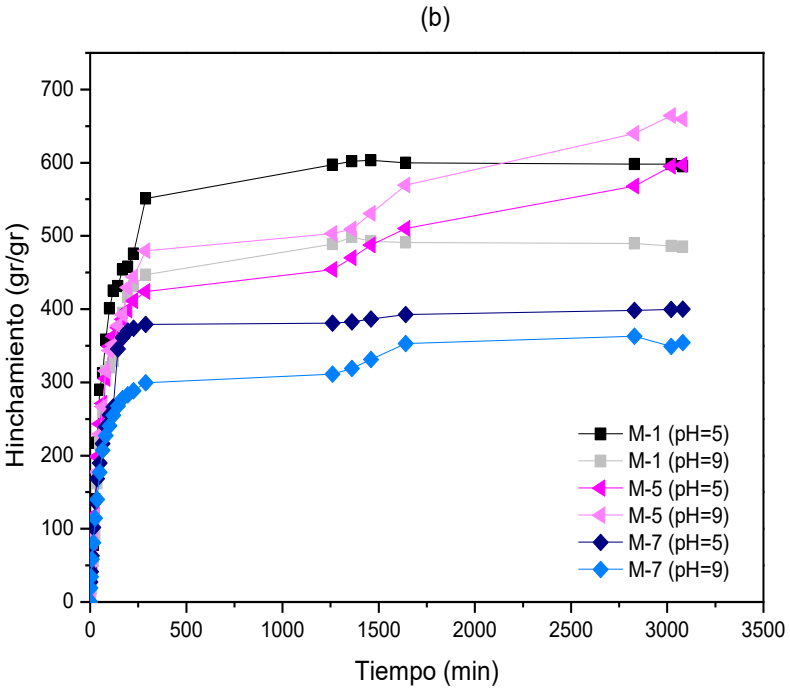
Los datos experimentales se visualizan en la última sección (Ver Anexos), mediante la gráfica 6, se muestra la tendencia de los hidrogeles cuando son sumergidos en diferentes medios de pH. En la imagen (a), indica la tendencia de hinchamiento adquirida cuando el tamaño de partícula de hidrogel tiene aproximadamente 1mm; sin embargo, en la imagen (b), se presenta las curvas cinéticas al entrar en contacto cuando son reducidas a 0.5 mm de tamaño de partícula. La evaluación realizada proporciona conocer el efecto de la reducción del tamaño

de partícula apreciándose de ese modo la ligera variación de hinchamiento cuando se emplea diferente tipo de molienda entre la manual y por molino.

Gráfica 6

Curvas de Hinchamiento en medio ácido y medio básico





De las gráficas, se aprecia que ocurre un ligero incremento en el volumen de hinchamiento del hidrogel de unos 100 veces más el peso de volumen absorbido por solución, entonces, la reducción del tamaño de partícula si causa efecto en el comportamiento de hinchamiento; por lo tanto, la apariencia de un hidrogel influye en el hinchamiento siendo que a menor tamaño de partícula ocurre mayor hinchamiento, así lo comparan Andrada, Bárbaro, & Morales (2016). El tamaño de partícula juega un papel en el proceso de hinchamiento concediendo una mayor área superficial al polímero expuesto, de esa manera existe una extensa área de interacción con las moléculas de agua obteniéndose así un hinchamiento favorable, así se muestra para las formulaciones de M-1 y M-5.

De acuerdo a lo mencionado por Abdallah (2019), quien corrobora que las partículas más pequeñas registran máxima capacidad de hinchamiento pues ocurre mayor contacto de área de superficie con las moléculas de agua en comparación a partículas grandes, asimismo, Rizwan et al., (2021), afirman que existe un impacto directo con relación a la capacidad de absorción y retención de agua , ya que las moléculas de agua consiguen acomodarse con mayor facilidad en la estructura tridimensional y los espacios intersticiales del hidrogel.

Por otro lado, existe hidrogeles comerciales tales como de acrilamida y acrilato de potasio o sodio con diferente apariencia de polvo fino, polvo o gránulos que con diferente tamaño de partícula adquieren distintos niveles de absorción de agua (Andrada et al., 2016).

4.2.4 Deshinchamiento a una temperatura de 40°C

Diversos autores analizan el efecto de la temperatura sobre el hinchamiento del hidrogel, el cual consiste en la sumersión del hidrogel en agua caliente para medir la variación de su hinchamiento y observar el cambio del polímero, según referencia reportada entre un rango de 15°C- a 60°C; conociéndose así su comportamiento de termo-respuesta, así lo menciona (Abdel-Raouf et al., 2018).

La respuesta ante un estímulo térmico de un hidrogel proviene por caracterizarse como termosensibles, entregando flexibilidad a la cadena ya sea respondiendo de manera positiva producido por incremento en su volumen o provocando de manera negativa cuando surge tal cambio en la temperatura, así se refiere Chon & Li, (2014). Para comprender la propiedad de termo sensibilidad ante un estímulo de temperatura a 40 °C se efectúa por el cambio en el volumen de agua absorbida entre sus redes adaptándose a su aspecto inicial.

En la tabla 12, se datos evaluados de deshinchamiento a una temperatura de 40°C mostraron para las muestras con el código de M-1, M-5 y M-7 que la pérdida de agua entre sus redes es más lenta en comparación con las demás muestras, permaneciendo por un tiempo de 3 a 4 días. Existen cultivos que se desarrollan según ciertos incrementos de temperatura, siendo 40° C la temperatura de exceso donde se empieza a declinar la producción en los cultivos así lo menciona Hatfield & Prueger (2015), los hidrogeles a base de CEL/PVA/AA mostraron resistencia ante el sometimiento a la temperatura de 40° C siendo un probable indicador la existencia de enlaces muy unidos o compuesto por cavidades profundas.

Cabe mencionar que una alta temperatura puede traer como consecuencia que los cultivos sufran de estrés hídrico, afectando a la planta debido a un suministro insuficiente de agua; aunque existen zonas donde se han desarrollado el crecimiento de plantas que soportan condiciones de elevada temperaturas en el aire, siendo un alcance límite los 40° C se han conservado y gestionado la entrega de agua, procurándose así que los cultivo no sean afectados, lo manifiesta Howard Rawson & Helena Gomez (FAO, 2000).

Los hidrogeles a base de celulosa destinados para agricultura, adquieren una capacidad de soportar temperaturas de 40°-50° C, los cuales son preferibles para regiones áridas y semiáridas, entonces tienden a un comportamiento donde en diferentes tiempos pueden actuar aumentando o reduciendo su hinchamiento de modo que responde a las condiciones del medio

ambiente así lo señala Ranganathan et al., (2019). La figura 34, muestra la etapa cuando son llevadas las muestras de hidrogeles a la estufa programado a la temperatura de 40° C, ya luego son pesadas controlando sus mediciones por ciertos periodos de tiempo, anotándose la variación de volumen, tal como es mostrado en la figura 35.

Figura 34

Hidrogeles colocados en estufa a una temperatura de 40°C



Figura 35

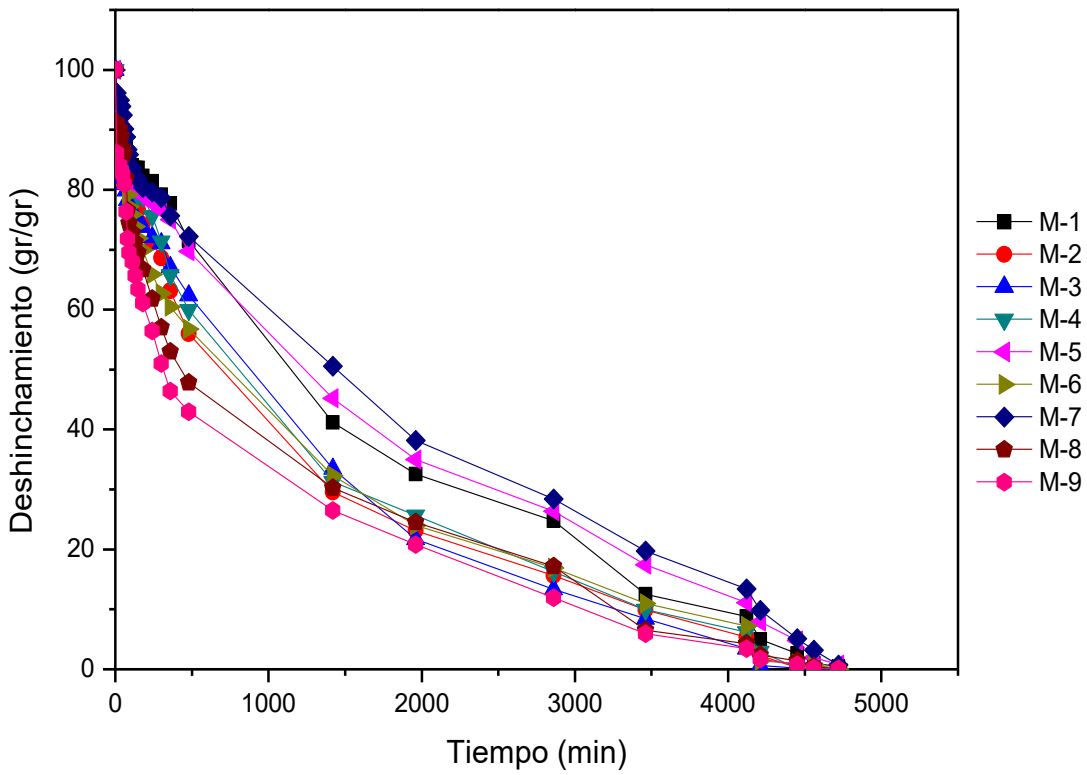
Pesado de hidrogeles deshinchados al calor de la estufa



Con la gráfica 7, se presenta las curvas cinéticas de deshinchamiento cuando son sometidos a 40° C, dado que se produce una disminución en el volumen hidrogel se tiene un comportamiento con tendencia negativa respecto al tiempo, dado las formulaciones que presentaron mayor capacidad de absorción de agua muestran una lenta liberación a la evaporación de las moléculas de agua almacenadas en las cavidades de su estructura de la estructura polimérica.

Gráfica 7

Curvas de deshinchamiento de las muestras de hidrogeles por efecto de la temperatura



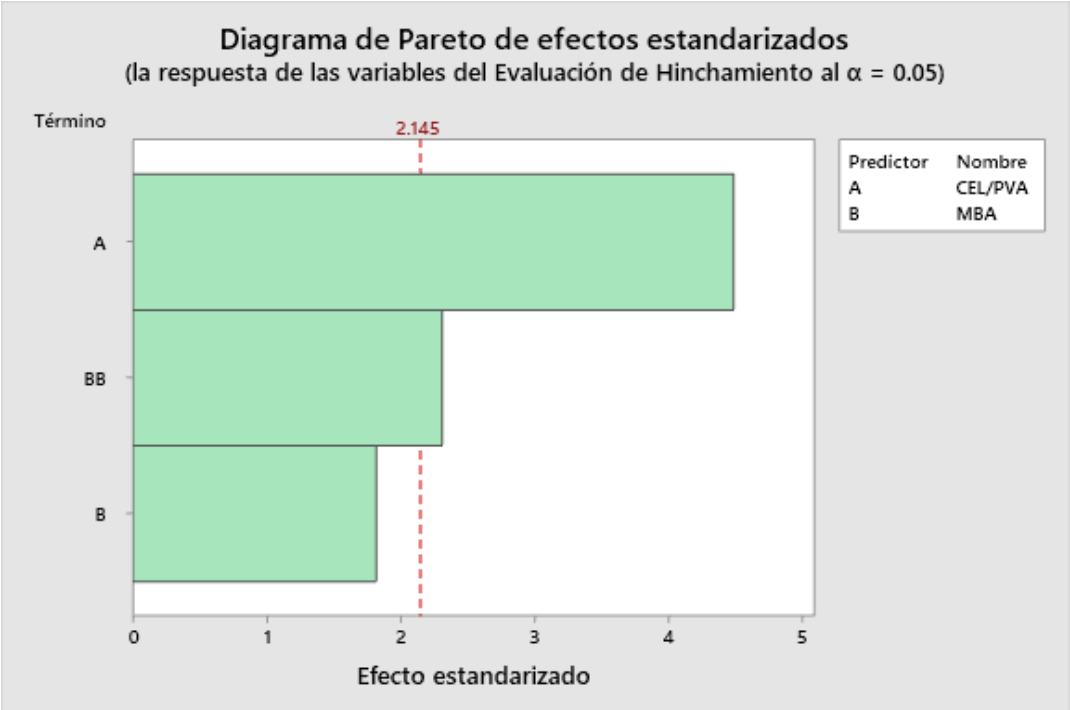
4.2.5 Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de la evaluación de hinchamiento en agua destilada son analizados por medio del programa Minitab, cuyo procesamiento de datos consiste en medir, identificar e interpretar el efecto de las variables que intervienen en un proceso de síntesis generando influencia en el comportamiento de su hinchamiento, por medio del análisis de las variables se trata de entender la variabilidad que presenta los hidrogeles superabsorbentes en una experimentación de reproducibilidad.

En el gráfico 8, se muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados que permite detectar los factores y la interacción más importante en el diseño experimental, por medio de una línea de referencia trazada indica que variable cumple el rol más significativo y genera mayor influencia. El gráfico muestra que los factores A (relación de CEL/PVA) y la interacción BB (entrecruzante) son los más importantes.

Gráfica 8

Efectos de las variables según el Diagrama de Pareto



Mediante un análisis de regresión múltiple y análisis de varianza (ANOVA) se evalúan los datos del diseño experimental, 3^2, desarrollado en la etapa experimental de síntesis del hidrogel. A continuación, se muestra la ecuación (3) que expresa la relación matemática entre las variables de la proporción de CEL/PVA y el agente entrecruzante para predecir el hinchamiento de un hidrogel, y en la tabla 7, se presenta los datos evaluados según el análisis de varianza (ANOVA) que permite ajustar el modelo de respuesta por el método de mínimos cuadrados y un adecuado ajuste.

$$Hinchamiento = -669 - 375.0 * X_1 + 95431 * X_2 - 1730300 * X_2^2 \dots\dots\dots ecuación\ (3)$$

Donde:

X_1= representa la relación entre CEL/PVA

X_2=representa la concentración de agente entrecruzante

Tabla 7

Resultados de resumen de ANOVA

Variable	g.l.	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	3	233617	77872.2	55.26	0.0000005
CEL/PVA	1	28142	28141.5	19.97	0.0005090
MBA	1	4639	4638.6	3.29	0.0903296
MBA*MBA	1	7485	7484.8	5.31	0.0365342
Error	14	19729	1409.2		
Total	17	253346			

*Valores proporcionados del software de Minitab recurriendo a las variables dependientes de la parte experimental de la síntesis (Ver tabla 2).

Interpretando los resultados proporcionados según el análisis de ANOVA se obtiene que la experimentación posee un grado de libertad (g.l) de 17 (indica el tamaño muestral involucrada para el análisis), por otro lado, el Valor-F representa la medida del grado de

dispersión y el Valor-p indica la probabilidad de obtener un valor semejante si se realiza la reproducibilidad del experimento en las mismas condiciones. Los datos evaluados son estimados a un nivel de confianza del 95%, para ello se analizan mediante el valor de probabilidad (valor p), determinándose que las variables de relación de CEL/PVA y MBA^2 obtuvieron un valor de "p" menor a 0.05 y para MBA el valor de "p" resulta de 0.09 indicando un efecto significativo en el modelo.

El Minitab mide el grado de fiabilidad de los datos experimentales por medio de un ajuste que representan la variabilidad de dispersión del conjunto de datos y el análisis con respecto a los valores observados, así como los valores de predicción. En la tabla 8, se expresa los valores de correlación dados por los coeficientes de determinación del R-cuad, R-cuad (ajust.) y R-cuad(pred), también se muestra la desviación estándar (S).

Tabla 8

Resultados de valores de correlación y desviación estándar

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (predictivo)
37.4193	92.21%	90.54%	87.66%

El R-cuad que mide un valor de 92.21% muestra que existe una correlación positiva fuerte indicando que los puntos están ubicados muy cerca a la recta creciente, mientras tanto el valor del R-cuad (ajustado) se interpreta como la corrección al incorporarse una nueva variable pues mide la sobreestimación del R-cuad resultando en comparación como un valor menor a este de 90.54% ($R\text{-}cuad_{(ajustado)}$<R-cuad.), y por último, se muestra el R-cuad(predictivo) que determina un modelo que predice nuevas observaciones obteniendo un valor de 87.66%. La desviación estándar indica la medida de dispersión que presentan los datos alrededor de la media, siendo para el estudio un valor de 37.41 de variabilidad.

En el gráfico 9, se muestra el esquema de los residuos examinados del ajuste de regresión y de ANOVA; el análisis de los residuos proviene de la diferencia entre los residuos de la respuesta observada y la respuesta predicha del modelo, permitiendo de ese modo obtener un diagnóstico acerca de que tan bien se han descrito los datos.

Gráfica 9

Gráficas de residuos que ajustan el modelo de regresión

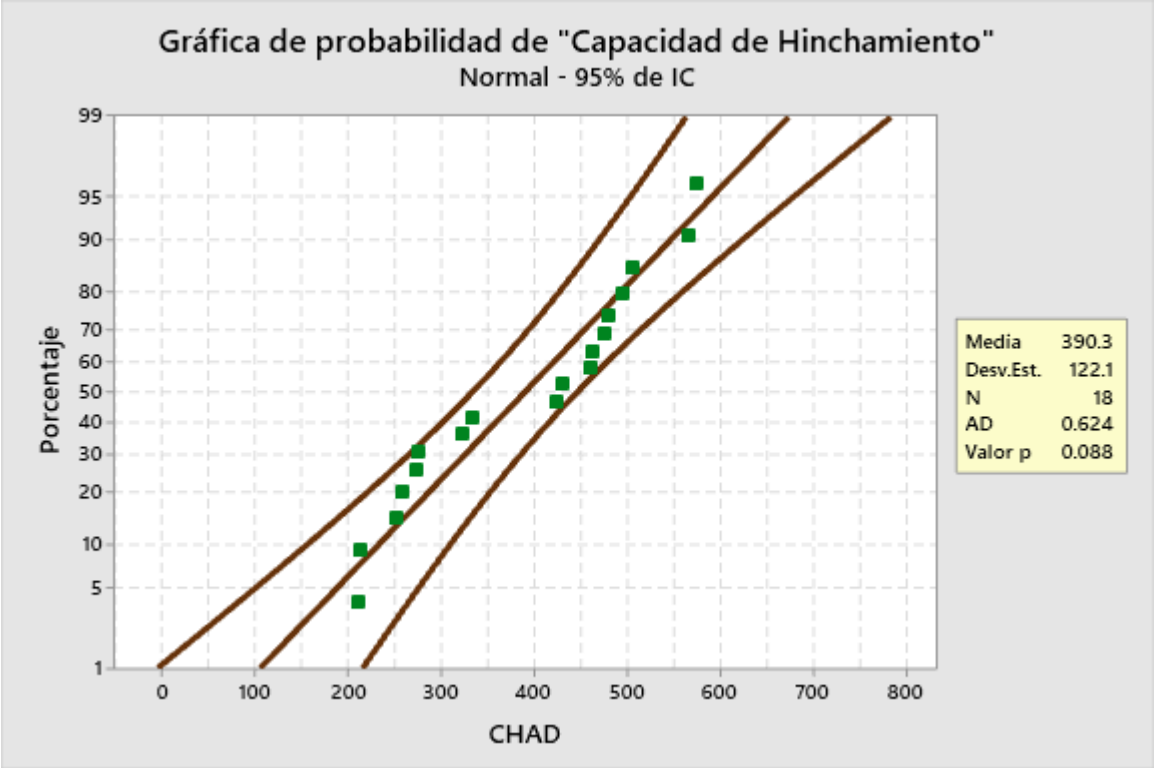


Para verificar si los datos experimentales provienen de una distribución normal se debe proceder a evaluar gráficamente (histograma y gráfica de probabilidad) y analíticamente por medio de la prueba de Anderson-Darling para determinar el cumplimiento de la Normalidad. La prueba mide el área entre la línea ajustada (considerándola como distribución normal) y la función empírica (hallada con los datos reales); se recomienda la aplicación de esta prueba para detectar las desviaciones en las colas de distribución, por lo cual un valor pequeño indica que la distribución se ajusta mejor a los datos (Flores T. & Flores C., 2021).

El ajuste de Anderson-Darling consiste en medir el valor de p, utilizando el valor correspondiente se determina si cumplen los supuestos de normalidad siendo para ellos la hipótesis nula (Ho: los datos de hinchamiento cumplen una distribución normal) y la hipótesis alterna (H1: los datos de hinchamiento no cumplen una distribución normal). La evidencia se da cuando el valor de p es mayor que el nivel de significancia, si esto se cumple se acepta el supuesto.

Gráfica 10

Gráfica de probabilidad con la prueba de Anderson- Darling



De acuerdo a la gráfica mostrada se tiene que el valor de p es 0.088 evaluado a un valor de nivel de significancia de α=0.05 (0.088> α), lo que implica que no se rechace el supuesto de Ho (hipótesis nula), por lo tanto, se debe aceptar que los ajustes de datos brindan una distribución normal con nivel de confianza al 95%.

Teniendo en cuenta que el error es una variable aleatoria presente en un diseño de experimento, este recoge los efectos de muchas variables que influyen en el momento de evaluar el hidrogel, sin embargo, el ajuste de datos permite verificar si los supuestos obtenidos del análisis de ANOVA permiten describir el comportamiento del fenómeno a estudiar. Ya comprobando el cumplimiento de la Normalidad se procede a evaluar la homocedasticidad y la independencia de los datos.

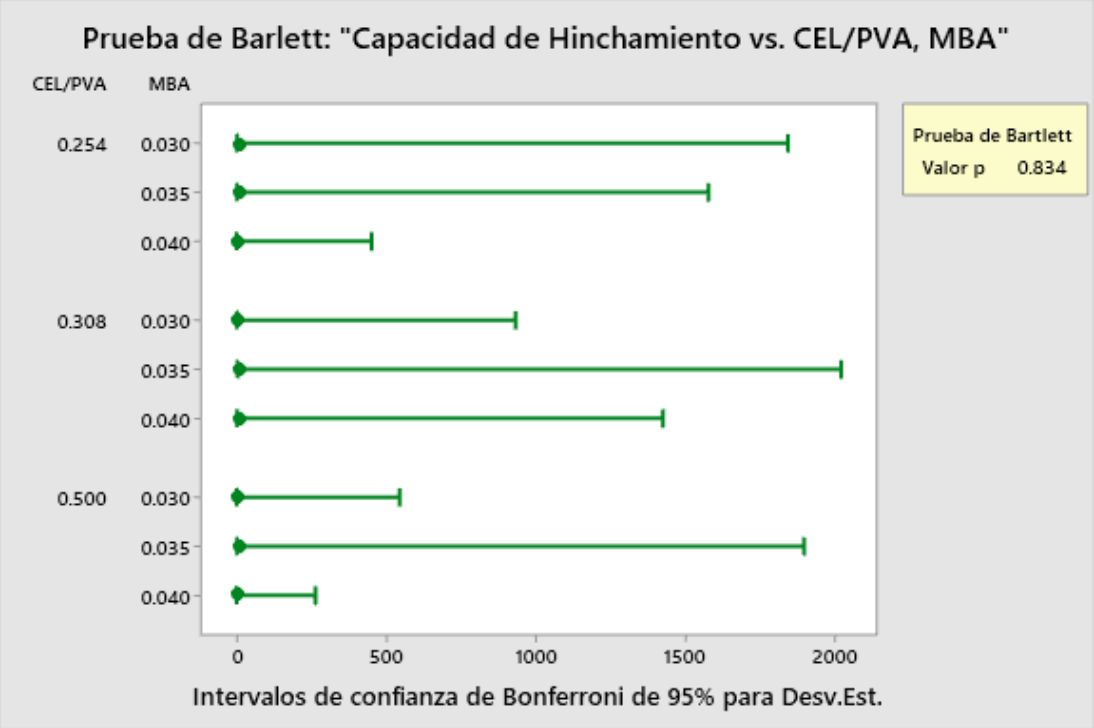
Si los residuos predichos se distribuyen aleatoriamente nos indica que existe una varianza constante, entonces se detecta un comportamiento que muestra una similar amplitud de dispersión entre los datos, señalando así que cada variable presente una tendencia similar; no obstante, una diferencia de mayor amplitud de dispersión indicaría un efecto significativo sobre la variabilidad de la respuesta (Gutiérrez P., 2008).

La prueba de Bartlett es utilizada para probar la homogeneidad de las varianzas, para ello debe cumplirse la distribución normal de los datos, sabiendo que cada respuesta de hinchamiento adquiere un comportamiento propio dependiendo de las variables predictores a emplear, la aplicación de esta prueba ayuda a identificar la homocedasticidad (termino que hace referencia a supuesto de varianzas iguales) para cada grupo diseñado en el experimento.

En el grafico 11, se muestra la agrupación de los variables predictores que identifican el rango que alcanzan las varianzas obtenidas de la evaluación de hinchamiento, cada línea trazada representa cuanto de dispersión poseen las varianzas entre los grupos a evaluar.

Gráfica 11

Representación gráfica de la Prueba de Bartlett



Según la gráfica obtenida aplicando la Prueba de Bartlett muestra que el valor de p resulta en 0.834 analizado al nivel de confianza de 95% con un valor de α=0.05 dando con ello que no se rechace la Ho, cumpliéndose de ese modo la homogeneidad dado que $\alpha <$ 0.834 (valor-p).

La recopilación de los datos cronológicamente juega un papel interesante al instante de ser evaluadas, para detectar si en el procedimiento hubo alguna perturbación no observable que influyo en el momento de la toma de data. Con la Prueba de Durbin-Watson se diagnostica la autocorrelación entre los residuos consecutivos y el orden de experimentos, con ello se pretende aproximar si los valores evaluados tienen alguna dependencia en cuanto al orden de recopilar los datos.

Para determinar si los datos son independientes en el proceso de evaluación, se debe asumir que el valor obtenido de la prueba de Durbin-Watson (DW) se encuentra entre el rango de 1.5-2.5, lo cual indica que hay independencia entre estos límites de valores; a continuación, en la tabla 9, se presenta el análisis de la Prueba de Durbin-Watson que evalúa los datos del primer test de hinchamiento de los hidrogeles, para ello se analiza con los datos experimentales y datos teóricos (obtenidos del Modelo de Schott) para encontrar los residuos que mediante una serie de cálculos se conseguirá hallar el valor de DW.

Tabla 9

Análisis de datos con Prueba de Durbin-Watson

Código de muestra	*CHADt*	*CHADexp*	*Residuo=* e_i	e_i^2	e_{i-1}	$(e_i - e_{i-1})^2$
M-1	461.760	476.190	14.430	208.239	-	-
M-2	323.960	312.500	-11.460	131.332	14.430	670.317
M-3	213.040	212.766	-0.274	0.075	-11.460	125.126
M-4	476.110	497.000	20.890	436.392	-0.274	447.917
M-5	495.830	529.316	33.486	1121.298	20.890	158.654
M-6	258.560	255.000	-3.560	12.674	33.486	1372.391
M-7	566.820	588.235	21.415	458.615	-3.560	623.765
M-8	423.980	416.667	-7.313	53.485	21.415	825.334
M-9	275.830	285.714	9.884	97.699	-7.313	295.758
				$\sum_{i=1}^{n} e_i^2$		$\sum_{i=2}^{n} (e_i - e_{i.1})^2$
				2519.80791		4519.260981

Obteniendo la suma de cuadrados de los residuos se procede a calcular el valor de DW, se consigue aplicando la siguiente ecuación mostrada.

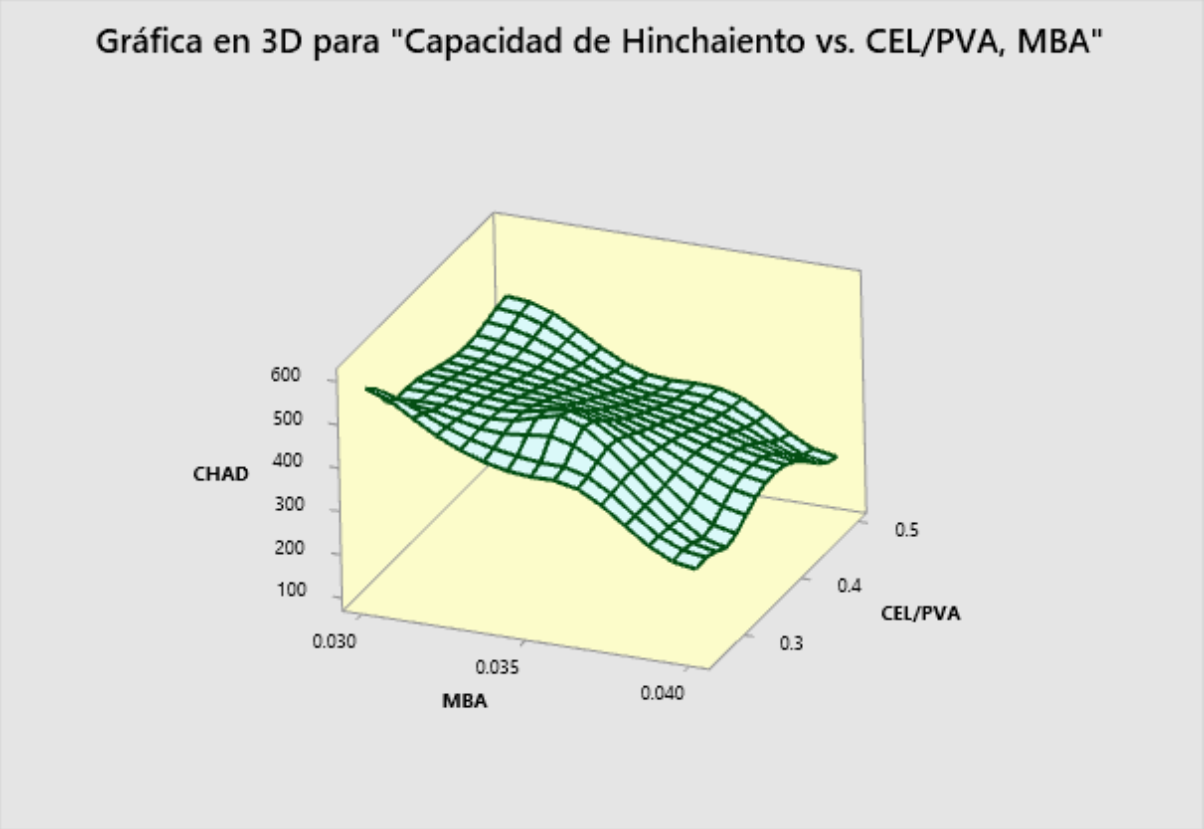
$$DW = \frac{\sum_{i=2}^{n} (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{n} e_i^2}$$

Reemplazando los valores y aplicando la ecuación se obtiene un DW= 1.79, en el caso del segundo test de hinchamiento se obtiene un valor DW=2.16; entonces se evidencia que los datos son independientes en el momento de su evaluación, obtenidos según la aproximación estadística de la Prueba de Durbin-Watson.

En el gráfico 12, se visualiza mediante una superficie de representación tridimensional como se relacionan la variable de hinchamiento (SAP) versus las variables predictores provenientes de la relación entre CEL/PVA y agente entrecruzante (MBA), por medio de la gráfica se obtiene una representación como de picos y valles que muestran valores máximos y mínimos en relación al hinchamiento evaluados según las variables predictores.

Gráfica 12

Diseño en malla 3D generando superficie de Hinchamiento

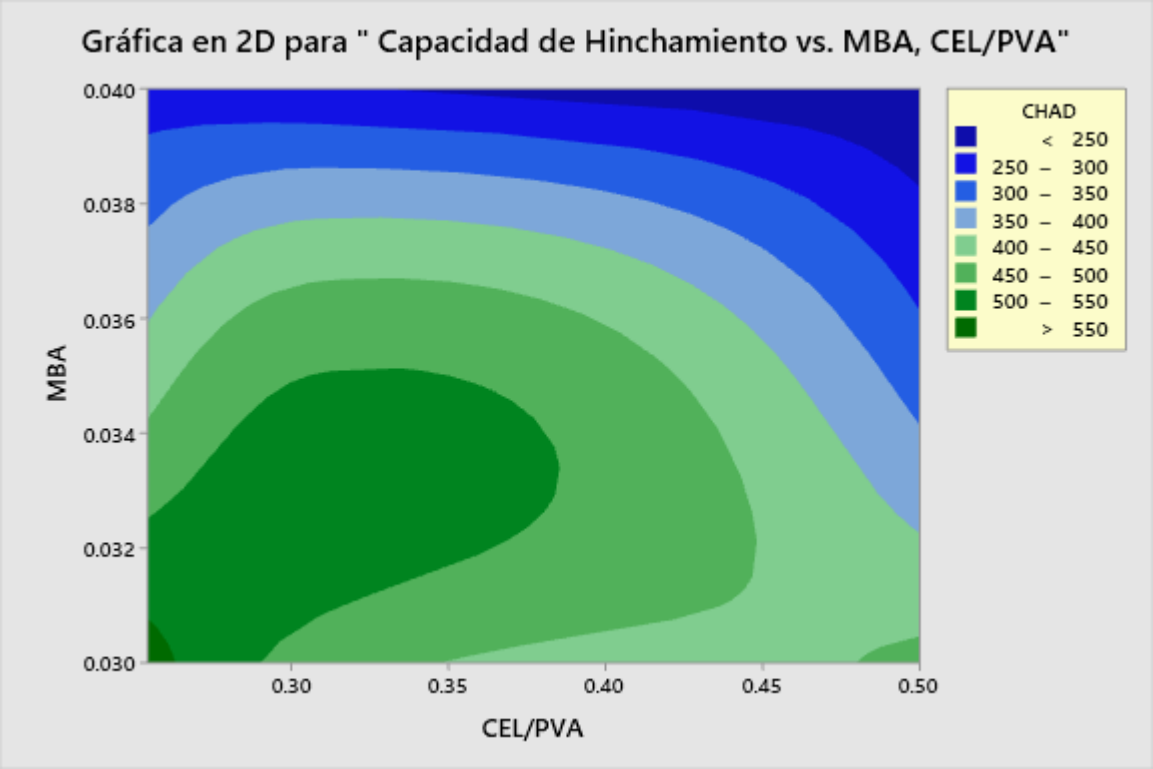


De la representación anterior, se tiene que hay mayor tendencia de hinchamiento cuando de emplea menor concentración de entrecruzante, por otro lado, cuando hay menor relación entre CEL/PVA causa un incremento en la respuesta de hinchamiento.

La gráfica de contorno permite mostrar una vista bidimensional entre la relación de respuesta ajustada y las variables predictores, por medio de la gráfica se asemeja a un mapa topográfico donde se indica mediante regiones zonas en el que ocurre cierto fenómeno. En la gráfica 13, se identifica diferentes tonalidades de colores que muestran por medio de regiones contorneadas los datos obtenidos en el experimento de hinchamiento, además se muestra una leyenda que indica la clasificación de los valores de hinchamiento correspondientes a determinados rangos.

Gráfica 13

Regiones de Hinchamiento en relación a las variables de las síntesis



De acuerdo a la gráfica proporcionada por regiones, se indica que los datos con mayores valores de hinchamiento ocurren cuando hay una incorporación con menor concentración de agente entrecruzante y menor relación entre CEL/PVA. Cabe mencionar que el exceso de reticulación causa un efecto en la capacidad de hinchamiento, ya sea con otorgar una respuesta favorable o anómalo con respecto a la flexibilidad entre las cadenas poliméricas del hidrogel, formadas por el polímero; por lo tanto, una composición dada con estas variables y parámetros requeridos, contribuyen a encontrar una deseable predisposición entre conexiones químicas resultando favorable para un mejor ingreso de moléculas de agua que serán retenidas en el hidrogel.

Los resultados obtenidos y analizados estadísticamente permitieron demostrar el efecto que presentan las variables predictores en el proceso de hinchamiento, de tal modo, se comprobó los supuestos que implica el modelo propuesto con la prueba de ANOVA (Normalidad, varianza constante e independencia), identificando la interacción entre ambas variables incorporadas en la síntesis permite al software predecir la muestra con mayor deseabilidad en cuanto a la respuesta hinchamiento, en la tabla 10, se presenta a la muestra de código M-7 como aquel que alcanza un alto grado de significancia lo cual resulta favorable con mayor predisposición de incorporar volúmenes de agua.

Tabla 10

Resultado de muestra de hidrogel con mayor deseabilidad en hinchamiento

Solución	CEL/PVA	MBA	CHAD Ajuste	Deseabilidad compuesta
M-7	0.254	3	541.212	0.907683

4.2.6 Análisis de caracterización por FTIR

Esta técnica permite caracterizar el espectro de la banda del hidrogel obtenido a base de CEL/PVA/AA en comparación a la celulosa microcristalina proveniente de los linos de algodón comercial, para ello se seleccionaron las muestras con mayor capacidad de hinchamiento para identificar la amplitud de sus picos de absorción que determinan la conformación de sus grupos funcionales en la estructura.

En la gráfica 14, el espectro FTIR correspondiente a la celulosa microcristalina presenta la banda de absorción en el rango de 3300-3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace OH-, además, en la región de 2800 a 3000 cm^{-1} se encuentran los picos de la vibración de los enlaces de C-H mostrando su flexión en el rango de 1400-1200 cm^{-1}, finalmente las bandas entre 1800-1700 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces carbonilos C=O.

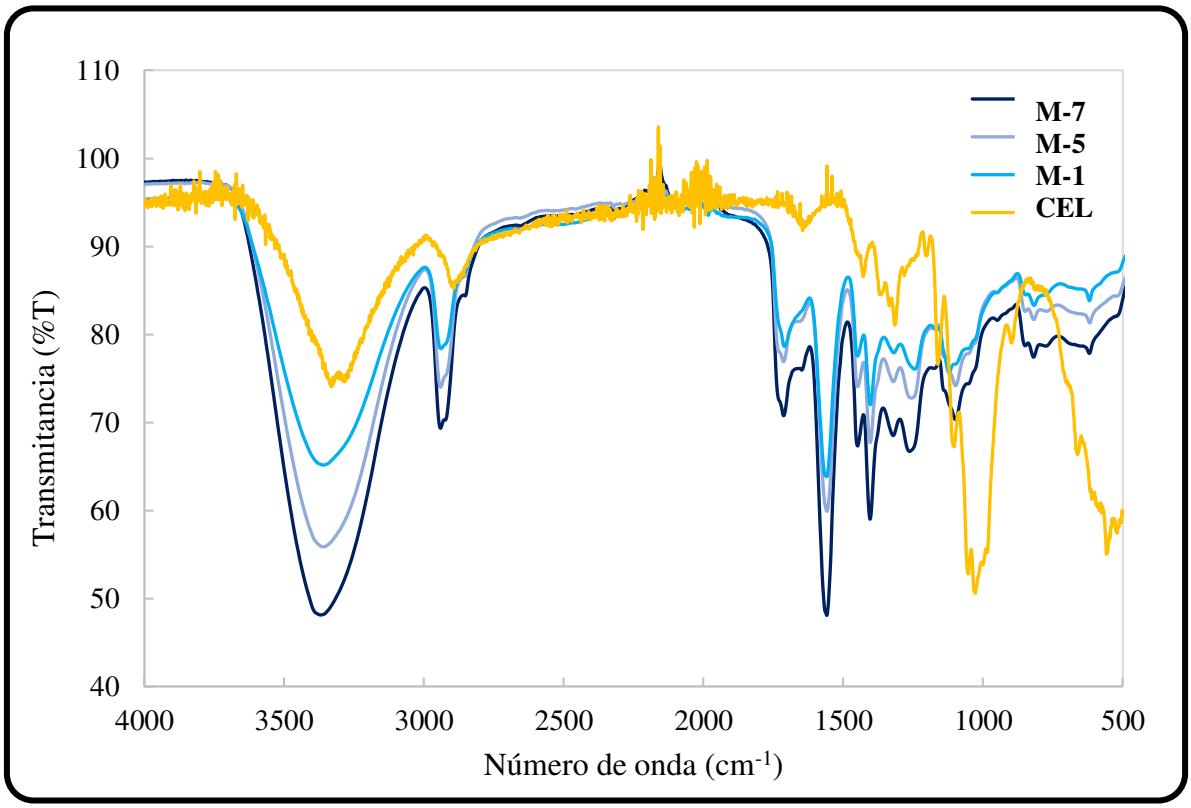
Por otro lado, con respecto a los espectros correspondientes a los hidrogeles obtenidos a base de CEL/PVA/AA estos muestran picos con mayor intensidad de estiramiento, dado por la conformación de la presencia de grupos funcionales, entonces se aprecia la existencia de una alta vibración entre el intervalo de 3300-3500 cm^{-1} asociados a los enlaces de O-H, en tanto, en el rango de 1450-1000 cm^{-1} aparece la vibración relacionada al enlace de C-O, además en el intervalo de 1200-1400 cm^{-1} aparece la flexión del grupo funcional de N-H proveniente del grupo amida que pertenece a la estructura del agente entrecruzante.

De acuerdo a los espectros obtenidos, la selección de las tres muestras de hidrogeles sintetizadas que mostraron un mayor volumen de hinchamiento, proveniente de la incorporación de 3 componentes principales y otros aditivos proporcionaron una modificación en su estructura inicial; para ello, la comparación con el espectro de la celulosa microcristalina demuestra según la imagen que su estructura presenta menores bandas de estiramiento con

respecto a sus grupos funcionales, además se visualiza una diferenciación entre la intensidad de sus picos siendo de orden creciente para M-1<M-5<M-7.

Gráfica 14

Espectros IR de Celulosa en comparación con hidrogeles sintetizados de M-1, M-5 y M-7



4.2.7 Análisis de caracterización por SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

En la figura 36, se presenta las micrografías obtenidas de los hidrogeles a base de CEL/PVA/AA correspondientes a las formulaciones de M-1, M-5 y M-7, donde se observa la diferencia de la textura morfológica y el tamaño de sus poros, esta técnica permite identificar y relacionar el tamaño de poro con respecto a su capacidad de hinchamiento de forma indirecta.

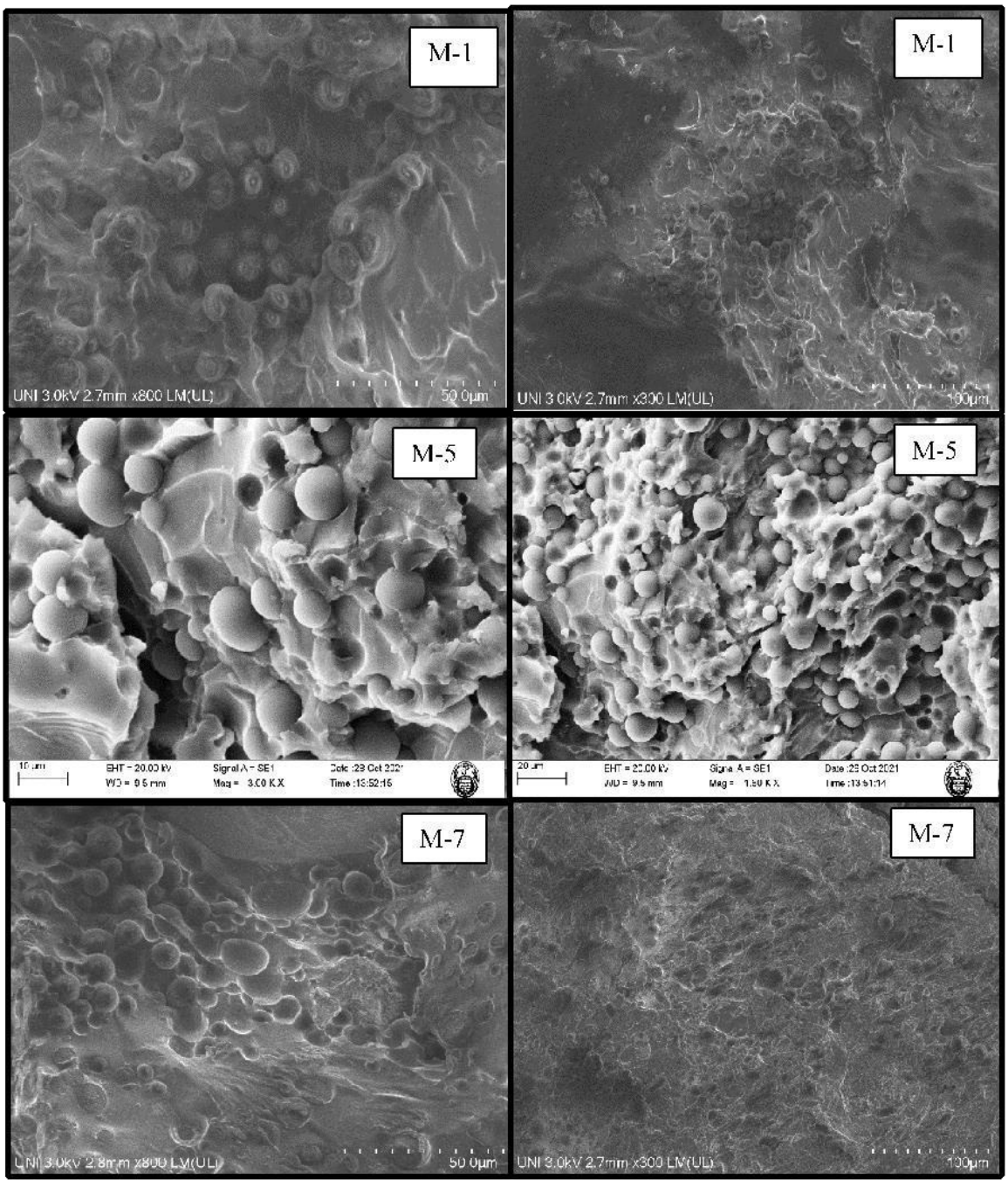
Las muestras M-1 y M-7 fueron analizadas a 3kV, y la muestra M-5 a 20kV presentado de esa manera la información de textura morfológica de sus poros conformados del polímero

sintetizado. Se realiza la comparación entre las micrografías a escalas diferentes a fin de observar el tamaño y apariencia tridimensional de la estructura del polímero.

De las imágenes mostradas se visualiza figuras con apariencia de forma ovoides sobre la superficie, según estudios reportados señalan que los hidrogeles elaborados con CEL/PVA/AA muestran poros de estructuras uniformes (Hasan & Abdel-Raouf, 2019); asimismo se aprecia que la formulación de M-7 presenta mayor cantidad de poros en comparación a las demás, de acuerdo a lo expuesto cabe mencionar que el tamaño y volumen del poro es dependiente de la densidad de entrecruzamiento (Dave & Gor, 2018), siendo este un parámetro importante para el hinchamiento del hidrogel.

Figura 36

Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de hidrogeles a base de celulosa, PVA y AA



CONCLUSIONES

- Se concluye que la relación de polímeros (CEL/PVA) y cantidad de entrecruzante son factores influyentes en un proceso de síntesis de hidrogeles superabsorbentes a base de CEL/PVA/AA, siendo que a menor relación de CEL/PVA y menor cantidad de entrecruzante se obtienen hidrogeles con mayor capacidad de hinchamiento.

- La cinética de hinchamiento que presentan los hidrogeles sintetizados responde a un mecanismo de difusión que se describe muy bien por el modelo teórico de Schott de hinchamiento.

- Las diferentes condiciones a las cuales el hidrogel sintetizado es expuesto muestra modificaciones en su comportamiento de hinchamiento, los cuales no son tan significativos, sin embargo marcan diferencias, así cuando expuesto frente a soluciones salinas las cargas iónicas tienen mayor interacción según la siguiente secuencia Ca^{+2} $<Mg^{+2}$ $<K^{+}$ $<Na^{+}$ resultando en mayor hinchamiento para soluciones con carga iónica de Na^{+} $<K^{+}$ $<Mg^{+2}$ $<Ca^{+2}$; por otro lado, en condiciones de medio ácido/básico (5 a 9) el hidrogel responde favorablemente con el incremento de hinchamiento mostrando mayor afinidad en medio ácido, finalmente al exponerse a 40°C de temperatura se observa un deshinchamiento lento que se registra después del tercer día de exposición.

- La interpretación de datos estadísticos posibilitó predecir la formulación más deseable, el cual se obtuvo una estimación aceptable de 92,54% en los hidrogeles superabsorbente a base de CEL/PVA/AA, obteniéndose hinchamientos mayores a 500%. Además, la caracterización por FTIR y SEM confirmaron la presencia de los grupos funcionales hidrofílicos, y alta porosidad, respectivamente, demostrando con ello el comportamiento favorable de este polímero para absorción de agua.

- Finalmente, se concluye que el hidrogel sintetizado a base de celulosa, alcohol polivinílico y ácido acrílico presenta propiedades que favorecen su capacidad de hinchamiento hasta ser definido como superabsorbente, de ese modo puede ser considerado apto para aplicación en la agricultura, además que presenta componentes eco amigables en su estructura, tal es el caso de la celulosa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdallah, A. M. (2019). The effect of hydrogel particle size on water retention properties and availability under water stress. *International Soil and Water Conservation Research*, *7*(3), 275–285. https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2019.05.001

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

Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, *6*(2), 105–121.https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006

Andrada, H., Barbaro, G. Di, & Morales, S. B. (2016). Caracterización de copolimero como reservorio de agua.Biología en agronomía, 6: (1).

Azeera, M., Vaidevi, S., & Ruckmani, K. (2019). Characterization Techniques of Hydrogel and Its Applications. Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, Polymers, and Polymeric Composites: A Reference Series. 737–761. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_25

Behera, S., & Mahanwar, P. A. (2020). Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *59*(4), 341–356. https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647239

Caccavo, D., Cascone, S., Lamberti, G., & Barba, A. A. (2018). Hydrogels: Experimental characterization and mathematical modeling of their mechanical and diffusive behavior. *Chemical Society Reviews*, *47*(7), 2357–2373. https://doi.org/10.1039/c7cs00638a

Chang, C., Duan, B., Cai, J., & Zhang, L. (2010). Superabsorbent hydrogels based on

cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal*, *46*(1), 92–100. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.033

Chang, L., Xu, L., Liu, Y., & Qiu, D. (2021). Superabsorbent polymers uare sed for agricultural water retention. *Polymer Testing*, *94*, 107021. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107021

Chen, Y. C., & Chen, Y. H. (2019). Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl hydrogels containing K_2SO_4 for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer. *Science of the Total Environment*, *655*, 958–967. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.264

Chen, Y. W., Binti Hassan, S. H., Yahya, M., & Lee, H. V. (2019). *Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels: Present Status, Synthesis, Characterization, and Application Prospects*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_9

Chon, C. H., & Li, D. (2014). Temperature Control in Microfluidic Systems. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 1–6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0_1530-2

Dave, P. N., & Gor, A. (2018). *Natural polysaccharide-based hydrogels and nanomaterials: Recent trends and their applications*. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00003-1

De Oliveira Sousa Neto, V., Teixeira, R. N. P., Saraiva, G. D., & do Nascimento, R. F. (2018). *Polymer Gels: Molecular Design and Practical Application*. Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6083-0_2

Douglas C. Montgomery. (2017). *Design and Analysis of experiments.*9va Ed. Arizona State University.

Ekebafe, L., & Okieimen, F. (2011). Polymer Applications in AgriculturBiochemistry*tri*, *23*(2), 77680–77689.

Elsayed, M. M. (2019). Hydrogel Preparation Technologies: Relevance Kinetics, Thermodynamics and Scaling up Aspects. *Journal of Polymers and the Environment*, *27*(4), 871–891. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01376-4

Essawy, H. A., Ghazy, M. B. M., El-Hai, F. A., & Mohamed, M. F. (2016). Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *International Journal of Biological Macromolecules*, *89*, 144–151. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.071

Gajra, B., Pandya, S. S., Vidyasagar, G., Rabari, H., Dedania, R. R., & Rao, S. (2012). Polyvinyl alcohol hydrogel ait'sits pharmaceutical and biomedical applications: A review. *International Journal of Pharmaceutical Research*, *4*(2), 20–26.

Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., & Vasheghani-Farahani, E. (2010). Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, *19*(5), 375–398.

García, J. F., & Hernández, C. F. (2016). Utilización de hidrogeles como liberadores de fármacos. *Convención Cientifica de Ingeniería y Arquitectura*, (February 2017), 1–12.

Ghorbani, S., Eyni, H., Bazaz, S. R., Nazari, H., Asl, L. S., Zaferani, H., … Soleimani, M. (2018). Hydrogels Based on Cellulose and its Derivatives: Applications, Synthesis, and Characteristics. *Polymer Science - Series A*, *60*(6), 707–722. https://doi.org/10.1134/S0965545X18060044

Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T.,Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for

application in agriculturea as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, *72*, 365–385. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017

H. Gulrez, S. K., Al-Assaf, S., & O, G. (2011). Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*. https://doi.org/10.5772/24553

Hasan, A. M. A., & Abdel-Raouf, M. E.-S. (2019). Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, 245–267. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_11

Hatfield, J. L., & Prueger, J. H. (2015). Temperature extremes: Effect on plant growth and development. *Weather and Climate Extremes*, *10*, 4–10. https://doi.org/10.1016/j.wace.2015.08.001

Heinze, T. (2015). Cellulose : Structure and Properties. https://doi.org/10.1007/12

Hong, T. T., Okabe, H., Hidaka, Y., & Hara, K. (2018). Radiation synthesis and characterization of super-absorbing hydrogel from natural polymers and vinyl monomer. *Environmental Pollution*, *242*, 1458–1466. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.129

Kazanskii, K. S., & Dubrovskii, S. A. (1992). Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels. *Advances in Polymer Science*, *104*, 97–133. https://doi.org/10.1007/3-540-55109-3_3

Lamz Piedra A. & González Cepero M, (2013). La salinidad como problema en la agricultura: la mejora vegetal una solución inmediata. Cultivos Tropicales, 34 (4), pp. 31-42 Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas La Habana, Cuba. https://www.redalyc.org/pdf/1932/193228546005.pdf

Laya Julia, Marfisi Shirley, López Glorys, Pastrana José, Gabriela de Sousa María, Peña

Gladys, & Rojas de Gascue Blanca. (2017). Hidrogeles Semi-Interpenetrados De Poliacrilamida/Poli (Vinil Alcohol): Estudio De Su Estructura, Capacidad De Absorción Y Propiedades Mecánicas. *Avances En Química*, *12*(December), 37–40. Recieved from https://www.researchgate.net/publication/322991701_hidrogeles_semi-interpenetrados_de_poliacrilamidapoli_vinil_alcohol_estudio_de_su_estructura_capacidad_de_absorcion_y_propiedades_mecanicas

Li, S., & Chen, G. (2020). Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts. *Journal of Cleaner Production*, *251*, 119669. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669

Li, X., Li, Q., Xu, X., Su, Y., Yue, Q., & Gao, B. (2016). Characterization, swelling and slow-release properties of controlled-release release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *60*, 564–572. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.027

Liu, J., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., & Wang, R. (2013). Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin. *Carbohydrate Polymers*, *94*(1), 539–546. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.089

Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., & Zhong, Q. (2011). Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw. *Bioresource Technology*, *102*(3), 2853–2858. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.072

Mexicana, R., & Farmacéuticas, D. C. (2007). Characterization of polyvinyl alcohol apply in aqueous film coatings, *38*, 15–25.

Mignon, A., De Belie, N., Dubruel, P., & Van Vlierberghe, S. (2019). Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic, and ‘smart’ derivatives. *European Polymer Journal*, *117*(April),

165–178. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054

Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego (2020). Sembrando un futuro sostenible. Instituto Nacional de Innovación Agraria – INIA. Recuperado en: https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/1485411/INNOVACI%C3%93N%20AGRARIA%202020%281%29.pdf.pdf

Mondal, M. I. H., & Haque, M. O. (2019). *Cellulosic Hydrogels: A Greener Solution of Sustainability*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_4

Okay, O. (2014). *Polymeric care ryogels macroporous gels with remarkable properties*. *Advances in Polymer Science* (Vol. 263). https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7

Omidian, H., & Park, K. (2010). Biomedical Applications of Hydrogels Handbook. *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, 1–16. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5919-5

Palacios Romero, A., Rodríguez Laguna, R., Prieto García, F., Meza Rangel, J., Razo Zárate, R., & Hernández Flores, M. de la L. (2016). Hidrogel como mitigador de estrés hídrico. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, *3*(5), 80–90. Retrieved from http://www.reibci.org/publicados/2016/oct/1700103.pdf

Qureshi, M. A., Nishat, N., Jadoun, S., & Ansari, M.Polysaccharide-basedharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *1*(November), 100014. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100014

Rabat, N. E., Hashim, S., & Majid, R. A. (2016). Effect of Different Monomers on Water Retention Properties of Slow Release Fertilizer Hydrogel. *Procedia Engineering*, *148*, 201–207. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.573

Raghuwanshi, V. S., & Garnier, Characterizationacterisation of hydrogels: Linking the nano to the microscale. *Advances in Colloid and Interface Science*, *274*, 102044. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102044

Ranganathan, N., Joseph Bensingh, R., Abdul Kader, M., & Nayak, S. K. (2019). Synthesis and Properties of Hydrogels Prepared by Various Polymerization Reaction Systems, 487–511. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3_18

Rizwan, M., Rubina Gilani, S., Iqbal Durani, A., & Naseem, S. (2021). Materials diversity of hydrogel: Synthesis, polymerization process and soil conditioning properties in agricultural field. *Journal of AdvancedXXXXearch*, (xxxx). https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.03.007

Ruiz Olortino G.(2016). "*Estudio Fisicoquimico del suelo del sistema de andeneria del centro poblado de Cacra, provincia de Yauyos, Lima*". Pontificia Universidad Catolica del Perú- Escuela de Postgrado de Quimica.

Sanchez Gutierrez, D. (2019). Efecto de la poliacrilamida en el rendimiento y volumen de riego en maíz (Zea mays). *Universidad Nacional de San Agustín-Arequipa, Facultad de Agronomía.*

Sennakesavan, G., Mostakhdemin, M., Dkhar, L. K., Seyfoddin, A., & Fatihhi, S. J. (2020). Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review. *Polymer Degradation and Stability*, *180*, 109308. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308

Shivakumara, L. R., & Demappa, T. (2019). Synthesis and swelling behavior of sodium alginate/poly(Vinyl alcohol) hydrogels. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, *16*(3), 252–260. https://doi.org/10.4274/tjps.galenos.2018.92408

Sinha, S. (2018). *Biodegradable superabsorbents: METHODS of preparation and application-A review*. *Fundamental Biomaterials: Polymers*. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102194-1.00014-1

Song, B., Liang, H., Sun, R., Peng, P., Jiang, Y., & She, D. (2020). Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules*, *144*, 219–230. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.082

Tanan, W., Panichpakdee, J., & Saengsuwan, S. (2019). *Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling,g/reswelling and biodegradability*. *European Polymer Journal* (Vol. 112). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.033

Tomadoni, B., Casalongué, C., & Alvarez, V. A. (2019). Polymers for Agri-Food Applications. *Polymers for Agri-Food Applications*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19416-1

UNOPS (2021). *Lucha contra la escasez de agua en el Perú*. Recuperado en : https://www.unops.org/es/news-and-stories/stories/combating-water-scarcity-in-peru

Varghese, S. A., Rangappa,, S. M., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2019). *Natural polymers and the hydrogels prepared from them*. *Hydrogels Based on Natural Polymers*. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1

Vundavalli, R., Vundavalli, S., Nakka, M., & Rao, D. S. (2015). Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources. *Procedia Materials Science*, *10*(Cnt 2014), 548–554. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.005

Yang, L., Yang, Y., Chen, Z., Guo, C., & Li, S. (2014). Influence of super absorbent polymer

on soil water retention, seed, germination, and plant survivals for rocky slopes eco-engineering. *Ecological Engineering*, *62*, 27–32. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.019

Zhang, X., Liu, Y., Lu, P., & Zhang, M. (2020). Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slows-release fertilizers. *Green Processing and Synthesis*, *9*(1), 139–152. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0015

ANEXOS:

ANEXO 1: TABLAS EXPERIMENTALES

Tabla 11

Datos experimentales de hinchamiento en agua destilada- Primera evaluación

	Hinchamiento (gr/gr)								
Tiempo (min)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9
1	35.37	44.35	13.42	53.31	30.32	4.76	34.35	24.91	17.56
4	61.15	65.22	30.18	86.13	64.421	21.42	65.22	57.20	32.38
9	86.62	81.52	60.74	107.69	88.98	50.21	81.52	101.02	45.16
16	106.66	96.32	104.64	136.35	112.05	97.04	96.32	147.61	54.90
25	131.32	123.54	131.26	154.11	151.95	141.40	123.54	199.85	65.08
36	161.55	149.86	149.05	177.94	174.79	175.24	169.86	241.72	88.87
49	194.18	177.05	160.82	181.31	233.25	184.96	227.05	257.28	103.02
64	214.94	182.58	172.25	242.61	252.61	191.18	272.58	262.39	115.66
81	248.32	196.58	168.97	266.40	266.40	197.31	296.58	287.89	136.82
100	279.22	230.34	169.41	283.44	283.44	204.88	323.34	293.52	149.39
121	301.85	238.98	179.30	311.04	321.04	211.63	348.98	314.07	160.12
144	338.25	273.11	187.67	324.30	344.30	227.06	373.11	331.52	178.93
196	371.23	296.52	200.83	362.05	398.05	238.09	436.52	348.35	190.93
225	423.17	305.75	211.74	389.86	421.72	246.01	485.00	358.41	207.23
256	437.92	323.96	213.04	415.75	438.05	249.95	515.03	391.00	222.90
289	441.83	319.90	211.17	438.05	457.86	258.56	535.98	423.98	246.02
324	450.82	318.39	212.91	461.72	464.75	252.79	553.05	409.87	263.77
1200	457.06	312.80	211.65	476.11	495.83	248.09	557.77	411.89	275.83
1380	461.76	309.77	209.75	474.01	494.78	245.09	560.98	409.85	271.88
1500	459.92	307.80	208.86	473.53	495.00	247.75	566.82	407.99	268.98

Tabla 12

Datos experimentales de hinchamiento en agua destilada-Segunda Evaluación

	Hinchamiento (gr/gr)								
Tiempo (min)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9
1	10.04	23.39	13.42	32.38	29.14	34.92	28.53	61.86	34.92
4	29.05	42.24	30.18	67.38	50.81	77.78	37.06	83.09	77.78
9	63.38	61.23	60.74	91.22	83.40	94.60	49.35	169.37	94.60
16	91.12	103.51	104.64	121.30	119.17	116.87	92.40	237.94	135.66
25	123.80	175.31	131.26	156.23	137.64	162.82	130.95	278.02	162.82
36	168.94	191.90	149.05	176.46	155.71	181.98	190.26	323.94	181.98
49	195.71	221.26	160.82	213.67	161.19	196.90	235.40	366.06	196.90
64	239.69	231.15	172.25	259.54	197.86	214.22	286.77	385.25	214.22
81	258.92	254.64	180.97	292.08	214.02	219.49	328.40	404.02	219.49
100	295.72	279.71	189.41	321.79	235.36	225.39	366.48	413.71	225.39
121	324.04	285.98	199.30	337.30	258.05	228.61	401.53	416.52	228.61
144	335.10	298.66	203.64	396.62	282.57	231.84	459.27	421.87	244.71
196	398.32	306.98	208.83	416.41	321.71	236.56	500.79	427.85	252.29
225	412.84	316.50	211.74	455.00	351.19	244.71	520.42	431.74	266.97
256	430.84	325.39	198.98	458.66	397.86	247.91	549.34	429.62	271.87
289	446.72	333.29	206.98	464.77	434.02	251.55	561.76	428.65	269.89
324	464.44	331.98	209.98	480.70	474.00	249.13	568.26	429.24	273.61
1200	461.97	332.86	205.85	477.86	505.00	250.85	573.75	428.96	267.91
1380	459.44	328.92	207.63	474.28	504.81	246.85	575.89	431.64	269.04
1500	455.73	331.81	207.75	471.82	505.77	244.85	575.01	428.94	271.85

Tabla 13

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-1

Hinchamiento (g/g)				
Tiempo (min)	NaCl(ac)	KCl(ac)	$CaCl_2$(ac)	$MgCl_2$(ac)
1	80.556	43.893	46.034	53.531
4	85.815	55.753	48.712	50.578
9	85.796	62.836	53.237	63.016
16	96.352	74.329	67.051	69.453
25	104.63	86.164	71.102	73.563
36	104.148	94.055	67.559	74.047
49	118.796	108.548	64.068	67.109
64	132.121	117.767	53.898	62.234
81	138.759	133.986	47.7	50.911
100	149.852	140.743	46.92	50.013
121	159.704	151.466	46.358	49.368
361	179.481	163.726	44.667	47.431
729	192.056	172.151	44.256	46.963
961	197.374	178.521	44.159	46.853
1285	206.241	190.685	44.083	46.766
1630	204.554	187.162	44.045	46.725
2830	202.035	186.637	43.967	46.634
3010	202.156	186.758	43.96	46.627
3070	202.193	186.795	43.958	46.625

Tabla 14

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M-1

Hinchamiento (gr/gr)				
Tiempo (min)	$NaCl_{(ac)}$	$KCl_{(ac)}$	$MgCl_{2(ac)}$	$CaCl_{2(ac)}$
1	6.638	5.953	13.161	6.685
4	21.155	21.734	26.129	9.352
9	38.345	31.922	36.709	23.704
16	50.317	44.109	43.452	32.241
25	72.914	59.422	50.355	39.259
36	83.552	68.922	53.129	40.185
49	96.694	80.656	61.839	37.556
64	111.913	84.504	63.807	35.667
81	125.021	92.888	68.258	33.004
100	137.222	103.661	69.887	31.167
121	142.811	105.895	71.968	29.037
144	153.022	107.111	73.645	27.685
169	159.866	108.545	73.597	26.889
196	165.848	116.994	70.807	25.278
225	171.419	125.664	69.677	22.942
256	176.445	127.663	68.758	20.944
1396	209.391	145.812	78.839	47.775
2400	255.722	179.455	87.986	75.632
4320	295.521	206.131	101.177	97.722

Tabla 15

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-5

Tiempo (min)	Hinchamiento (g/g)			
	$NaCl_{(ac)}$	$KCl_{(ac)}$	$CaCl_{2(ac)}$	$MgCl_{2(ac)}$
1	28.345	10.608	10.123	15.531
4	39.914	20.432	5.103	19.571
9	54.121	30.865	8.676	27.132
16	70.891	63.091	12.782	33.529
25	84.775	84.775	29.868	68.724
36	101.294	101.294	21.936	49.71
49	114.781	114.781	16.753	23.223
64	125.638	125.638	16.729	17.255
81	134.351	134.351	17.279	14.671
100	141.363	141.363	17.696	13.251
121	147.041	147.041	18.018	12.366
361	170.026	162.605	18.27	11.768
729	175.781	168.84	19.793	13.044
961	177.202	170.387	19.852	9.826
1285	178.343	171.633	19.899	9.772
1630	179.068	172.425	19.929	9.738
2830	180.224	173.69	19.976	9.686
3010	180.318	173.794	19.982	9.682
3070	179.347	171.825	19.981	9.683

Tabla 16

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M-5

Hinchamiento (g/g)				
Tiempo (min)	$NaCl_{(ac)}$	$KCl_{(ac)}$	$MgCl_{2(ac)}$	$CaCl_{2(ac)}$
1	4.793	12.172	10.554	13.069
4	11.155	19.156	24.054	15.534
9	21.69	22.359	24.857	23.345
16	37.638	26.313	30.089	24.645
25	48.793	37.891	35.857	27.552
36	62.466	52.953	45.929	30.466
49	75.948	61.297	58.143	37.931
64	89.086	68.656	61.768	38.693
81	99.534	74.531	64.696	39.781
100	115.655	79.516	65.357	39.569
121	122.414	84.891	62.696	38.638
144	141.828	90.25	72.696	37.907
196	154.121	101.484	81.964	37.248
225	160.81	104.719	90.661	36.759
256	170.207	110.797	99.446	38.155
1396	205.866	123.905	96.563	49.578
2400	247.345	159.297	95.857	70.845
4320	385.966	306.406	122.304	86.207

Tabla 17

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.01 mmol/L para M-7

Hinchamiento (gr/ gr)				
Tiempo (min)	$NaCl_{(ac)}$	$KCl_{(ac)}$	$CaCl_{2(ac)}$	$MgCl_{2(ac)}$
1	7.017	9.516	25.704	49.02
4	7.483	19.323	33.796	52.961
9	21.933	21.194	41.222	56.804
16	32.1	37.129	46.37	59.608
25	49.133	54.065	49.148	63.392
36	59.75	72.048	51.611	67.098
49	80.833	91.597	55.185	71.529
64	95.75	99.532	57.444	73.627
81	102.817	119.806	58.667	74.902
100	115.3	135.194	59.852	70.176
121	121.451	142.879	53.492	67.943
361	145.354	178.404	38.445	56.293
729	163.058	202.169	35.877	53.939
961	167.901	208.754	35.318	53.41
1285	171.948	214.285	34.887	52.998
1630	172.583	217.335	37.185	54.941
2830	182.417	236.194	34.926	53.451
3010	186.217	236.21	33.352	51.392
3070	188.533	236.016	31.056	49.157

Tabla 18

Datos experimentales de hinchamiento en soluciones salinas a una concentración de 0.001 mmol/L para M -7

Hinchamiento (g/g)				
Tiempo(min)	$NaCl_{(ac)}$	$KCl_{(ac)}$	$MgCl_{2(ac)}$	$CaCl_{2(ac)}$
1	20.627	5.156	12.625	10.348
4	30.222	12.656	24.75	10.464
9	46.966	17.797	40.479	23.217
16	59.339	27.516	42.342	24.087
25	70.001	37.531	45.583	25.333
36	93.542	51.891	47.979	26.957
49	109.153	52.453	49.225	29.768
64	122.898	57.375	37.271	25.725
81	128.831	67.344	32.104	24.797
100	136.778	69.125	29.375	22.072
121	135.763	70.703	22.917	21.348
144	148.271	78.031	21.555	18.377
169	154.424	80.734	24.667	17.58
196	156.102	81.359	23.333	16.304
225	157.475	82.983	22.146	14.899
256	159.441	84.141	25.542	13.899
1396	209.458	122.413	34.338	21.926
2400	244.847	151.775	57.813	41.638
4320	376.814	287.063	104.188	94.145

Tabla 19

Datos experimentales de hinchamiento en medio ácido/ básico-Primera Evaluación

Tiempo (min)	Hinchamiento (g/g)					
	M-1		M-5		M-7	
	pH=5	pH=9	pH=5	pH=9	pH=5	pH=9
1	27.515	46.582	22.794	50.718	23.603	24.757
4	69.015	73.747	56.559	81.615	63.635	44.857
9	131.632	120.937	110.206	135.115	91.952	67.557
16	166.662	149.329	151.691	175.077	106.365	99.929
25	210.441	169.405	213.735	203.359	122.365	115.914
36	248.368	178.354	271.897	217.244	162.73	129.057
49	291.191	197.241	336.368	244.923	209.328	163.943
64	315.971	217.835	389.765	268.218	231.762	194.457
81	332.618	232.329	420.294	282.962	253.905	215.311
100	355.5	247.253	452.824	296.641	300.048	231.814
121	361.897	256.038	465.441	299.859	316.143	252.243
144	375.206	261.899	494.897	311.026	331.429	275.789
169	376.118	276.354	509.471	316.654	348.984	304.129
196	379.456	278.658	522.838	339.321	361.73	318.434
225	381.176	306.025	537.544	391.103	390.952	342.271
1520	374.735	313.253	570.794	425.449	430.968	345.186
1780	369.824	309.506	591.235	431.577	439.714	342.314
2400	367.015	308.975	585.559	430.487	449.524	299.714
2680	365.397	306.139	598.721	430.128	457.921	298.771
2820	360.588	300.646	598.279	429.526	454.413	295.122
3240	353.457	300.021	602.191	429.201	453.206	294.837

Tabla 20

Datos experimentales de hinchamiento en medio ácido/ básico-Segunda Evaluación

Hinchamiento (g/g)						
Tiempo	M-1		M-5		M-7	
(min)	pH=5	pH=9	pH=5	pH=9	pH=5	pH=9
1	11.701	8.885	20.898	7.611	27.395	19.175
4	25.251	13.752	34.254	17.944	41.184	34.365
9	40.533	18.096	62.034	48.111	63.197	58.317
16	78.517	55.942	83.119	89.796	101.987	81.143
25	139.983	91.775	119.424	116.519	137.671	114.349
36	217.603	161.923	198.576	177.741	168.461	140.333
49	289.974	216.269	243.203	229.333	189.763	177.048
64	312.672	259.371	271.305	266.704	216.171	206.984
81	358.17	314.671	305.305	315.593	239.526	227.222
100	400.867	320.154	349.305	343.593	255.553	240.873
121	425.133	329.538	362.893	351.111	266.197	254.864
144	431.235	369.223	374.768	377.18	345.618	267.508
169	453.903	394.932	386.11	392.844	361.205	277.846
196	457.976	417.134	398.743	429.723	369.997	283.033
225	475.761	431.236	411.342	443.825	373.781	288.781
289	551.152	446.917	423.867	479.801	379.033	299.427
1260	597.234	489.025	454.118	503.288	380.845	311.111
1360	601.932	498.596	469.902	509.467	382.789	318.897
1460	603.125	492.576	487.478	530.743	386.647	331.456
1640	599.973	490.962	509.949	569.241	392.763	352.873
2830	598.126	489.834	567.881	639.852	398.303	363.063
3020	597.892	486.231	595.017	664.352	399.802	348.972
3280	595.231	485.221	597.019	659.611	399.946	354.206

Tabla 21

Datos experimentales de Deshinchamiento evaluado a una T=40°C

Deshinchamiento (gr/gr)									
Tiempo (min)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	93.167	91.532	88.165	87.238	92.788	89.743	96.121	91.145	86.101
30	91.458	87.952	84.988	86.372	91.111	88.443	94.944	90.068	84.047
40	90.242	87.744	83.563	85.126	90.324	87.676	93.886	88.878	83.282
50	89.881	86.211	81.964	84.174	89.897	86.832	92.467	86.919	82.548
60	88.291	84.745	80.961	83.243	87.632	84.398	90.175	86.015	80.978
70	87.107	84.287	79.868	82.107	85.416	81.717	88.788	81.905	76.337
80	86.029	83.289	78.294	81.859	83.841	79.188	86.713	76.507	71.826
90	84.629	81.399	77.371	81.701	82.665	77.196	85.848	74.387	69.522
110	84.026	80.437	76.391	80.834	81.287	75.868	83.645	72.807	67.986
130	83.618	78.651	75.501	80.002	80.677	73.876	82.373	71.162	65.682
150	83.622	76.641	74.808	79.014	79.992	71.884	81.743	69.434	63.378
180	82.308	74.187	73.775	78.823	78.954	69.892	80.372	66.706	61.074
240	81.391	71.249	72.093	75.635	77.762	65.908	79.636	61.825	56.466
300	79.165	68.631	71.039	71.382	76.642	62.668	78.676	57.009	50.983
360	77.707	63.162	67.078	65.729	74.989	60.431	75.666	52.971	46.382
480	71.497	56.016	62.351	59.924	69.706	56.762	72.188	47.842	42.982
1420	41.178	29.561	33.452	31.283	45.225	32.311	50.554	30.234	26.487
1960	32.554	23.121	21.736	25.654	34.954	23.983	38.172	24.506	20.803
2860	24.789	15.648	13.321	16.274	26.362	16.894	28.436	17.186	11.938
3460	12.501	9.924	8.435	9.991	17.402	10.985	19.756	6.485	5.928
4120	8.802	5.339	3.429	6.183	11.106	7.204	13.388	4.284	3.422
4210	4.949	2.312	0.629	2.923	7.922	1.432	9.843	2.394	1.702
4450	2.645	0.281	0.221	0.168	4.762	0.984	5.096	1.403	0.736
4560	0.999	0.132	0.095	0.097	1.982	0.765	3.209	0.456	0.173
4720	0.465	0.089	0.045	0.042	0.765	0.048	0.672	0.066	0.046

ANEXO 2: CÁLCULO DE LA NEUTRALIZACIÓN

Los productos empleados en la síntesis tienen las siguientes especificaciones y son proporcionadas por las fichas técnicas que brindan información acerca de las propiedades del producto permitiendo extraer valores para el cálculo de neutralización.

Tabla 22

Información de la ficha técnica de los reactivos empleados para neutralización

Reactivo	Especificación del producto	Formula química
Ácido acrílico (AA-estabilizado con éter monometil hidroquinona para síntesis))	Botella ámbar de 1 L Peso Molecular: 72.06 Densidad: 1.05g/cm^3 a 20°C Temperatura de almacenamiento: 15-25°C pH=2.1 solubilidad: 1000 g/L	CH_2=CHCOOH
Hidróxido de potasio (KOH)	Peso molecular: 56.11 Apariencia: Perlas de gránulo blanco Solubilidad: 10% solución en agua	KOH

La síntesis requiere un proceso de neutralización entre el AA con NaOH con la finalidad de mantener en equilibrio de los iones H^+ y OH^-. Se procedió con un volumen de V= 10 ml de AA. Como dato se tiene la densidad del AA según ficha técnica, para calcular la masa.

$$\rho = 1.05 \frac{gr}{ml}$$

$$m = \rho * v$$

$$m = 1.05 \frac{gr}{ml} * 10ml$$

$$m = 10.5\ gr$$

Obtener el número de moles:

$$\#moles = \frac{W}{\underline{M}}$$

$$\#moles = \frac{10.5\ gr}{72.06 \frac{gr}{mol}}$$

$$\#moles = 0.1457\ moles\ de\ AA$$

Luego igualar el número de moles de AA y Hidróxido de Potasio

$$\#n_{acido} = \#n_{base}$$

$$\#n_{AA} = \#n_{KOH}$$=0.1457 moles

Se requiere el 75% del número de moles lo cual se obtuvo $x = 0.10875\ moles\ de\ KOH$, con ello hallar la masa de KOH

$$nKOH = \frac{W}{M}$$

$$W_{KOH} = O.10875 moles * \frac{56g}{moles}$$

$$WKOH = 6.0872\ gr\ KOH$$

La masa obtenida nos representa a un 20%W/V, donde la cantidad de soluto es disuelto en con 70% de agua que se obtiene por cálculo un volumen de 24.35 ml de agua.

ANEXO 3: MECANISMO DE LA DIFUSIÓN CINÉTICA

La ecuación aplicada para los análisis de fenómeno de transporte cinético en el proceso de hinchamiento del hidrogel depende de composición química del polímero y de las propiedades de la sustancia a ingresar en la estructura interna, para ello se aproxima empleando una ecuación generalizada que trata de relacionar con el mecanismo cinético según el Modelo de Fick, está dado por la siguiente ecuación matemática:

$$F = \frac{Wt}{Weq} = Kt^n \ \ldots\ldots\ldots (1)$$

Donde:

F representa (Wt/Weq) la fracción del soluto que se desplaza en un tiempo determinado, *K* representa a la constante cinética que incorpora las características estructurales y geométricas del sistema de difusión y "*n*" determina el coeficiente de la constante de difusión del solvente que indica el mecanismo de difusión o liberación del solvente.

Reacomodando los datos de la expresión matemática para una mayor comprensión e interpretación al momento de graficar se aplica la multiplicación del logaritmo a la ecuación, con ello se obtiene la siguiente expresión de la ecuación (2).

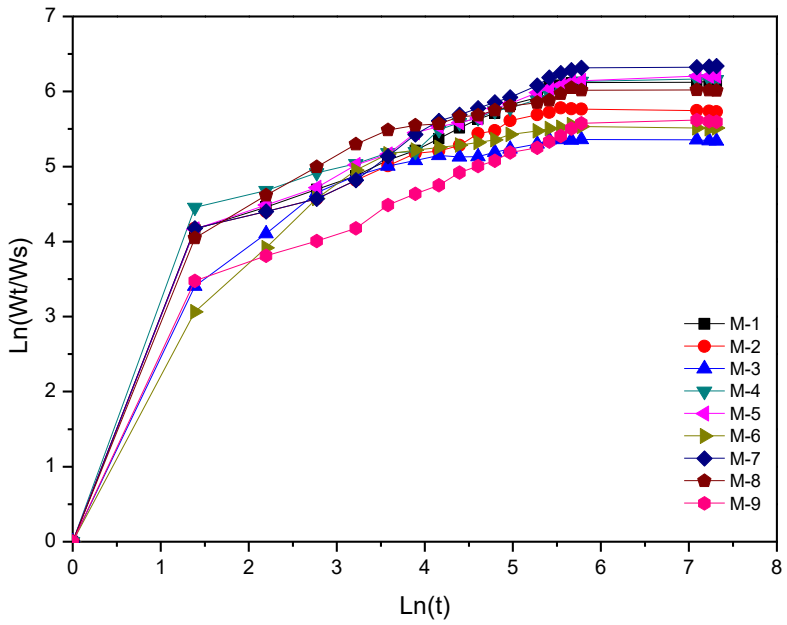
$$ln\left(\frac{Wt}{Weq}\right) = lnK + n * lnt \ldots\ldots\ldots (2)$$

Usualmente, las gráficas de curvas cinéticas pueden indicar un ganancia o pérdida respecto al ingreso de solvente absorbido, conforme el volumen que adquiere dado por su comportamiento de hinchamiento que está representado por la cantidad de masa incorporada en función del tiempo. Graficar los datos experimentales de hinchamiento aplicando la expresión matemática

de la ecuación (2), se obtendrá el comportamiento en el proceso de hinchamiento que describe la difusión cinética del solvente.

Gráfica 1.

Comportamiento de difusión cinética según el modelo de Fick



Por otro lado, para obtener un mayor grado de ajuste acerca del mecanismo de difusión cinética se recurre con el Modelo de Difusión de Schott¨s conocido como cinética de segundo orden, para ello se emplea su propia ecuación matemática que relaciona el peso de hinchamiento a un determinado tiempo, mostrado en la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{Wt} = A \ + Bt \ldots\ldots\ldots (3)$$

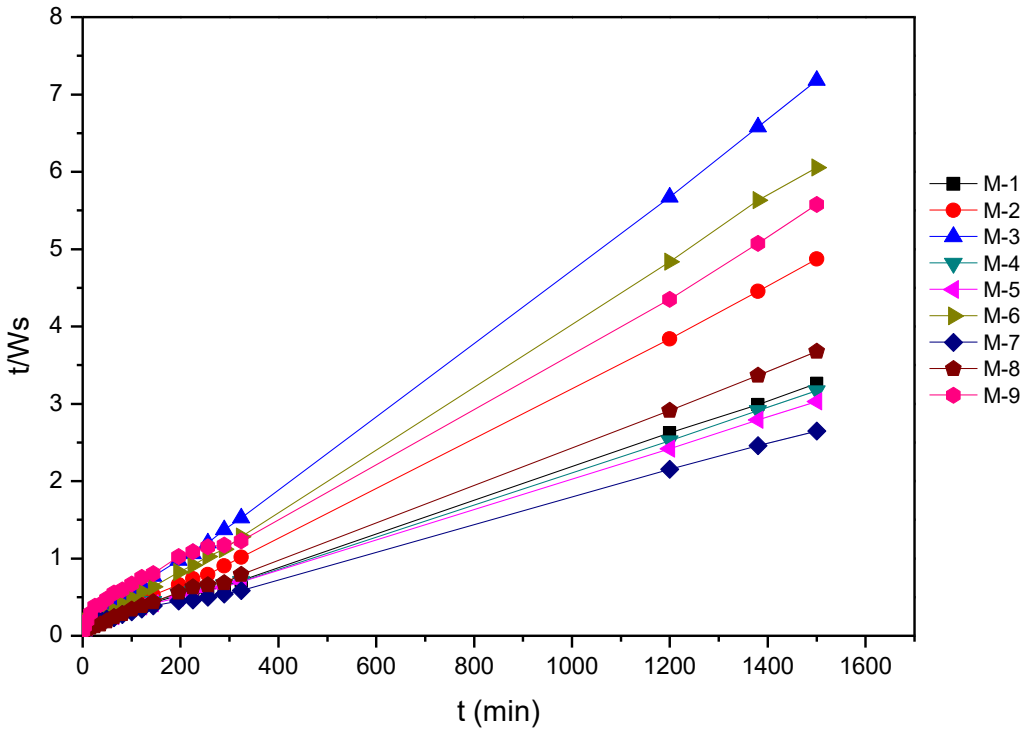
Donde $A = \frac{1}{K_S * W_{teórico}^2}$ y para el caso de $B = \frac{1}{W_{teórico}}$ igualando estos equivalentes de la gráfica de t/W vs t, se obtiene los valores de W teórico y de la constante cinética Ks.

La aplicación del mecanismo de difusión de segundo orden se da por los largos periodos de sumersión que permanece el polímero en el solvente, explicándose con ello la existencia de

una mayor relajación entre las cadenas poliméricas, en la gráfica siguiente se aprecia una correlación lineal presentando que a mayor tendencia existe una difusión más acelerada en relación a su comportamiento de transporte del soluto durante su hinchamiento.

Gráfica 2.

Comportamiento de difusión cinética según el modelo de Schott´s



ANEXO 4: IMÁGENES DE LOS HIDROGELES EN ENSAYOS CON SEMILLAS DE QUINUA

Para comprobar que las muestras de hidrogeles sintetizadas a base de celulosa, PVA y AA poseen un gran potencial para ser aplicados a la agricultura caracterizadas por su considerable capacidad de absorción de agua, se realizó pruebas con semillas de quinua colocadas en placas Petri sumergidas con hidrogeles hidratados con agua comercial.

La quinua ha sido domesticada y sembrada desde tiempos ancestrales y son fáciles de ser cultivadas en zonas a nivel del Mar hasta zonas de la sierra Alta. Además, los granos de quinua puedan germinar rápidamente, pero requieren de condiciones adecuadas como humedad, oxígeno, temperatura y como principal nutriente para su crecimiento apropiado es el agua (Guía de cultivo de la quinua-FAO,2016).

Teniendo en cuenta que la quinua tiene un alto valor nutricional, asimismo ser un gran potencial para el mercado ante los problemas de seguridad alimentaria; se considera favorable que se apliquen técnicas y tecnologías que contribuyan en el desarrollo agrícola para lo cual el uso de hidrogeles podría ser una alternativa viable.

La semilla está constituida por el embrión y compuestos que mantienen la reserva nutritiva para la germinación de la planta, iniciándose con un proceso de ingreso y contacto con el agua se continúa con el crecimiento de la radícula dando paso al desarrollo de la plántula permitiendo emerger y mantener la capacidad de germinación (Germinación de semillas, 1998).

En las siguientes figuras se muestran algunos ensayos con semillas de quinua sumergidas en preparaciones de soluciones de hidrogeles a base de CEL/PVA/AA, permitiendo observar de manera cualitativa la etapa de germinación mediante la aparición de la radícula, el desarrollo del brote de algunas hojas y la aparición de su tallo de color púrpura característico del tipo de quinua (INIA) procedente de Puno, a continuación, se aprecia la sumersión de semilla en formulaciones que alcanzaron mayor volumen de hinchamiento.

Figura 37

Ensayo de germinación con la formulación de M-1

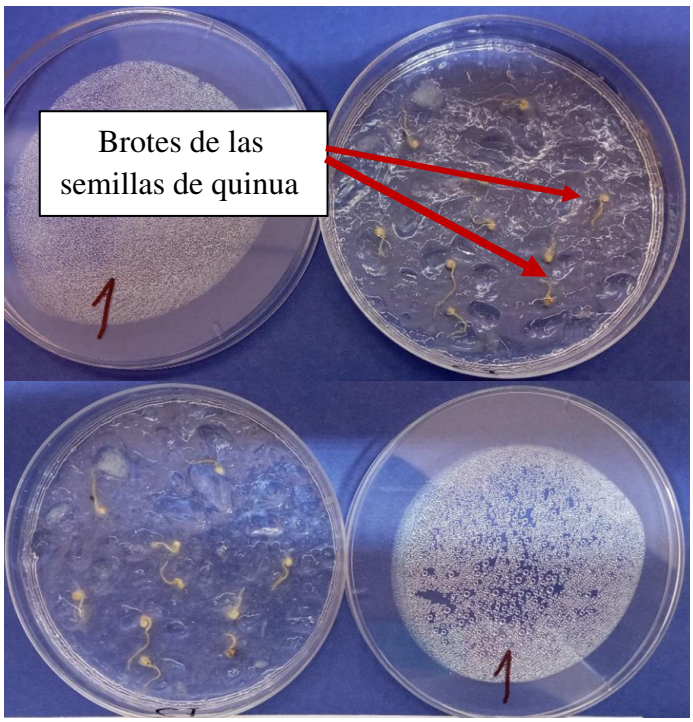


Figura 38

Ensayo de germinación con la formulación M-4

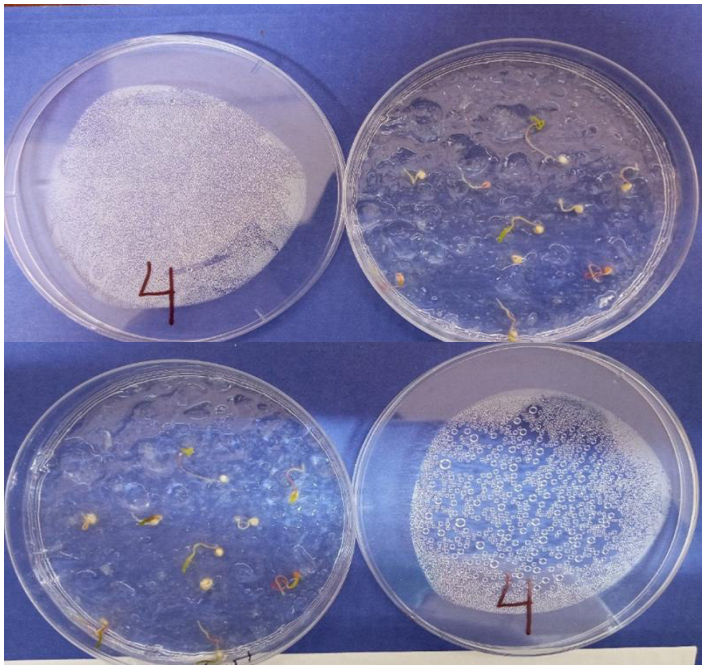
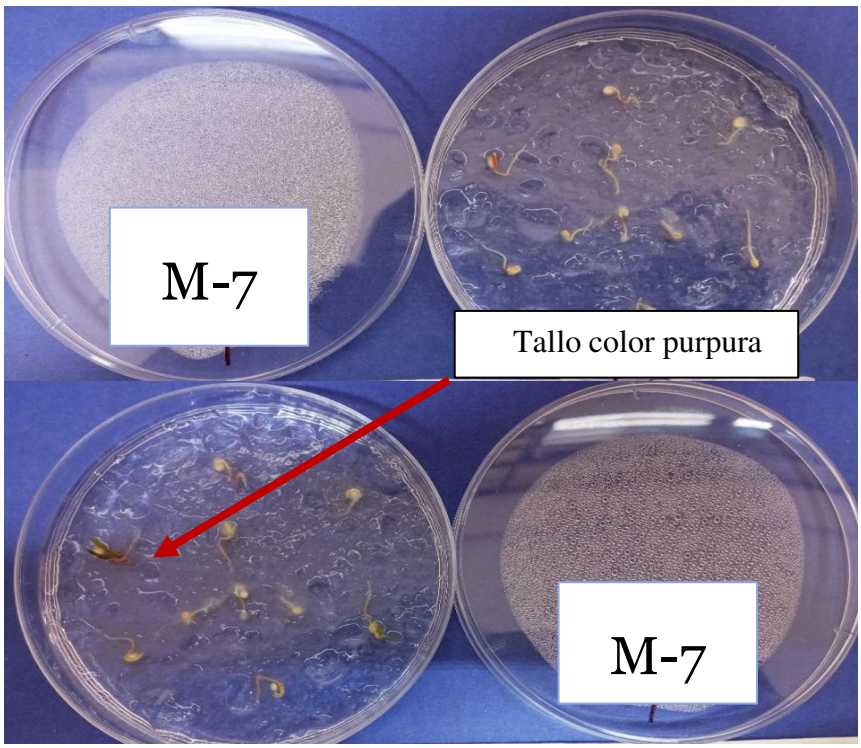


Figura 39

Ensayo de germinación de la formulación M-7



Las imágenes anteriores presentan la comparación de diferentes periodos de germinación de las semillas de quinua, mostrando en las imágenes de la parte superior aquellas que al día siguiente empezaron a salir los primeros brotes de la radícula, mientras tanto las imágenes de parte inferior se observa presencia de tallos de color púrpura y algunas con hojas que comenzaron a aparecer luego del tercer día.

Por último, se realizó un ensayo preliminar con muestras de tierras de Jayllihuaya con el fin de someter a mayores condiciones de campo agrícola; para ello las tierras son tamizadas, pesadas y colocadas en placa Petri, de ese modo formar capas de tierra seca e hidrogel húmedo incorporadas con semillas de quinua finalizando con una humectación con agua para luego observar el tiempo como va germinando la semilla de quinua.

Para un mayor entendimiento de estudio y técnicas a aplicar se requiere de especialistas en el área de agricultura, quienes por su preparación conocen más acerca sobre que consideraciones debería evaluarse en esta clase de ensayos. Como prueba de ensayo se realizó la geminación de la semilla de quinua apreciándose el brote de sus tallos, demostrando de tal forma que los hidrogeles sintetizados pueden ser considerados viables para ser aplicados a la agricultura, así se muestra en la siguiente figura.

Figura 40

Germinación de las semillas de quinua sumergidas en hidrogel con tierra Jayllihuaya

