

SÍNTESIS Y COMPORTAMIENTO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO APLICADO COMO RECUBRIMIENTO EN UN FERTILIZANTE DE LIBERACIÓN CONTROLADA

Mayra González Hurtado^{1*}, María I. Hernández Díaz², Danay Dupéyron Martell³, Jacques Rieumont Briones⁴, Carmen Rodríguez Acosta¹, E. Cuesta¹, C. Sardiña¹.

1) Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas, Vía Blanca s/n entre Infanta y Palatino, Cerro, C. Habana, Cuba. Correo electrónico: mayra.hurtado@infomed.sld.cu

2) Instituto de Investigaciones Hortícola Liliana Dimítrova, Carretera Bejucal. Quivicán, km 33½ Municipio Quivicán, La Habana. Cuba.

3) Instituto de Materiales y Reactivos, calle Zapata y G, Vedado 10400, Plaza, Ciudad de la Habana. Cuba.

4) Facultad de Química, Dpto. Química-Física, Universidad de la Habana, Zapata entre G y Mazón. La Habana 104000. Ciudad de La Habana. Cuba.

Recibido: Enero de 2007; Aceptado: Septiembre 2007

RESUMEN

La llamada tecnología de liberación lenta y controlada ha adquirido gran importancia tanto en el campo de la agricultura como en el de la medicina, siendo su principal objetivo la liberación lenta o gradual de un material activo desde una matriz orgánica al otro medio con el fin de conseguir sobre el mismo una acción determinada.

Según la Asociación Americana del Control Oficial de Plantas y Alimentos, los fertilizantes de acción lenta o controlada, son aquellos fertilizantes que disponen de los nutrientes para las plantas de las siguientes formas: a) Retardando y modulando la disponibilidad de estos, al ser captados por las plantas, y b) Permitiendo una disponibilidad adecuada de estos nutrientes para las plantas y que se mantenga por un período largo de tiempo, con respecto a los nutrientes del fertilizante tradicional.

Con la aplicación de esta tecnología se busca aumentar la eficiencia de la sustancia aplicada alargando su acción en el tiempo, evitando pérdidas de todo tipo tales como lixiviación, volatilización, contribuyendo así a la disminución de la contaminación ambiental.

El objetivo principal de este trabajo fue la obtención de una suspensión polimérica de bajo peso molecular a base urea formaldehído, en condiciones y relaciones tales que nos permitiera microencapsular un fertilizante convencional, convirtiéndolo en un material semipermeable que permita la liberación de los nutrientes de acuerdo a las necesidades de las plantas.

Palabras Claves: Fertilizantes, liberación controlada, polímero, agricultura, Urea-Formaldehído.

ABSTRACT

The so-called technology of controlled release has acquired great importance in the field of the agriculture as well as in the medicine, being its main goal the slow or gradual release of an active material from an organic matrix with the purpose of getting the same bio-action during a more prolonged time.

According to the American Association of the Official Control of Plants and Foods, the fertilizers of slow or controlled action, are those fertilizers that have the nutrients for the plants in the following ways: a) slowing and modulating the readiness of these materials, when being captured by the plants, and b) allowing a prolonged readiness of these nutrients for the plants for a long period of time, with regard to the nutrients of the traditional fertilizer. With the application of this technology it is looked for to increase the efficiency of the applied substance lengthening their action in the time, avoiding losses by lixiviation, volatilization, and contributing by this way to the decrease the environmental contamination.

The main aim of this work was the obtention of a polymeric suspension of controlled low molar mass of urea-formaldehyde, in conditions that such relationships allowed us to microencapsulate a conventional fertilizer, transforming it into a semipermeable material able to release the nutrients according to the needs of the plants.

Key words: fertilizer, controlled release, polymer, agriculture, urea-formaldehyde.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de fertilizantes enfrenta un desafío permanente para aumentar la eficacia de sus productos, mejorando los fertilizantes en uso o desarrollando nuevos fertilizantes específicos [1,2].

A parte de los posibles problemas técnicos, ésta no es una tarea fácil debido al mecanismo de nutrición de la planta. Normalmente, las plantas absorben sus nutrientes a través de sus raíces. Sin embargo, la tierra y las plantas son dos sistemas antagónicos que compiten por la disponibilidad de los nutrientes que son aplicados en la tierra [3].

Uno de los principales factores que afecta la eficiencia de los fertilizantes son las posibles pérdidas de los mismos, los cuales se producen fundamentalmente en el nitrógeno a través de la inmovilización, desnitrificación, volatilización y lixiviación.

Por consiguiente, ha sido un reto para la industria de los fertilizantes desarrollar nuevos tipos de fertilizantes especiales que eviten o reduzcan tales pérdidas, surgiendo así los llamados fertilizantes, inteligentes.

Se consideran que el fertilizante ideal debe poseer al menos tres características fundamentales [4]: 1) Que sólo necesite una única aplicación a lo largo del período de crecimiento de la planta, con la proporción de nutrientes requeridos para el desarrollo óptimo de la misma, 2) Presentar un máximo de productividad agronómica, y 3) Tener efectos perjudiciales mínimos en la tierra, agua y medioambiente.

Las técnicas de encapsulación han sido extensamente aplicadas a fármacos en la forma de nanoencapsulación, microencapsulación, encapsulación en hidrogeles [5] o encapsulación micelar en copolímeros en bloque [6]. Algunas de estas técnicas han sido extendidas a aplicaciones agrícolas. [7,8]

Los fertilizantes de liberación lenta y controlada pueden reunir estos requisitos de fertilizante ideal [9] cuando su cinética de liberación y las necesidades de las plantas se ajustan.

El principal proceso de obtención de los fertilizantes de liberación controlada está dado en proteger por recubrimiento o microencapsulación un fertilizante convencional, haciéndolo un material semipermeable, controlando la penetración del agua y de liberación de los nutrientes más solubles presente en el fertilizante convencional, siendo estos utilizado por las plantas de acuerdo a sus necesidades[10].

Entre los fertilizantes de liberación lenta, la urea-formaldehído ocupa un papel mundialmente importante pues fue el primer producto con el que se investigó la liberación lenta del nitrógeno. El costo de producción de esta síntesis es considerado elevado debido a la rigurosidad en las condiciones de la reacción que hay que mantener durante todo el proceso de obtención como, el pH, temperatura, relación molar, tiempo de la reacción, etc., para producir una mezcla de polímeros de cadenas largas y reticuladas [11]. El material polimérico desarrollado para en el presente trabajo consiste en solo mantener un control riguroso en los parámetros para obtener un producto con un balance adecuado de la ramificación y la reticulación para los fines de modular la liberación.

Diferentes trabajos han sido desarrollados con el objetivo de obtener la Ureaform de manera menos laboriosa, así fue el trabajo desarrollado por [12] sobre las suspensiones que utilizan portadores químicos, presente en los fertilizantes convencionales como: Nitrógeno, Fósforo y Potasio (NPK), con Ureaform como portador adicional de nitrógeno a estos

fertilizantes. En este se plantea que una cantidad calculada de monómeros solubles (urea y formaldehído) se hacen reaccionar “*in situ*”, para producir suspensiones estables, siendo necesario trabajar con una agitación adecuada para obtener una suspensión con la estabilidad deseada.

Teniendo en cuenta lo anteriormente planteado, nos propusimos mediante la síntesis de un material polimérico mejorado microencapsular un fertilizante convencional y obtener un fertilizante de liberación controlada con marcado efecto ecológico. Además se evaluó comparativamente mediante estudios “*in vitro*” y “*in vivo*” las bondades del nuevo producto, utilizando un fertilizante convencional como testigo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos. Los reactivos utilizados en la síntesis fueron la urea (Merck) con un 99% de pureza y el formaldehído (Merck) con una pureza del 37%.

2.2. Síntesis de la matriz orgánica y microencapsulación del fertilizante de liberación lenta. Para la síntesis de este fertilizante se utilizó una técnica de microencapsulación en la que se propuso la reacción de policondensación entre la urea y el formaldehído a temperatura controlada y una velocidad de agitación de 500-2.000 rpm por espacio de 10 a 60 minutos, al alcanzar una viscosidad determinada, con lo cual se logra la formación de la matriz para la microencapsulación, se le añade “*in situ*” el fertilizante convencional (FC) a microencapsular, formándose una dispersión polimérica estable. El producto obtenido se seca a 50°C. Se prepararon materiales F-I y F-II con distintos espesores de capa de recubrimiento.

La fórmula I tiene menor recubrimiento que la fórmula II, lo cual se corresponde con la cantidad de urea y formaldehído empleada en la reacción.

2.3. Estudios “*in vitro*”. Los estudios *in vitro*, se llevaron a cabo comparativamente entre el fertilizante convencional sin recubrir y dos formulaciones (F-I, F-II), obtenidas de la microencapsulación. Se pesaron 10 g del fertilizante recubierto y se añadió en 200 mL de agua, se tomaron alícuotas de la fase acuosa para determinar el porcentaje de óxido de potasio, nitrógeno y pentóxido de difósforo que pasa a la solución cada tres días por un periodo de 30 días en total.

2.4. Estudios “*in vivo*”. Las pruebas se llevaron a cabo en parcelas del Instituto de Investigaciones Hortícola “Liliana Dimitrova” en el cultivo de gladiolo (*gladiolus spp.* variedad Rosado), para lo cual se trabajo en un suelo ferralítico rojo compactado con

fertilidad de media a alta. Las variantes quedaron distribuidas en un diseño de bloque al azar con tres réplicas en parcelas de 8.10 m². Se utilizó un marco de plantación de 0,90x0,05 m y las labores agrotécnicas se realizaron según lo establecido para el cultivo[13].

Se probaron dos tratamientos, una variante (T1) fertilizante convencional (FC) que recibió 70-70-70 kg de NPK/ha, según lo recomendado para este tipo de cultivo y un tratamiento con fertilizante de liberación lenta (T2) a razón de 40 g/m² y que aporta 70-25-60 kg NPK/ha.

Tratamientos. Se realizaron dos tratamientos diferentes:

Tratamiento I (T1) FC (dos aplicaciones) durante el ciclo vegetativo (60 días).

Tratamiento II (T2) F-II (una sola aplicación) durante el ciclo vegetativo (60 días).

Durante el desarrollo de la plantación, se realizaron las siguientes evaluaciones:

- i) Altura de la planta a los 60 días después de la plantación (cm), y
- ii) Porcentaje foliar de macroelementos (expresado en %).

2.5. Análisis cuantitativo de los nutrientes. Las determinaciones de potasio se llevaron a cabo por espectroscopia de emisión atómica con llama a una longitud de onda de 589 nm, en un espectrofotómetro marca *Jenway* [14]. Las determinaciones de fósforo se realizaron por colorimetría a una longitud de onda de 450 nm, en un espectrómetro UV/Visible marca UNICAM UV-4 [15], y las del nitrógeno total por el método *Kjeldahl* con valoración volumétrica [16].

2.6. Análisis espectroscópico. Al material obtenido se le realizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se registraron en el intervalo de 4.000-400 cm⁻¹ mediante la técnica de fase sólida en pastilla de KBr, utilizando un espectrofotómetro ATI *Mattson Genesis Serie FTIR*. Se prepararon pastillas usando 50 mg de KBr grado espectroscópico y 1 mg de polímero añadido sobre las pastillas secándose la misma a vacío por 2 horas a 70°C.

2.7. Tratamiento estadísticos de los datos en los estudio “in vivo”. Para el procesamiento estadístico de la información se aplicó un análisis de varianza de clasificación simple y las medias se compararon mediante la prueba de Tukey al 5% de probabilidad en los casos que fue necesario. Los datos porcentuales se transformaron mediante el arco.sen \sqrt{x} y las variables continuas mediante la \sqrt{x} . Se utilizaron los paquetes estadísticos MST y MSTAT sobre MS-DOS, los que están implementados en las técnicas estadísticas descritas

anteriormente y son ampliamente utilizados por los agrónomos para evaluar los datos obtenidos en campo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La resina urea-formaldehído fue obtenida por una reacción de policondensación no lineal, donde los monómeros tienen grupos funcionales complementarios que reaccionan en sucesivas etapas, dando grupos metiloles terminales y produciéndose condensaciones de estos para originar grupos éteres, que conducen a productos ramificados y reticulados (véase la Figura 1).

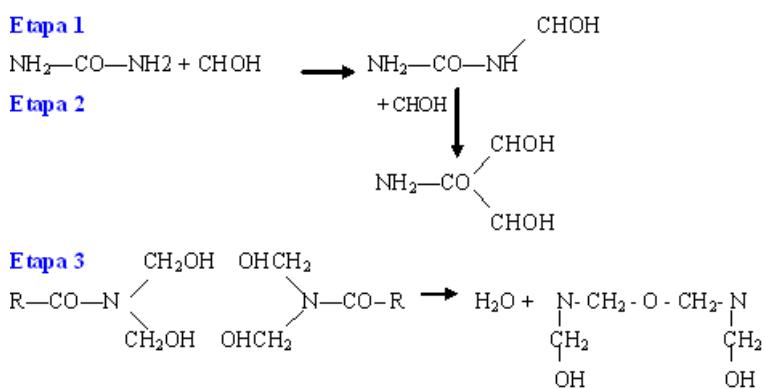


Figura 1. Esquema de la reacción química.

Por estas razones la obtención de un polímero de cadenas cortas o largas depende de las condiciones que se establezcan para su producción, tales como pH, temperatura, tiempo de reacción, relación urea/formaldehído, grado de dilución y adición del catalizador [17]. En nuestro caso las condiciones de síntesis permiten obtener una suspensión polimérica estable debido a que el grado de reticulación es bajo, manteniendo el polímero una hidrofilia suficiente para producir una dispersión estable y por otro lado un grado de reticulación que permite modular la liberación.

Del espectro IR que se muestra en la Figura 2 se puede analizar que a medida que aumenta la masa molecular del polímero y la reticulación, se produce un ensanchamiento de las bandas del mismo, ya que la formulación F-I tiene menor recubrimiento polimérico que F-II, correspondiéndose esto con la cantidad de urea y formaldehído empleada en la reacción. Las bandas más significativas encontradas fueron las asignadas al N-H ensanchada en 3.389 cm⁻¹ y la del grupo carbonilo de las amidas amplificada en 1.625 cm⁻¹.

De los resultados obtenidos del estudio de liberación “*in vitro*” para cada formulación se pudo comprobar que como comportamiento general al aumentar el espesor de la capa de recubrimiento (F-II) disminuye el por ciento de liberación de los nutrientes (véanse las

Figuras 3, 4, y 5). Las curvas del material microencapsulado presentan una liberación inicial a tiempo cero que alcanza un “plateau” después de los 5 días.

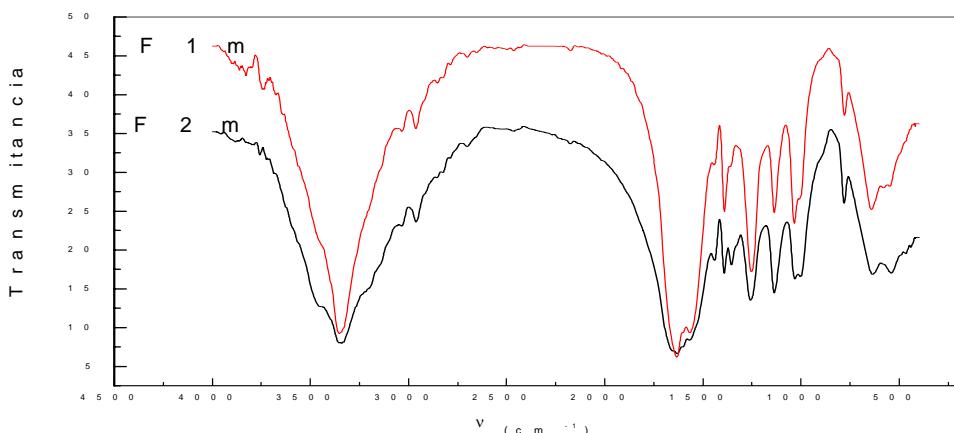


Figura 2. Espectros IR de la F-I y F-II.

Al comparar el coeficiente de aprovechamiento de los diferentes nutrientes del fertilizante convencional (FC) con el microencapsulado (F-I, F-II) se pudo observar que en todos casos fue mayor en los materiales microencapsulados. Así se demuestra que con el fertilizante convencional, los nutrientes quedan disponibles en menor tiempo, lo que facilita las pérdidas que pudieran producirse en el suelo, dado que la planta carece de tiempo suficiente para utilizar en gran medida los mismos. En el fertilizante recubierto se ponen a disposición de la planta estos nutrientes durante un período más largo, lo que provoca su asimilación más gradual y evita las posibles pérdidas, proporcionándole a la planta mayor tiempo para asimilarlos. Como es de esperar, esto redundó en una disminución del número de aplicaciones de nutrientes y, por tanto, en un efecto positivo en el costo por este concepto y en beneficios medioambientales.

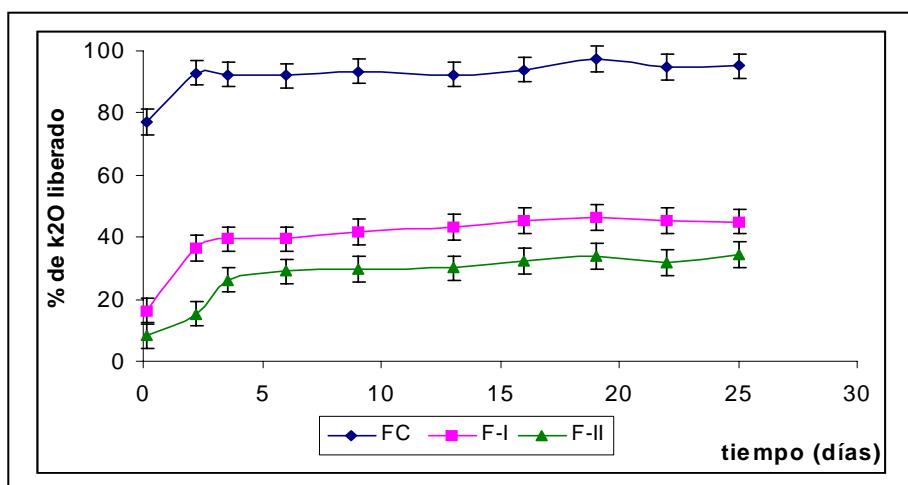


Figura 3. Comparación del porcentaje de K₂O liberado por F-I, F-II, y el F-C.

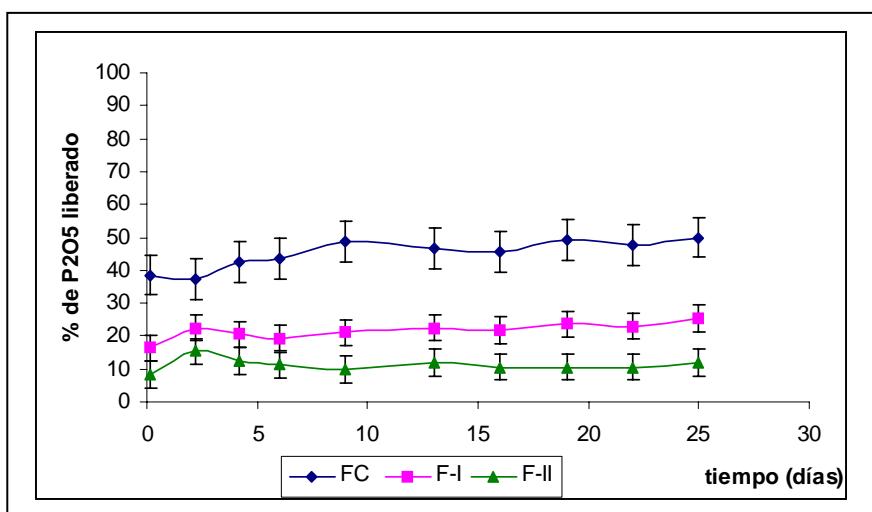


Figura 4. Comparación del porcentaje de P_2O_5 liberado por F-I, F-II, y el F-C.

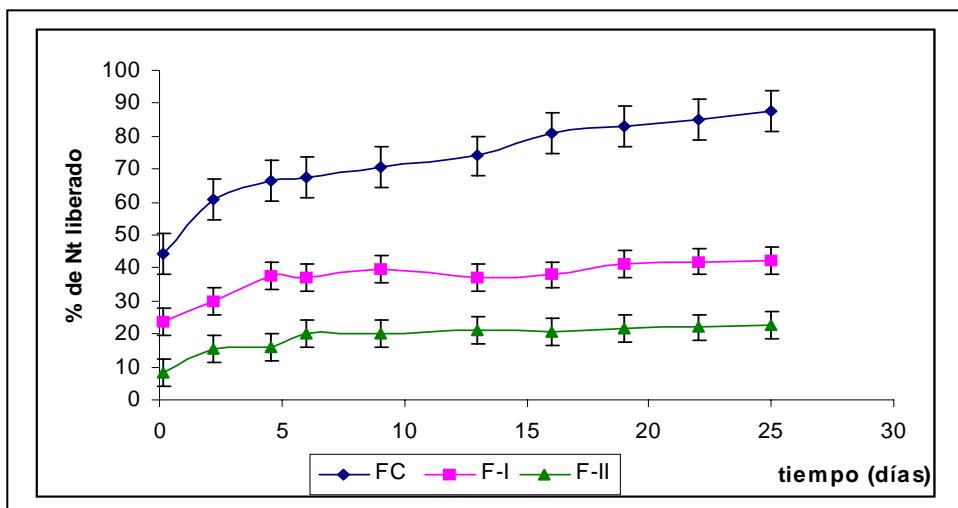


Figura 5. Comparación del porcentaje de N-total liberado por F-I, F-II, y el F-C.

La evaluación agronómica “*in vivo*” de estos materiales, realizada al cultivo de Gladiolo son reflejados en la Figura 6 donde se representa la altura de la planta y el número de hojas a los 60 días después de la plantación, momento que coincide con el máximo desarrollo vegetativo del cultivo del gladiolo. Para estas variables de crecimiento se observó que la aplicación del fertilizante recubierto (F-II) produjo valores de altura estadísticamente superiores a la variante testigo con incrementos de 15,69% con relación a la fertilización recomendada para el cultivo en estos tipos de suelos.

Por otro lado se observó que para el número de hojas, a pesar de no encontrarse diferencias significativas estadísticamente entre los dos tratamientos en estudio, la aplicación

de la fórmula obtenida F-II provocó ligeros incrementos en esta variable de crecimiento (8,75%) con relación a la fertilización tradicional.

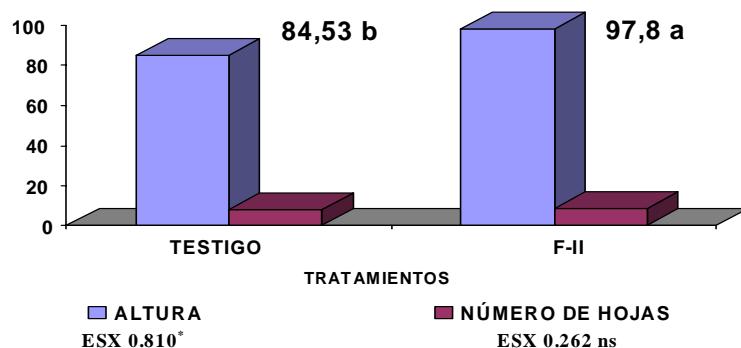


Figura 6. Altura de la planta y número de hojas a los 60 DDP.

De lo anterior se deduce que desde el punto de vista agronómico la utilización de fertilizante obtenido (F-II), estimula el crecimiento del gladiolo. A los 60 días de la plantación, momento que coincide con el máximo de desarrollo del cultivo, la planta se encuentra con un mayor desarrollo vegetativo y, por lo tanto, mejor preparada para enfrentar el proceso de floración, que se inicia justo a los 60 días y con menor posibilidad de sufrir el estrés que se puede presentar en las condiciones de desarrollo.

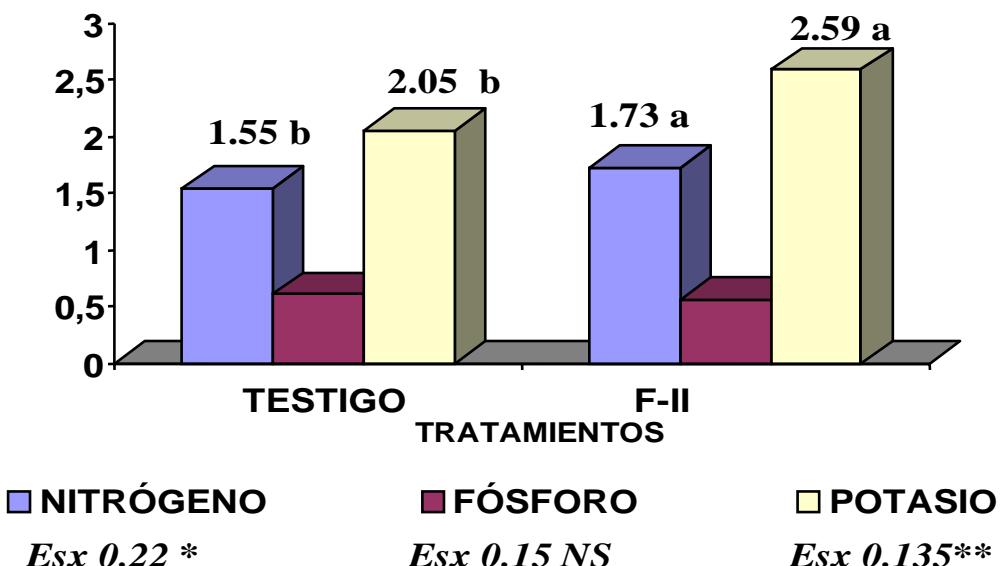


Figura 7. Porcentaje foliares de macroelementos a los 60 DDP.

Al evaluar el porcentaje foliar de los nutrientes del cultivo a los 60 días después de la plantación (DDP) (véase la Figura 7), se obtuvo un mayor porcentaje de acumulación de potasio, seguido por el nitrógeno y del fósforo, que según estudios realizados para las condiciones de Cuba los contenidos de N, P, y K foliares oscilan entre 0,97–2,22%, 0,19–

0,85% y 1,45–3,25%, respectivamente coincidiendo con las determinaciones en esta experiencia.

Al comparar ambos tratamientos se obtuvo que con la formulación obtenida F-II, se favoreció la acumulación de nitrógeno y potasio en plantas de Gladiolo, al encontrarse un porcentaje significativamente superior de estos macroelementos en las plantas respectivamente en comparación con la fertilización tradicional. Además con estos resultados, se pudo comprobar el aprovechamiento de los nutrientes por la planta, lo que evita las posibles pérdidas por lixiviación y volatilización que ocurren al aplicar los fertilizantes convencionales, lo cual puede traducirse en un beneficio medio ambiental al reducir las emisiones de gases de N_2O y N_xO a la atmósfera, ya que como es conocido el nitrógeno fijado en forma de amoníaco y nitratos es absorbido directamente por las plantas e incorporado a sus tejidos en forma de proteínas vegetales. La lixiviación es también responsable de los problemas medioambientales, ya que produce la contaminación de los suelos y de las aguas subterráneas o superficiales cuando el agua de lluvia arrastra sustancias contaminantes presentes, que suelen acumular en forma de carbonatos, nitratos, sulfatos de hierro, calcio o aluminio.

Estos resultados se pudieron demostrar que el empleo del fertilizante de liberación controlada obtenido en nuestro laboratorio es una alternativa de nutrición en el cultivo del gladiolo (véase la Figura 8) permite obtener indicadores de calidad de la espiga y de crecimiento superiores que la fertilización tradicional recomendada para este cultivo en suelos ferralíticos rojos, esto favorece la producción de plantas con un mayor contenido de nitrógeno y potasio foliar lo que influye en la calidad comercial de la planta obtenida.



Figura 8. Fotos de los gladiolos obtenidos con el fertilizante recubierto F-II.

4. CONCLUSIONES

- Se encontró una metodología de síntesis para la obtención de un material polimérico mejorado que permitió microencapsular a un fertilizante convencional.
- Con el espectro IR realizado a las diferentes formulaciones se corrobora que a medida que aumenta la relación urea formaldehído utilizada aumenta el peso molecular del polímero y su grado de reticulación.
- Los estudios “*in vitro*”, permitieron predecir la asimilación de los nutrientes esenciales por la planta, lográndose que en el fertilizante obtenido se realice en un tiempo más prolongado comparado con el fertilizante convencional.
- Los resultados agronómicos demostraron la superioridad del fertilizante obtenido (F-II) con respecto a la fertilización tradicional para el cultivo de gladiolo con lo cual se garantiza la seguridad agronómica en cada producción, al disminuir del número de aplicaciones y por consiguiente los gastos en mano de obra que se requieren con el fertilizante convencional, produciendo un ahorro económico por este concepto.
- Se comprobó con el fertilizante microencapsulado (F-II) se logra reducir las pérdidas de nitrógeno, lo cual podría traer consigo que los nitratos puedan almacenarse en el humus en descomposición o desaparecer del suelo por lixiviación, siendo arrastrado a los arroyos y los lagos, provocando su contaminación.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Terry DL, *Fertilizer Research*, **25**, 133 (1990)
2. Trenkel ME, “*New Challenges for the World Fertilizers Industry with Regard to Agriculture*”, IFA Agro-Economic Committee, Monte Carlo (EE.UU) (1993)
3. Amberger A “*Pflanzenernährung (Plant Nutrition)*”. 4^a edición. Stuttgart (Alemania), p. 846 (1996)
4. Shavit U, Reiss M, Shaviv A, *J. Controlled Release*, **88/71**, 83 (2003)
5. Katime I, Hidrogeles Inteligentes., *Rev. Iberoamer. Polím.*, **6(2)**, p. 18 (2003); Katime I, Katime O y Katime D “*Los materiales inteligentes de este Milenio: los hidrogeles polímeros*”, Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2004
6. Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y “*Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance*”, *Adv. Drug Delivery Reviews*, **47**, 113 (2001)

7. Rojas B, Aguilera R, Prin JL, Cequea H, Cumana J, Rosales E, Ramírez M, “Estudio de la germinación de semillas de tomate en suelo áridos. Extracción de la Península de Araya (Venezuela) al utilizar polímeros del tipo hidrogeles”, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **5(1)**, 17 (2004)
8. Rojas B, Ramírez M, Aguilera R, Prin JL, Torres C “Los hidrogeles como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos”, *Rev. Iberoam. Polím.*, **7(3)**, 199 (2006)
9. González M, Rieumont J, Rodríguez C, Temas de Ciencia y Tecnología, **24**, 19 (2004)
10. Shaviv A “Preparation Methods and Release Mechanisms of Controlled Release Fertilisers: Agronomic Efficiency and Environmental Significance”. The International Fertiliser Society, Proceeding 431: (1999)
11. Katime I "Química Física Macromolecular". Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994; Odian G "Principles of Polymerization". 2^a edición. John Willey, Nueva York (1981), pags. 163-178
12. Kealy JP, USP, 3.253.370, Febrero 15 (1966)
13. Álvarez Pinto “Manual de Floricultura”, La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 828 (1976)
14. Norma NC-28-01-5-1983 “Determinación de potasio en fertilizantes por espectrofotometría de llama”, Fertilizantes Mezclados, Granulados y Complejos, Cuba (1983)
15. Norma NC-28-01-6-1983 “Determinación de fósforo total, fósforo asimilable, fósforo soluble en agua, insoluble en citrato”, Fertilizantes Mezclados, Granulados y Complejos, Cuba (1983).
16. Norma NC-28-01-5-1983 “Determinación del contenido de nitrógeno nítrico, amoniacoal, y nitrógeno total”, Fertilizantes Mezclados, Granulados y Complejos, Cuba (1983).
17. Wilkins RM, Ferraz A, Souza JA, Silva FT, *J. Agricultural & Food Chemistry*, **45**, 3 (1997)