



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y LIBERACIÓN DE
CALCIO, FÓSFORO Y FERTILIZANTE (NPK) EN HIDROGELES DE
POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) EN
SUELOS ÁCIDOS
(Modalidad: Tesis de grado)

DANIEL JOSÉ CONTRERAS MUDARRA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2012

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y LIBERACIÓN DE
CALCIO, FÓSFORO Y FERTILIZANTE (NPK) EN HIDROGELES DE
PÓLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) EN SUELOS
ÁCIDOS

APROBADO POR:



Dra. Blanca Rojas de Gáscue

Asesora



Dr. Mohammad Mohsin

Co-Asesor



Jurado Principal



Jurado Principal

ÍNDICE

Dedicatoria	i
AGRADECIMIENTO	ii
Lista de tablas	iii
Lista de Figuras	v
Resumen	viii
INTRODUCCIÓN	1
Características generales de los polímeros	1
Características fisicoquímicas de los geles	2
Interacción hidrogel-iones metálicos	4
Cinética de hidratación de los hidrogeles	6
Aplicaciones de los hidrogeles en la agricultura	9
METODOLOGÍA	15
Reactivos	15
Síntesis de los polímeros hidrogeles basados en acrilamida y ácido itacónico	15
Purificación de los hidrogeles sintetizados	16
Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	16
Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados	17
Evaluación de la rapidez de secado de los hidrogeles sintetizados	17
Caracterización de la morfología de poro de los hidrogeles por microscopía electrónica de barrido (MEB)	18
Estudio de la absorción de iones metálicos mediante espectrofotometría óptica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-OES)	18
Caracterización de los hidrogeles cargados con iones calcio por microscopía electrónica de barrido analítico (EDX-MEB)	19
Incubación de las pastillas de los polímeros en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica	19
Caracterización de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica por microscopía electrónica de barrido analítico.	21
Evaluación de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en la germinación y crecimiento de plántulas de tomate en suelos ácidos	21
Determinación de materia verde y seca	22

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
Síntesis de los hidrogeles	24
Determinación de los grupos funcionales presentes en los hidrogeles sintetizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	25
Análisis morfológico de los hidrogeles sintetizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)	31
Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados	35
Hinchamiento en agua	36
Hinchamiento en solución de calcio	39
Hinchamiento en solución fertilizante	41
Rapidez de secado en los hidrogeles hidratados o cargados con fertilizante NPK	42
Absorción de iones calcio por parte de los polímeros hidrogeles medida por ICP-OES	44
Evaluación de la interacción hidrogel-suelo ácido/roca fosfórica mediante espectroscopia infrarroja	47
Análisis de los hidrogeles que estuvieron en contacto con la mezcla suelo ácido/roca fosfórica mediante la técnica analítica de energía de dispersión de rayos X (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB)	49
Estudio de crecimiento, materia verde y materia seca en plántulas de tomate empleando hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en dos tipos de suelos ácidos	52
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFIA	63
APENDICE	67
HOJA DE METADATOS	73

DEDICATORIA

A:

DIOS, por siempre estar en mi vida, en cada momento de alegría y de angustia durante el curso de mis estudios en la universidad, así como en la realización de este trabajo de investigación, al darme la sabiduría y la constancia necesarias para lograr dichas metas

Mis padres, Priscila Mudarra y Teófilo Contreras, por su confianza y apoyo en todo momento, pues no dejaron de creer en mi

Mis hermanos Dora, Damelhys, María y David por alentarme en todo momento

AGRADECIMIENTO

A:

La Universidad de Oriente y al IIBCA-UDO por brindarme la oportunidad de estudio y formación profesional, a través del recurso humano y material

La profesora Blanca Rojas de Gáscue por su paciencia, dedicación, comprensión, conocimiento y apoyo, no solo en lo académico, sino también en lo profesional.

Al profesor Mohsin por su amistad, sabios consejos y su valiosa orientación académica durante la realización de este trabajo de investigación

A los Licenciados Rita Tenia, Neudys Gonzales y Alexander García por su amistad y conocimientos

A los Técnicos, José Luís Prin y Henry Astudillo, por su valiosa amistad, sabios consejos, apoyo y su inmensa colaboración en la realización de este trabajo de investigación

Todos los profesores que participaron en mi formación académica, así como aquellos que me expresaron en todo momento su amistad entre ellos; Blanca Rojas de Gáscue, Ergys Franco, José Guilarte, Edgar Márquez, Daniel Loroño Rita Tenia y José Benítez

Mis compañeros del laboratorio de polímeros: María José, Aníbal Alvelaez, Jesús Rivero, Pablo Guzmán, Moisés Rivero, Rita Tenia, Arnaldo Boada, José Benítez.

Mis compañeros de estudio: Ana Salazar, Amarilis Gonzales Cruz Coronado, Willman Marchan, Alexander García, José Bucarito, Arturo Denjoy, MaríaJosé González José Daniel Yanez, Johnny Ramos, Jesús Vallera, Felicia Peña Adriana González, Mariasmelis Alzolar, Luís Días, Pedro Pereda, José Sucre, Armando Castellar, Darlys Blondel, José Salazar ,Jesús Atay, Daniel Chivico, Alfredo Díaz, Johnny Ramírez, Ancel Cova, Julinet Guerra, Yolwing Malave y Oralís Martínez

Un especial agradecimiento a la familia Ramírez-Suarez por su invaluable amistad y por permitirme compartir, en estas últimas instancias de mi formación, con ellos en el seno de su hogar.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros químicos de los monómeros que intervienen en la síntesis de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico).....	15
Tabla 2. Relación de alimentación para los hidrogeles sintetizados con 1,0% de agente entrecruzante durante 3 horas de reacción.....	16
Tabla 3. Condiciones empleadas en la incubación de las pastillas secas en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.	21
Tabla 4. Condiciones empleadas en el ensayo de germinación con plántulas de tomate en dos tipos de suelos ácidos.....	23
Tabla 5. Bandas características del grupo carbonilo presente en los hidrogeles sintetizados.....	29
Tabla 6. Constante de rapidez (k) y de hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sumergidos en agua.....	39
Tabla 7. Constante de rapidez de hinchamiento (k) y el hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) para los hidrogeles sintetizados.....	42
Tabla 8. Concentraciones medidas de soluciones de nitrato de calcio antes y después de estar en contacto con los hidrogeles sintetizados mediante ICP-OES.	45
Tabla 9. Concentraciones medidas de Ca^{2+} en solución de ácido nítrico 0,1 M eluidas de los hidrogeles que interaccionaron con la solución de nitrato de calcio ($Ca(NO_3)_2$).....	46
Tabla 10. pH inicial y final de la solución de nitrato de calcio que estuvo en contacto con los hidrogeles sintetizados.....	46
Tabla 11. Desplazamiento medido, para la banda de carbonilo (C=O) en los hidrogeles de poli(acrilamida) 100/0 y poli(acrilamida-co-ácido itaconico) 80/20 antes y después de ser incubados en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica	

.....	48
Tabla 12. Microanálisis por EDX a los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) incubados por 36 días en la mezcla roca fosfórica/suelo (R.F./suelo:6,0 g/300 g).	49
Tabla 13. Elementos detectados en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) incubados a diferentes proporciones de roca fosfórica en un mismo suelo ácido.	51
Tabla 14. Elementos detectados en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) incubados en dos tipos de suelos ácidos.....	51
Tabla 15. Contenido de fósforo en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) tomado a partir de los suelos empleados en la experiencia, por efecto de la disolución de la roca fosfórica de Navay.	52
Tabla 16. Alturas promedio (cm) de las plántulas de tomate durante el proceso de germinación.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Arquitectura de cadenas poliméricas:.....	1
Figura 2. Esquema de la red entrecruzada de poli(acrilamida).	2
Figura 3. Esquema de los principales factores que intervienen en el balance del agua en el suelo (Kazanskii y Dubrovskii, 1992).	11
Figura 4. Fotografía del montaje experimental para la incubación de las pastillas xerogeles en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.	20
Figura 5. Fotografías del montaje experimental para la germinación de las semillas de tomate en suelos ácidos y en presencia de polímeros hidrogeles.	22
Figura 6. Espectro infrarrojo del monómero de acrilamida.	27
Figura 7. Espectro infrarrojo del monómero ácido itacónico.	27
Figura 8. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida).	28
Figura 9. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).	29
Figura 10. Detalle en el espectro infrarrojo de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co ácido itacónico).	29
Figura 11. Etapa de iniciación y polimerización de la red de poli(acrilamida-co- ácido itacónico).	30
Figura 12. Esquema de la estructura del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).	31
Figura 13. Micrografías (zona I y II) del hidrogel de poli(acrilamida) 100/0, respectivamente con 1% de agente entrecruzante.	33
Figura 14(a). Histograma del tamaño de poros (zona I) para el hidrogel de poli(acrilamida) 100/0 con 1 % de agente entrecruzante.	33
Figura 14(b). Histograma del tamaño de poros (zona II) para el hidrogel de poli(acrilamida) 100/0 con 1% de agente entrecruzante.	34
Figura 15. Micrografía del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) 80/20 con un 1% de agente entrecruzante.	34
Figura 16. Histogramas del tamaño de poro del hidrogel de poli(acrilamida-	

co-ácido itacónico) 80/20 con 1% de agente entrecruzante.....	35
Figura 17. Isotermas de absorción obtenidas en agua de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con 1 % de agente entrecruzante.	36
Figura 18. Masa de agua (máxima) absorbida en el equilibrio para los hidrogeles sintetizados.....	37
Figura 19. Esquema de las posibles interacciones puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas del hidrogel de poli(acrilamida -co-ácido itacónico).....	37
Figura 20. Rapidez de hinchamiento en los primeros 120 min para los hidrogeles sintetizados.....	38
Figura 21. Isotermas de absorción obtenidas en agua y solución de nitrato de calcio para el hidrogel de poli(acrilamida) con 1% de agente entrecruzante.	40
Figura 22. isotermas de absorción obtenidas en agua y solución de nitrato de calcio para los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con 1% de agente entrecruzante.	40
Figura 23. Isotermas de absorción obtenidas de agua desionizada, solución de nitrato de calcio y fertilizante NPK para los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C y 1% de agente entrecruzante.....	42
Figura 24. Isotermas de liberación de agua para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C.	43
Figura 25. Isotermas de liberación de solución de fertilizante (NPK) para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C.	44
Figura 26. Estructura propuesta del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) interaccionando electrostáticamente con el ión calcio.	45
Figura 27. Detalle de la banda de carbonilo para los hidrogeles sintetizados antes y después de ser incubados en la mezcla suelo ácido-roca fosfórica.	48
Figura 28. Crecimientos promedios semanales (cm) de las plántulas de	

tomate.	53
Figura 29. Crecimiento promedio semanal (cm) de las plántulas de tomate en dos tipos de suelos, ambos con hidrogel de poli(acrilamida) y R.F. Navay.	55
Figura 30. Crecimiento promedio semanal (cm) de las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel, al estar en contacto con la mezcla suelo marigüitar/R.F. Navay	56
Figura 31. Contenido de materia verde para las plántulas de tomate que crecieron en los dos tipos de suelos empleados para la germinación, R.F. Navay y empleando hidrogeles de poli(acrilamida).....	57
Figura 32. Contenido de materia verde para las plántulas de tomate que estuvieron en contacto con el suelo de marigüitar fertilizado con NPK o mezclado con R.F. Riecito, empleando el copolimero (AAM/Al).	57
Figura 33. Contenido en materia verde para las plántulas de tomate que estuvieron en contacto o no con hidrogeles.	58
Figura 34. Contenido en materia seca para tallo y hoja de las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel.	58
Figura 35. Contenido en materia seca de la raíz en las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel.	59
Figura 36. Desarrollo de las plántulas de tomate después de haber finalizado el ensayo de germinación (30 días).	59
Figura 37. Crecimiento final de las plántulas de tomate sometidas a al efecto del hidrogel.	60

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron hidrogeles de poli(acrilamida) y del copolímero de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), mediante reacciones de adición, en solución. En el copolímero la distribución de diámetros de poros, obtenidos por microscopia electrónica de barrido (MEB), oscilaron entre 10 μm y 100 μm , los cuales originan su notable capacidad de absorción. La interacción con los iones calcio fue estudiada en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a partir de una solución de nitrato de calcio y los resultados obtenidos indicaron una importante absorción de iones al utilizar la máxima cantidad (20% en masa) del ácido itacónico en la síntesis. Este resultado orientó la evaluación de los hidrogeles aplicados en suelos, midiendo la absorción del calcio ligado a las rocas fosfóricas de Riecito y Navay, en suelos ácidos de diferentes pH, provenientes de los estados Sucre y Monagas. Con la técnica de energía de dispersión de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) se determinó, que en las pastillas secas (xerogel) de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se obtuvieron importantes niveles de acumulación del calcio iónico (Ca^{2+}). Los resultados obtenidos mostraron que con el incremento de la roca fosfórica en el suelo, se favoreció la acumulación del calcio en el copolímero. Finalmente también se evidenció que la captación efectiva del calcio por parte de los hidrogeles fue más efectiva y se incrementó en el suelo con el mayor pH (suelo de Marigüitar, Estado Sucre, Venezuela).

INTRODUCCIÓN

Características generales de los polímeros

Hoy en día los polímeros representan uno de los materiales más importante en nuestra vida cotidiana, debido a que han desplazado, en muchos casos, al metal, madera, vidrio, concreto, entre otros. Los polímeros son macromoléculas constituidas de un gran número de moléculas, enlazadas covalentemente, mediante reacciones de polimerización. Estas macromoléculas pueden ser lineales, poco ramificadas o altamente ramificadas según sea el caso (Figura 1), variando las ramas en longitud y frecuencia. Cuando las ramas unen diferentes macromoléculas, la estructura se convierte en una red tridimensional (Nicholson, 2006; Katime y cols., 2004).

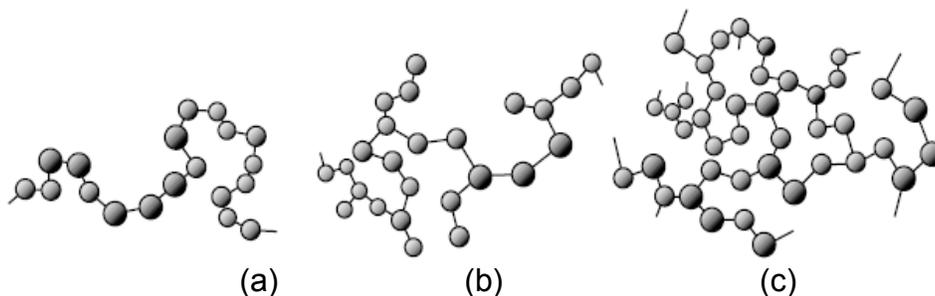


Figura 1. Arquitectura de cadenas poliméricas: (a) Lineal, (b) Ramificada, (c) Entrecruzada.

Los monómeros usados como bloques fundamentales para la construcción de estas macromoléculas son, generalmente, moléculas orgánicas de baja masa molar, unidas covalentemente, de manera secuencial o aleatoria en la cadena polimérica. La estructura característica que presentan los polímeros junto con sus propiedades químicas determinan su extensa variedad y, en consecuencia, aplicaciones muy diversas (Chanda, 2006).

Dentro de la enorme variedad de polímeros existentes hay que destacar a los geles. Sólidos porosos con una matriz polimérica reticulada permeable a diferentes disolventes o fluidos en función de su estructura (Domínguez, 2006; Katime, 2004).

Características fisicoquímicas de los geles

Los geles poliméricos forman parte de los sólidos porosos, gracias a la flexibilidad de sus cadenas, que hacen posible la entrada de moléculas de disolvente dentro de la estructura tridimensional, experimentan macroscopicamente, un proceso de expansión o hinchamiento de la misma (Sáez y cols., 2003).

Si el hinchamiento de la red polimérica, en los geles, se lleva a cabo por la absorción y retención de agua en los intersticios de la malla, se obtienen los denominados hidrogeles. Cuando el hidrogel pierde todo el agua en su estructura (forma no hidratada) se le denomina xerogel (Pinzón y cols., 2002).

Generalmente, se reconocen dos tipos de geles: los geles físicos y los geles químicos. Dicha clasificación depende de la naturaleza de las uniones involucradas en la estructura tridimensional que los componen. En los geles físicos el entrecruzamiento entre las cadenas del polímero no son completamente estables, habitualmente, estas uniones son de tipo Van der Waals o enlaces de hidrógeno, las cuales son muchos más débiles que las uniones de carácter netamente covalente. Por otro lado los geles químicos son aquellos en los que la red se encuentra formada por enlaces covalentes (ver Figura 2). Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura implica la degradación del gel (Corrales y cols., 2006).

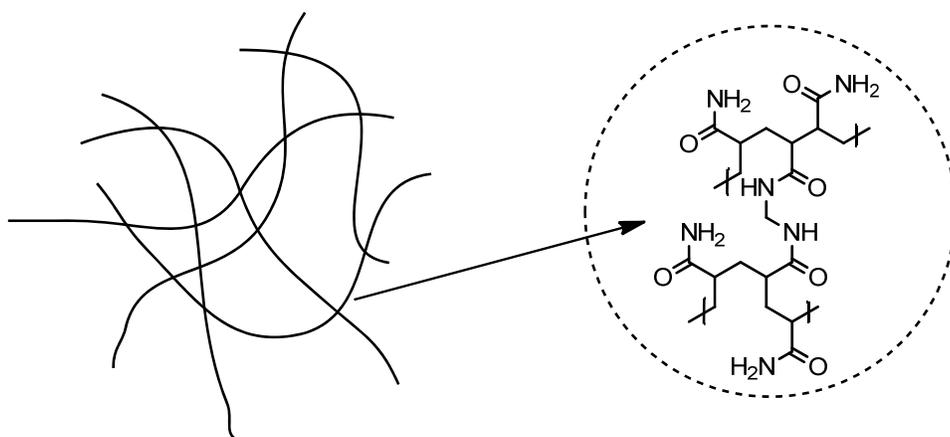


Figura 2. Esquema de la red entrecruzada de poli(acrilamida).

Un hidrogel es un material polimérico que tiene la habilidad para absorber significativas cantidades de agua con su estructura, pero sin llegar a disolverse en ella, ya que sus entrecruzamientos están formados por enlaces covalentes. Una amplia variedad de materiales de origen animal y vegetal, preparados por la modificación de estructuras orgánicas naturales y materiales poliméricos sintéticos entrecruzados, son hidrogeles. Ejemplos típicos de redes covalentes reticuladas, como los hidrogeles, son los copolímeros de estireno-divinilbenceno hinchados en solventes orgánicos y las resinas de intercambio iónico preparadas a partir de sulfonato de poliestireno reticulado, poli(p -aminoestireno) o copolímeros de 2-hidroxietilmetacrilato-etilenglicol hinchados en agua, el cual es el típico material usado para los lentes de contacto (Osada y cols., 2004).

Los hidrogeles pueden ser clasificados en función de diferentes propiedades. En base al método de preparación, ellos se pueden clasificar en: homopolímeros, cuando están compuestos de un tipo de monómero hidrofílico y copolímeros si están formados de dos tipos de monómeros, donde por lo menos, uno de ellos es hidrofílico. En función de la naturaleza iónica que presenta la cadena, se pueden clasificar en neutros, aniónicos, catiónicos e hidrogeles anfóteros, cuando ambas cargas están presentes en la cadena polimérica (Barducci, 2009).

Los hidrogeles son polímeros con varias características que dependen de diferentes factores; por ejemplo, su hidrofiliidad responde a la presencia de grupos polares solubles al agua ($-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$). Su existencia como red tridimensional los hace insolubles, su suavidad y elasticidad están determinadas por la naturaleza hidrófila del monómero(s) y su bajo grado de entrecruzamiento.

El poder de hidratación o absorción de agua, en los hidrogeles, es uno de los factores más importantes, la cual está determinada por la funcionalidad y la calidad del hidrogel. El alto grado de hinchamiento de los hidrogeles es por lo tanto una función de las características de la red (Katime y cols., 2004).

Interacción hidrogel-iones metálicos

Los hidrogeles han sido ampliamente estudiados, con particular énfasis en sus cambios reversibles de volumen (hinchamiento-deshinchamiento) en respuesta a estímulos externos, tales como, cambios de pH, temperatura y fuerza iónica. Las redes poliméricas con grupos funcionales ionizables (redes iónicas) pueden modificar su capacidad de absorción aceptando o liberando protones en respuesta a un pH apropiado y a la interacción iónica en medio acuoso. Los hidrogeles que exhiben una variación en el volumen, dependiente del pH, se hinchan a partir de redes iónicas que contienen grupos funcionales ácidos o básicos. Cuando estos grupos son ionizados, una presión osmótica de hinchamiento, dentro del material, aumenta y las especies ionizadas son atrapadas en el gel y como resultado de la repulsión electrostática, la absorción de solvente en la red se incrementa (Martínez y cols., 2009; Katime y cols., 2004).

Al respecto se han reportado varios estudios sobre las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles de poli(acrilamida) en función del contenido de grupos amida en el hidrogel. Los resultados de estos estudios han indicado que cuando el contenido del grupo amida se incrementa, la proporción de hinchamiento también lo hace. Debido principalmente, por el incremento simultáneo de especies ionizadas dentro del hidrogel, los cuales producen una presión osmótica, por efecto de la repulsión electrostática de cargas adicional que hincha el hidrogel (Turan y cols., 2008).

De igual manera Katime y cols. (2004), sintetizaron nuevos hidrogeles a partir de copolímeros de acrilamida, ácido itacónico y ácido maleíco y demostraron que el uso, incluso, de muy pequeñas cantidades de ácidos dipróticos, como el itacónico o maleíco, imparte notables propiedades a los hidrogeles.

En este contexto la absorción de agua y por lo tanto la absorción de iones metálicos se incrementa cuando la hidrofiliidad del polímero se ve mejorada, debido a que, la difusión de soluciones acuosas en polímeros más hidrofílicos

es más rápida que en polímeros menos hidrofílicos. Si consideramos este hecho las redes poliméricas de poliacrilamida, poli(ácido metacrílico) y poli(ácido acrílico) pueden ser muy ventajosas, por su gran capacidad de absorción. Esta propiedad superabsorbente ha sido ampliamente usada para aplicaciones farmacéuticas y en la agricultura, sin embargo hay que considerar que la absorción del metal en medio acuoso es generalmente, limitada por la difusión del ion metálico hacia el hidrogel (Katime y Rodríguez, 2001).

Los estudios fundamentales acerca de la formación de complejos de cationes metálicos con hidrogeles polielectrolitos se han llevado a cabo y usados en la recuperación de iones metálicos. Así, el hinchamiento de una red polielectrolítica en un medio acuoso con cationes, puede ser aplicado para el tratamiento de aguas, en estudios medio-ambientales.

En años recientes, la síntesis de hidrogeles con grupos quelantes, (quitosano entre ellos), ha recibido considerable atención por su rápida y económica forma de analizar y extraer los iones metálicos. Se ha determinado que los materiales poliméricos entrecruzados teniendo grupos funcionales, tales como ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilos, amidoxinas y ácidos sulfónicos pueden ser usados como agentes quelantes para la remoción de iones a partir de soluciones acuosas. La principal ventaja de tales materiales es su fácil captación de iones y, en muchos casos, la extracción de cationes con reacciones químicas simples para ser reusados (Pinar y cols., 2007; Lárez, 2003).

Katime y Rodríguez (2001), sintetizaron hidrogeles de poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico) y observaron que la disminución de la capacidad de absorción de los hidrogeles en una solución de cobre, es debido, a la variación de la presión osmótica dentro y fuera del hidrogel. Los hidrogeles de poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico) tiene grupos $-\text{COOH}$ fijos en la red como grupos funcionales. Cuando ellos se sumergen en soluciones con electrolitos, como el cobre, toma lugar el intercambio cationico durante el proceso de hinchamiento, teniendo un considerable efecto sobre la absorción de agua. Estos resultados

están acordes con el intercambio que ocurre entre el ión metálico de la solución externa y el protón (H^+) de los grupos polares en las cadenas del polímero.

De igual manera Bejarano y cols. (2008), sintetizaron hidrogeles de tipo semi IPN de poli(acrilamida/poli(ácido acrílico)) y observaron, que al incrementar la proporción de alimentación de poli(ácido acrílico) hubo una mayor absorción de iones metálicos Cu^{2+} y Mg^{2+} , tendencia que se dio por el mayor carácter ionizable de los grupos carbonilos del ácido. Otro resultado que se obtuvo, de las soluciones de cobre y magnesio, donde los hidrogeles estuvieron sumergidos por 24 horas fue que en todos los casos la cantidad de magnesio residual en la solución era menor que la cantidad de cobre. Los autores concluyeron que podría haber una interacción entre los grupos carboxílicos presentes y los iones metálicos, de forma selectiva y que parecía estar ocurriendo en función del radio iónico del metal.

Cinética de hidratación de los hidrogeles

Un líquido como el agua, al ponerse en contacto con el polímero entrecruzado (xerogel) intentará disolverlo. Para ello, el agua solvatará a las macromoléculas del polímero intentando separarlas una de las otras. Macroscópicamente, esto provocará el hinchamiento progresivo de la red polimérica (gel). Este proceso de hinchamiento tiene un límite, ya que el polímero forma una sola red tridimensional unida por enlaces covalentes que no pueden destruirse por un proceso sencillo de solvatación (Rogel y cols., 2003).

La capacidad de absorción de agua, determinada por el estado de equilibrio hinchado, se debe al balance que ocurre entre las fuerzas osmóticas debidas al agua que entra en la red y las fuerzas que ejercen las cadenas poliméricas en oposición a esta expansión.

Por el contrario, en el hinchamiento de los polímeros no entrecruzados el mecanismo de solvatación puede desenredar y separar cada una de las cadenas poliméricas de las otras, a medida que progresa la entrada de

disolvente en la red macromolecular (Katime y cols., 2004).

La fuerza motriz que favorece el hinchamiento de una red polimérica es la presión osmótica, sin embargo, hay una fuerza elástica que se opone a este proceso, la cual balancea la tensión en la red y previene su deformación. En el equilibrio, mientras las fuerzas elásticas y osmóticas están equilibradas, no hay hinchamiento adicional (Caycara y cols., 2004).

El proceso de obtención del hidrogel determina la capacidad de hinchamiento que este tendrá, dado que los espacios (poros) que se establezcan entre las redes poliméricas flexibles, que se forman en dicho proceso, determinaran la cantidad de agua que el hidrogel puede albergar. El grado de porosidad y el tipo de estructura porosa de la red son dos de los parámetros fisicoquímicos que determinan la rapidez de hinchamiento del hidrogel, estos parámetros se pueden controlar desde la síntesis de la red polimérica, lo que incluye, al tamaño de los poros.

La presencia de grupos iónicos en la cadena polimérica parece ser una importante condición para la ocurrencia de un gran cambio en el volumen del hidrogel. Cuando estos grupos son ionizados se produce una presión de hinchamiento osmótico dentro del material que expande la red y se traduce en un mayor tamaño de poro que permite potenciar los procesos de absorción y liberación en los hidrogeles (Fariba y cols., 2010).

Sin embargo, la rapidez de hinchamiento en los hidrogeles se ve mermada al estar en presencia de soluciones metálicas, el proceso de captación de iones metálicos es relativamente lento, la difusión de iones dentro del hidrogel es probablemente el factor limitante de la cinética de hinchamiento. En solución de iones metálicos la red polimérica se hincha, pero por neutralización de la carga eléctrica en el hidrogel, por enlazamiento, con especies iónicas, como grupos carboxilatos, rápidamente se deshincha (Katime y Rodríguez, 2001).

El contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}) es una propiedad básica de los hidrogeles, debido a que muchas de sus aplicaciones dependen de este valor.

Su alta permeabilidad permite controlar la absorción y liberación desde los hidrogeles. Sin embargo, un contenido de agua excesivamente alto resulta en muy pobres propiedades mecánicas en el hidrogel. Es, por lo tanto necesario buscar un adecuado balance en los componentes hidrófilos e hidrófobos para hacer hidrogeles útiles para aplicaciones particulares con bajas propiedades mecánicas (Katime y cols., 2004).

Varios son los trabajos reportados acerca del hinchamiento de polímeros hidrogeles en solventes como el agua destilada. Uno de estos trabajos fue el de Bejarano y cols. (2008), en el que se evaluó el hinchamiento de hidrogeles interpenetrados del tipo (IPN), variando la proporción del poli(ácido acrílico) desde 100/0 hasta 60/40 y además, el efecto de variar la proporción de agente entrecruzante, en la síntesis, desde 1% hasta 2% sobre el hinchamiento del hidrogel. Se evidenció que los hidrogeles con una mayor proporción de poli(ácido acrílico), absorbieron una cantidad superior de agua. Esto obedece a que el poli(ácido acrílico) contiene un gran número de grupos carboxílicos, los cuales son capaces de establecer una mayor cantidad de interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua. Con relación al agente entrecruzante, se encontró que la absorción de agua disminuyó al aumentar la proporción del mismo en la síntesis, lo cual se debe a que el espacio libre dentro del hidrogel se limita, ya que el agente entrecruzante le proporciona mayor rigidez a la estructura tridimensional que genera, lo que implica una disminución en el tamaño de poro.

En otro trabajo, Martínez y cols. (2008), desarrollaron redes poliméricas híbridas compuestas de acrilamida y quitosano (AAm/Qui) para evaluar su hinchamiento en función del pH. Para ello se sintetizaron los hidrogeles con los monómeros antes mencionados en proporciones de 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 y 80/20 respectivamente, mediante copolimerización radical y usando N,N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. Se observó que para un mismo copolímero AAm/Qui (90/10) el hinchamiento, expresado como el contenido de agua en equilibrio (W_{∞}), fue mayor en un medio acuoso (pH

neutro) que en un medio básico o ácido. Esto es debido a que el proceso de hinchamiento en la red polimérica del hidrogel se ve influenciada por la fuerza iónica del medio de hinchamiento, cuando la fuerza iónica se incrementa la concentración de iones en el hidrogel debe incrementarse para satisfacer el equilibrio de Donan. Este equilibrio establece que al aumentar la concentración de la solución salina, la fuerza iónica en la solución disminuye y la concentración iónica en la solución externa puede aproximarse a la concentración iónica dentro del hidrogel.

Tal como se mencionó en el apartado anterior la absorción de iones presentes en un medio acuoso representa otro aspecto importante de los hidrogeles. En este sentido Sadeghi y Koutchakzadeh (2007), se enfocaron en evaluar el hinchamiento de un hidrogel superabsorbente de carboximetilcelulosa hidrolizada-poli(acrilato de sodio-co-acrilamida) [CMC-poli(AANa-co-AAm)] en soluciones metálicas de calcio, sodio y aluminio. Estos autores mostraron que la capacidad de hinchamiento del hidrogel de [CMC-poli(AANa-co-AAm)] está dada por la concentración de la solución metálica empleada. Los resultados revelaron que el porcentaje de hinchamiento disminuyó a medida que la concentración metálica se incrementó, esto debido a que al aumentar la carga del catión en la solución, el grado de interacción con los grupos funcionales presentes en el hidrogel aumenta y el hinchamiento consecuentemente, se reduce.

Aplicaciones de los hidrogeles en la agricultura

En el sector de la agricultura las precipitaciones inciertas representan uno de los mayores obstáculos para la producción de cosechas, especialmente, cuando estas ocurren de forma no periódica, generando problemas graves si las condiciones de sequía prevalecen por un largo tiempo. Los daños a las cosechas, en la temporada seca pueden ser reducidos por irrigación suplementaria con agua de ríos y pozos o conservando, como mucho, el agua de lluvia en el suelo lo más posible. Adecuadas técnicas ayudan en el

espaciado y reducción de la frecuencia de riego. Tales prácticas pueden asegurar la supervivencia de las cosechas e incrementar la producción de las mismas. La producción de las cosechas depende principalmente, de las condiciones ecológicas y del suelo. La falta de humedad es uno de los obstáculos para el crecimiento de las cosechas en regiones áridas y semiáridas, así como, la poca precipitación en estas áreas. La utilización eficiente de suelos pobres y fuentes hídricas hacen necesaria la adaptación de técnicas apropiadas en el manejo de fuentes de agua (Rifat y Safdar, 2004).

Una aplicación que está cobrando interés en la actualidad es el empleo de polímeros hidrofílicos (hidrogeles) en el campo de la agricultura para aumentar la capacidad de retención de agua del suelo, favoreciendo por tanto el desarrollo de las plantas. Al mezclar el hidrogel con el suelo se logra, por un lado, aprovechar mejor el agua de lluvia o riego al perderse menor cantidad de agua por filtración, y por otro lado, también se consigue disminuir la evaporación de la misma (Figura 3).

El incremento de estos factores mejora la actividad biológica y aumenta la producción del suelo. Además la utilización de polímeros también produce una mejora de la estructura del suelo y de la aireación del mismo. Así el uso de este tipo de polímeros permitirá, por ejemplo, la recuperación de zonas semiáridas o terrenos de cultivos abandonados y poco fértiles cuando se emplea de forma extensiva (Rojas de Gáscue y cols., 2006).

El uso de los polímeros no es nuevo en la agricultura. Estos se utilizaron por primera vez en el acondicionamiento de suelos en la década de 1950, cuando las poli(acrilamidas) no reticuladas, poli(vinil alcohol) y compuestos de cauchos se introdujeron para la estabilización de los agregados del suelo y controlar los efectos de la erosión del agua y el viento. Este desarrollo fue seguido de la introducción en 1960 de los polímeros reticulados en los que la matriz polimérica fue químicamente, diseñada para permitir la absorción y liberación de grandes cantidades de agua (Rifat y Safdar, 2004).

La superficie de los hidrogeles actúa como una membrana a través del

cual, cualquier soluto puede difundirse dentro o fuera de él y la rapidez con la cual puede difundirse la sustancia está controlada por las características químicas de la red. Estas características junto a su habilidad para ajustar algunas de sus propiedades con los cambios de pH o de temperatura de su entorno le han hecho ganarse el nombre de “smart gels” o polímeros inteligentes.

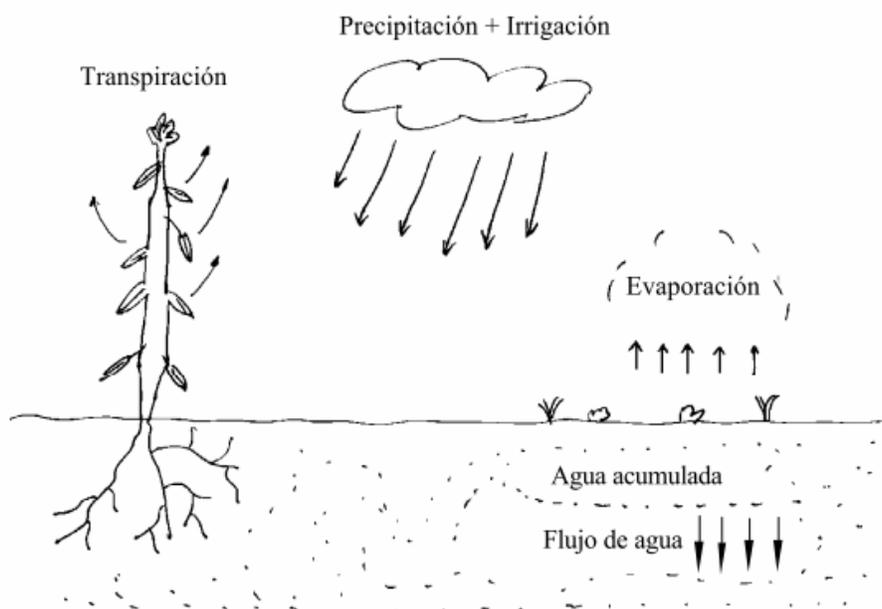


Figura 3. Esquema de los principales factores que intervienen en el balance del agua en el suelo (Kazanskii y Dubrovskii, 1992).

La tecnología de materiales capaces de responder al entorno ha sido investigada arduamente, para aplicaciones farmacéuticas, pero puede ser aplicada en la agricultura, en el caso de la liberación de plaguicidas o pesticidas con las modificaciones pertinentes al caso (Rudzinski y cols., 2002). Es por ello que se ha reportado la utilización de polímeros hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y ácido itacónico como dispositivos de liberación controlada de plaguicidas, en función de la rapidez de liberación (Rojas y cols., 2004).

Desafortunadamente, cuando los fertilizantes son aplicados, usando los hidrogeles como matriz dosificadora, se reduce a menudo su capacidad de

almacenar agua. Las soluciones fertilizantes que contiene potasio y amonio (cationes monovalentes) redujeron la habilidad de absorción de agua en los hidrogeles de poli(acrilamida) hasta en un 75% y la presencia de elementos como calcio, magnesio, hierro (cationes divalentes) redujeron su habilidad de absorción en un 90% (Peterson, 2001).

Se ha reportado que los hidrogeles de poli(acrilamida) tienen un gran potencial para ser usados ampliamente, ya que poseen la habilidad para desempeñarse en condiciones salinas, así como, en condiciones de aridez. Sin embargo, bajo condiciones salinas se reduce la capacidad de retención de agua en los hidrogeles a niveles tales que las plantas no pueden extraerla del mismo. En estos casos el agua ya no es, usualmente, el factor limitante en el suelo cuando los hidrogeles son aplicados, sino la disponibilidad de nutrientes, el cual también suele ser un factor limitante para el crecimiento de las plantas. Los polímeros hidrogeles, sin embargo, tienen la habilidad para mejorar el crecimiento de la planta cuando los nutrientes son incorporados en la matriz del mismo y entonces liberados a la planta. Pueden, en algunas situaciones, ser utilizados como dispositivo liberador de fertilizantes en el suelo. Se ha demostrado que aunque los fertilizantes están estrechamente ligados a los hidrogeles, las plantas pueden todavía acceder a algunos nutrientes, a partir de los hidrogeles, y estos actúan como dispositivos con mecanismos de liberación lenta o controlada de los mismos (Peterson, 2001).

Es por ello que se ha reportado la utilización de polímeros hidrofílicos obtenidos a partir de urea y formaldehído como dispositivos para la liberación de fertilizantes en forma controlada y eficaz, que estimulen el desarrollo foliar y vegetativo de la planta gladiolo, por medio de la absorción de macroelementos como el potasio y el nitrógeno (Hurtado y cols., 2007).

El fósforo es un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales y forma parte de la mayoría de los procesos fisiológicos de los organismos. La absorción de este elemento nutriente, en fertilizantes por parte de las plantas a partir del suelo, es generalmente, en forma de fosfatos. La roca fosfórica, como

también se le conoce a los fosfatos, son minerales fosfatados nativos que casi sin excepción contienen poco o nada de fósforo soluble en agua. Esto limita la disponibilidad de fósforo, presente en la roca fosfórica para el crecimiento de las plantas (Valenzuela y cols., 2002).

La aplicación de polímeros hidrogeles, conjuntamente, con la roca fosfórica, podría ayudar a corregir la lenta solubilización de ésta en el suelo, pero la habilidad de los hidrogeles para hidratarse y expandirse, como se menciona anteriormente, se ve afectada por la presencia de sales solubles en el suelo. El calcio divalente generado por la disolución de la roca fosfórica en el suelo tiene un efecto inhibitor en la expansión de la red, debido a que se forman enlaces de coordinación entre el catión y los grupos hidrofílicos presentes en las cadenas del hidrogel (Mikkelsen, 1994).

El aprovechamiento de este efecto, permite establecer que el equilibrio de disolución de ésta se desplace hacia la derecha continuamente. Tal cual se puede apreciar en cada una de las siguientes ecuaciones.



Este efecto propicia la formación de más iones fosfatos, los cuales hacen al suelo más nutritivo para las plantas (Lárez, 1996). El hidrogel al atraer el ión calcio promovería la reacción en el sistema suelo. En este caso, el hidrogel sería considerado como una fuente de depósito de calcio, capaz de actuar como un “secuestrador” de iones, encauzando la reacción de solubilización de la roca fosfórica (Mohsin, 1987; García, 2008). Ha sido demostrado, al emplear hidrogeles de acrilamida y ácido acrílico, incubados en el suelo con la roca fosfórica, estos sistemas actúan como agentes intercambiadores, que incrementan el proceso de solubilización de la roca fosfórica y la disponibilidad de fósforo (P) en el suelo ácido.

La industria de los fertilizantes, que consume gran parte de la producción de la roca fosfórica, empleando el ácido sulfúrico o fosfórico y la roca fosfórica

producen el superfosfato simple (CaHPO_4 con 20% P_2O_5) o el triple ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ con 40% P_2O_5), respectivamente (Zapata y Roy, 2007).

En Venezuela, existe una significativa cantidad de suelos agrícolas con severos problemas de acidez y fertilidad, siendo en muchos de estos casos, por la deficiencia de nutrientes basados en el P. Los fertilizantes fosfatados solubles en agua tales como los superfosfatos, son normalmente recomendados para corregir las deficiencias de fósforo. Sin embargo, representan un gran desembolso para los agricultores de escasos recursos económicos, debido en parte, por la gran cantidad que se necesita (Pérez y cols., 1991).

Por otro lado, es conocido que la tasa de disolución de la roca fosfórica en el suelo depende de la concentración de los protones (H^+) alrededor de los gránulos de la roca fosfórica. Es decir, la disolución de la roca fosfórica puede ser favorecida cuando el pH del suelo, el calcio intercambiable y la concentración de P son bajos, por lo que muchos suelos ácidos en Venezuela presentan condiciones favorables para la aplicación de la roca fosfórica por la abundancia de ésta en el país (Morillo y cols., 2007).

Se han hecho evaluaciones de la eficiencia agronómica de algunas rocas fosfóricas venezolanas, tanto natural como modificada, usando el maíz como cultivo indicador en un suelo ácido del nororiente venezolano, encontrándose un incremento de la respuesta en lo que concierne a materia seca y disponibilidad de fósforo, en la planta y suelo, respectivamente. Estos resultados son comparables, en algunos casos, con los valores arrojados por el superfosfato triple (Morillo y cols., 2007).

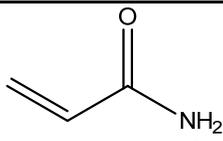
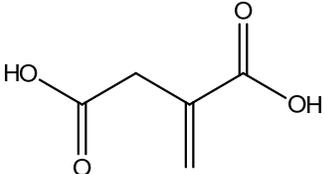
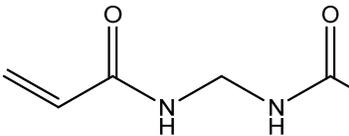
En este trabajo de investigación se evaluaron hidrogeles variando la composición y el tipo de monómeros, con respecto a su capacidad para absorber iones metálicos ligados al uso de la roca fosfórica, así como de la liberación de sustancias fertilizantes de interés agrícola para el desarrollo de plántulas de tomate en diferentes suelos.

METODOLOGÍA

Reactivos

Para la síntesis de los hidrogeles, necesarios para la ejecución de este trabajo, se emplearon los monómeros de acrilamida (AAm) (Promega) con 99% de pureza y ácido itacónico (AI) (Sigma) con 99% de pureza. Así como, un agente entrecruzante, N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) (Riedel de Haën) con 98% de pureza. Las propiedades químicas y las estructuras de los reactivos se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros químicos de los monómeros que intervienen en la síntesis de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

Nombre	M (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Estructura
Acrilamida	71,08	—	
Ácido Itacónico	130,00	1,578	
NMBA	154,17	-----	

Síntesis de los polímeros hidrogeles basados en acrilamida y ácido itacónico

Se pesaron y disolvieron en 5 ml de agua desionizada las cantidades correspondientes de los monómeros para cada una de las relaciones a sintetizar (según lo descrito en la Tabla 2), (1,0%) de agente entrecruzante, N,N'-metilenbisacrilamida y (0,5%) de iniciador, persulfato de amonio (PSA). La

mezcla de reacción se colocó en un baño térmico de aceite a 60°C donde permaneció 3 horas, para garantizar la formación del gel. Vale destacar que la proporción de ácido itacónico utilizada en esta tesis fue optimizada en trabajos previos (García, 2008).

Tabla 2. Relación de alimentación para los hidrogeles sintetizados con 1,0% de agente entrecruzante durante 3 horas de reacción.

Relación en masa de los monómeros	AAm (g)	AI (g)	NMBA (g)
100/0	2,0	---	0,02
80/20	1,6	0,4	0,02

AAm: Acrilamida; AI: Ácido Itacónico; NMBA: N,N'-metilenbisacrilamida.

Purificación de los hidrogeles sintetizados

Finalizada la reacción de polimerización, el gel formado se extrajo del tubo de síntesis y se preparó en forma de pastilla. Estas pastillas fueron colocadas en 1 litro de agua desionizada durante 8 días, aproximadamente, renovando el agua del lavado cada 48 horas, hasta que un pH cercano al neutro (pH=7), en el lavado final, indicó la total remoción de los restos de monómero(s) residual que no reaccionaron en la polimerización. Purificadas las pastillas se colocaron en un lugar adecuado para su secado a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su estado seco (xerogel).

Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Para el análisis de cada pastilla seca se utilizó 0,0150 g de xerogel pulverizado, que se colocó en una estufa a 60°C, durante una semana, para garantizar que estuviera totalmente, libre de humedad. El material seco se mezcló con 0,4500 g de bromuro de potasio (KBr). La mezcla resultante se comprimió en forma de pastillas las cuales fueron colocadas

en un portamuestra e introducida en un espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 PC. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . El mismo procedimiento se desarrolló para las pastillas xerogel después de estar en contacto con las mezclas de suelo ácido/roca fosfórica y también para los hidrogeles que se extrajeron de la solución de calcio.

Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados

Como ya se explicó en el marco teórico, el grado de hinchamiento es una medida indirecta de la interacción polímero-solvente. Es por ello que los hidrogeles se caracterizaron no solo en agua, sino también en soluciones de calcio y de fertilizante. Para la determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en diferentes medios se empleó la técnica de gravimetría a temperatura ambiente (25°C) de la siguiente manera: Se sumergió 0,1 g de una pastilla xerogel en un beaker con una cantidad fija (70 ml) de agua desionizada, solución de nitrato de calcio y/o de fertilizante. A intervalos fijos de tiempo, se extrajo la pastilla, se secó cuidadosamente su superficie con un papel filtro, se pesó y se volvió a colocar en el beaker. Este procedimiento se repitió hasta que no se observó variación alguna de la masa con respecto al tiempo, en cada caso respectivamente.

Evaluación de la rapidez de secado de los hidrogeles sintetizados

Cuando el hidrogel alcanzó el máximo grado de retención de agua desionizada, aproximadamente, en 8 días, se siguió el grado de liberación de agua, para ello se procedió de la siguiente forma: Se extrajo el hidrogel del beaker, se secó cuidadosamente su superficie con papel filtro y se pesó a intervalos fijos de tiempo hasta que se observó, una masa constante que indicó que el hidrogel había liberado, parcialmente, todo el agua retenida por él. Estas medidas también se hicieron con una solución de fertilizante.

Caracterización de la morfología de poro de los hidrogeles por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La pastilla de hidrogel sintetizada se sumergió y se dejó alcanzar en agua su equilibrio fisicoquímico de máximo hinchamiento, lo cual tomaba, generalmente, un tiempo de 24 horas. Transcurrido este tiempo, se extrajo el hidrogel, se tomó una pequeña fracción del mismo en estado hidratado, se colocó en un contenedor con agujeros y se depositó en la cámara de un secador de punto crítico marca Hitachi, modelo HCP-2. Las muestras fueron procesadas mediante el desplazamiento del agua en el hidrogel con arrastres sucesivos de dióxido de carbono, de 7 minutos aproximadamente, en el secador de punto crítico. Posteriormente, fueron adheridas a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente, el material fue cubierto con una fina capa de cromo en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB. El material cubierto fue analizado en un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800, donde se tomaron las micrografías. La construcción de los histogramas de tamaño de poro se realizaron a partir de micrografías, dividiéndolos en cuadrantes y usando el programa tpsDig2 para realizar las medidas.

Estudio de la absorción de iones metálicos mediante espectrofotometría óptica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-OES)

Se preparó una solución de nitrato de calcio (20 mg/l). Se colocó una pastilla seca de 0,1 g de masa en 70 ml de la solución preparada y se mantuvo en agitación constante durante 24 horas. Se tomaron alícuotas cada 3 horas para determinar la variación en el pH de la solución. Transcurrido el tiempo de 24 horas se extrajo el hidrogel de la solución de nitrato de calcio. Se utilizó un espectrofotómetro inductivamente acoplado a un plasma marca Perkin Elmer, modelo optima 5300 DV, con una potencia de 1300 watts, 15 l/min en el flujo de gas argón, no solo, para el arrastre de la solución de calcio, sino para las distintas soluciones patrones preparadas para elaborar la curva de calibración y

0,8 l/min de gas que se utilizó para nebulizar la solución de nitrato y cuantificar la cantidad de calcio iónico antes y después de estar en contacto con el hidrogel en la solución. Los hidrogeles extraídos de la solución fueron caracterizados mediante energía de dispersión de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (EDX-MEB) en su estado xerogel. Se realizaron replicas de esta caracterización para extraer el calcio iónico del hidrogel y analizarlo mediante espectrofotometría óptica acoplada a un plasma.

Caracterización de los hidrogeles cargados con iones calcio por microscopía electrónica de barrido analítico (EDX-MEB)

La pastilla hidrogel que se extrajo de la solución de nitrato de calcio se dejó secar hasta su estado xerogel. Luego, se fracturó y se adherió a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente, el material fue cubierto con una capa fina de cromo, al vacío, en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB. El material cubierto se analizó en un equipo de dispersión de energía de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800. El procedimiento descrito anteriormente, se utilizó también para la caracterización de los hidrogeles después de ser incubados en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.

Incubación de las pastillas de los polímeros en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica

La interacción del calcio presente en el suelo con los polímeros hidrogeles fue evaluada al incubarse las pastillas secas en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica (Figura 4). Para ello se establecieron tres variables. La primera variable fue el tipo de hidrogel que se utilizó, para lo cual se fijaron las composiciones AAm (100/0) y AAm/Al (80/20) con un 1% de agente entrecruzante para cada hidrogel. La segunda variable fue la proporción de roca fosfórica que se empleó, para ello se utilizaron 1,5 g y 6,0 g,

respectivamente. La tercera variable fue el tipo de suelo ácido que se empleó, uno de los suelos utilizados es de la localidad de Los Altos de Marigüitar (Edo. Sucre) con un pH de 5,50 y el otro de la localidad de San Agustín de la Pica (Edo. Monagas) con un pH de 4,20.

Con estas condiciones se siguió el procedimiento que se describe: Se depositaron de manera uniforme 150 g de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica en un recipiente, donde fue mezclada previamente, en relaciones de 300 g/1,5 g y 300 g/6,0 g, respectivamente. Luego, se colocó la pastilla xerogel en el centro de la mezcla, ligeramente enterrada y se terminó de cubrir con los 150 g restantes de la mezcla. La mezcla se humedeció con 60 ml de agua desionizada y después de 24 horas se le humectó con 3 ml de agua, los cuales se agregaron diariamente, por espacio de 36 días. El montaje generó 12 condiciones (las cuales se describen en la Tabla 3).

Transcurrido el tiempo de incubación (36 días), se extrajeron los hidrogeles y se recolectó algo del suelo cercano a ellos para los análisis de fósforo y calcio soluble, en ambos, por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido analítico (EDX-MEB).



Figura 4. Fotografía del montaje experimental para la incubación de las pastillas xerogel en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.

Caracterización de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica por microscopía electrónica de barrido analítico.

Se tomaron algunas porciones de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica alrededor del hidrogel y se dejaron secar. Luego una pequeña cantidad, fue adherida a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente, fue cubierta con una fina capa de cromo en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB. La muestra preparada fue analizada en un equipo de dispersión de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800. El procedimiento descrito anteriormente, se le aplicó a los suelos ácidos antes de su incubación y a las fosforitas empleadas.

Tabla 3. Condiciones empleadas en la incubación de las pastillas secas en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.

Cond.	Tipo de hidrogel		Roca Fosfórica (g)		Tipo de suelo ácido	
	AAM (100/0)	AAM/Al (80/20)	Navay	Riecito	Altos de Marigüitar	San Agustín de la Pica
1	√	--	1,5	--	√	--
2	--	√	1,5	--	√	--
3	--	√	1,5	--	√	--
4	--	√	6,0	--	√	--
5	√	--	1,5	--	√	--
6	√	--	6,0	--	√	--
7	--	√	--	1,5	√	--
8	--	--	1,5	--	√	--
9	--	--	1,5	--	√	--
10	√	--	1,5	--	--	√
11	--	√	1,5	--	--	√

Evaluación de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en la germinación y crecimiento de plántulas de tomate en suelos ácidos

Se prepararon las pastillas xerogeles de acrilamida (100/0) y acrilamida-

co-ácido itacónico (80/20), hasta 0,1 g de peso, para ser empleadas en el montaje experimental de germinación y crecimiento de las plántulas de tomate (Figura 5). A las semillas de tomate se les aplicó, antes del ensayo, una prueba de germinación con resultados satisfactorios. El diseño del ensayo de germinación y crecimiento generó 24 condiciones (Tabla 4). Para cada condición, se dispuso de un recipiente, y en algunos casos se incubó la pastilla en mezclas de suelo ácido/ roca fosfórica y en otras solo en el suelo ácido (suelo patrón) de la siguiente manera: en el recipiente se depositó una porción de la mezcla suelo ácido/ roca fosfórica o el suelo patrón, según sea el caso, y sobre esta porción se colocó la pastilla xerogel. Con el resto de la mezcla o el suelo patrón se terminó de cubrir la pastilla en el recipiente, luego se sembraron, por triplicado, semillas de tomate a 2 cm de la superficie de la mezcla separadas una de las otras. La mezcla se humedeció con 50 ml de agua destilada y después de 24 horas se volvió a humedecer con 15 ml de agua, las cuales se agregaron diariamente, por espacio de 28 días.



Figura 5. Fotografías del montaje experimental para la germinación de las semillas de tomate en suelos ácidos y en presencia de polímeros hidrogeles.

Determinación de materia verde y seca

Transcurrido el tiempo de germinación y crecimiento de las plántulas de tomate, se extrajeron las plántulas, junto con el hidrogel, y se les determinó la altura y el peso a cada una, respectivamente, lo que constituye la materia verde de las mismas. Luego se cortó (raíz y tallo) y se pesó cada una de las partes, se colocó el conjunto de la plántula en una bolsa de papel rotulada, por 24

horas, en una estufa a 60°C. Finalmente, se pesó cada una de las partes de la plántula (raíz y tallo) para cada condición, lo que constituye la materia seca de cada plántula.

Tabla 4. Condiciones empleadas en el ensayo de germinación con plántulas de tomate en dos tipos de suelos ácidos

Cond	Replicas	Pastillas		Roca	Semillas de Tomate	NPK
		AAm (100/0)	AAm/Al (80/20)	Fosfórica (g)		
A	A ₁ ,A ₂ ,A ₃	√	---	---	3	Sin cargar
B	B ₄ ,B ₅ ,B ₆	---	√	---	3	Sin cargar
C	C ₇ ,C ₈ ,C ₉	---	√	1,5 (Navay)	3	---
D	D ₁₀ ,D ₁₁ ,D ₁₂	√	---	1,5 (Navay)	3	---
E	E ₁₃ ,E ₁₄ ,E ₁₅	---	√	1,5 (Riecito)	3	---
F	F ₁₆ ,F ₁₇ ,F ₁₈	√	---	1,5 (Navay)	3	---
G	G ₁₉ ,G ₂₀ ,G ₂₁	---	√	1,5 (Navay)	3	---
H	H ₂₂ ,H ₂₃ ,H ₂₄	---	---	1,5 (Navay)	3	---

Todas las condiciones son con el suelo de "Marigüitar" Sucre excepto, las condiciones F y G que son con el suelo de "San Agustín" Monagas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles fueron sintetizados mediante polimerización en cadena, via radicales libres, en solución. En la cual se empleó el persulfato de amonio (PSA) como sistema iniciador de la reacción de polimerización, el cual promueve la apertura del doble enlace de los monómeros utilizados, así como, del agente entrecruzante N-N' metilenbisacrilamida (NMBA).

Se obtuvieron dos clases de hidrogeles con monómeros de moderada a alta hidrofílicidad como la acrilamida y el ácido itacónico, variando la proporción de composición de la acrilamida (AAM) de tal forma que la proporción de alimentación en la síntesis de los hidrogeles obtenidos fue de 80 y 100% de AAM. Vale destacar que no se obtuvo gelificación favorable al aumentar más la proporción de ácido itacónico en el copolímero, lo que sugiere que se produjo poco entrecruzamiento entre las cadenas del hidrogel de acrilamida/ácido itacónico (70/30).

Otro aspecto a resaltar es que la disposición de los monómeros en el copolímero final, de composición (80/20), se propone como un copolímero en bloque de AAM, dada la proporción de alimentación y la alta tendencia que tiene la acrilamida a reaccionar consigo misma (homopolimerización) a pesar de que el ácido itacónico (AI), tiene una alta tendencia a reaccionar solo con la acrilamida (copolimerización), de ambos monómeros en las cadenas del polímero.

El proceso de síntesis se desarrolló a 60°C, temperatura idónea para el tiempo de vida mitad del persulfato de amonio (PSA), ya que se activan los radicales libres que resultan de la descomposición del PSA, que reacciona con el doble enlace de una primera molécula del monómero y propicia la formación de especies activas en él y en el agente entrecruzante, que permiten la formación de la cadena. Todo esto en una atmósfera inerte, libre de oxígeno, ya que es sabido que el oxígeno puede actuar como un captador de radicales

libres y por lo tanto retardan la reacción de polimerización. Finalmente, los hidrogeles sintetizados se purificaron en agua desionizada para extraer cualquier monómero residual que no hubiera reaccionado en la síntesis, esto se comprobó mediante medidas pH-métricas a las aguas del lavado, cada 48 horas, en la que se registró un aumento gradual en la medida de pH de cada lavado, hasta un pH fisiológico (pH=7).

Determinación de los grupos funcionales presentes en los hidrogeles sintetizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La radiación infrarroja se refiere, generalmente, a la parte del espectro electromagnético entre las regiones visibles y de microondas. De mayor uso práctico, en la química orgánica, es la porción limitada entre los 4500 y 450 cm^{-1} . Cuando la radiación electromagnética pasa a través de un compuesto, algunas longitudes de onda son absorbidas por las moléculas que componen el material. La energía es transferida de la radiación al material y las moléculas que las constituyen transcienden a un estado de mayor excitación.

La energía total del conjunto de moléculas puede ser considerada como la suma total de las cuatro clases de energía: electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. Las moléculas tienen frecuencias específicas que están directamente asociadas con sus modos vibracional y rotacional. La absorción en el infrarrojo resulta de cambios en el estado rotacional y vibracional del enlace que mantiene unidas a las moléculas de un compuesto, estos cambios son sutilmente afectados por la interacción de átomos o grupos vecinos, estructuras resonantes, enlaces de hidrógeno, etc.

Las bandas vibracionales en el infrarrojo se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar) y forma de la banda. La multiplicidad de vibraciones que se producen, simultáneamente, produce un espectro de

absorción de alta complejidad que proporciona una identificación característica o “huella dactilar” propia de los grupos funcionales que componen la molécula, por lo que, gracias a esta particularidad es posible identificar una sustancia a partir de su espectro infrarrojo.

La correlación de picos o bandas en la espectroscopia infrarroja es una excelente evidencia para identificar y distinguir cualquier cambio en la estructura de un polímero, basados en las señales de los grupos funcionales presentes en los monómeros utilizados en la síntesis. Las bandas de absorción de estos grupos funcionales (OH, CH, NH, CO, entre otros) se dan entre 4500 y 450 cm^{-1} del espectro electromagnético (Silverstein, 1997).

Se puede observar en las figuras 6 y 7, los espectros obtenidos de los monómeros de acrilamida y ácido itacónico, reflejando cada una las bandas características de sus grupos funcionales antes de su incorporación en la síntesis del gel.

En el espectro de absorción de la acrilamida (figura 6) se observaron dos bandas a 3353 cm^{-1} y 3187 cm^{-1} , correspondientes a la tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H, el pico que aparece a 2812 cm^{-1} se puede atribuir a la tensión simétrica para el $=\text{CH}_2$, a 1672 cm^{-1} se observó una banda intensa propia de la tensión en el enlace del grupo carbonilo C=O, a 1352 cm^{-1} se destacó la presencia de la banda de tensión asimétrica del enlace C-N. Las bandas de flexión para el NH_2 y el $=\text{CH}_2$, se observaron a 1612 cm^{-1} y 1428 cm^{-1} , respectivamente.

Para el espectro infrarrojo del ácido itacónico (figura 7) se observó una banda amplia e intensa centrada en 3026 cm^{-1} , característica del alargamiento del enlace del grupo hidroxilo O-H, los picos que aparecen a 2733 cm^{-1} y 2622 cm^{-1} se pueden atribuir a las tensiones de alargamiento del grupo metileno $=\text{CH}_2$, que por lo general, se observa sobrepuesta sobre la banda del grupo hidroxilo, a 1703 cm^{-1} se observó la banda intensa característica del alargamiento del grupo C=O, la banda destacada a 1309 cm^{-1} representa la

vibración de tensión correspondiente para el C-O y el estiramiento de flexión para el O-H se observó, a 1436 cm^{-1} .

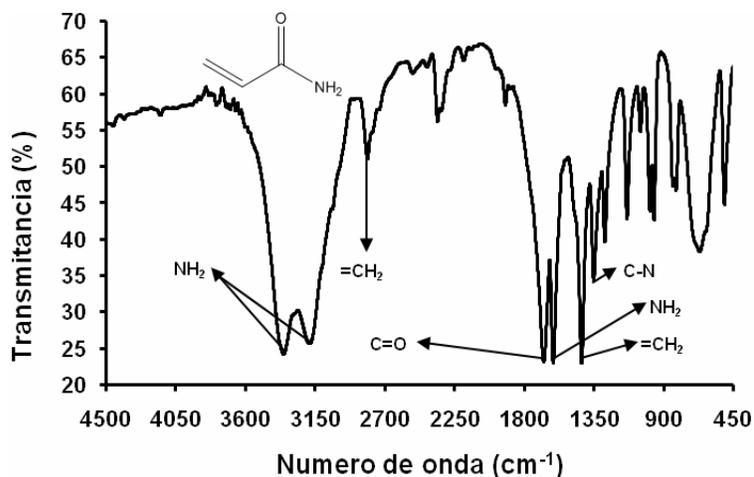


Figura 6. Espectro infrarrojo del monómero de acrilamida.

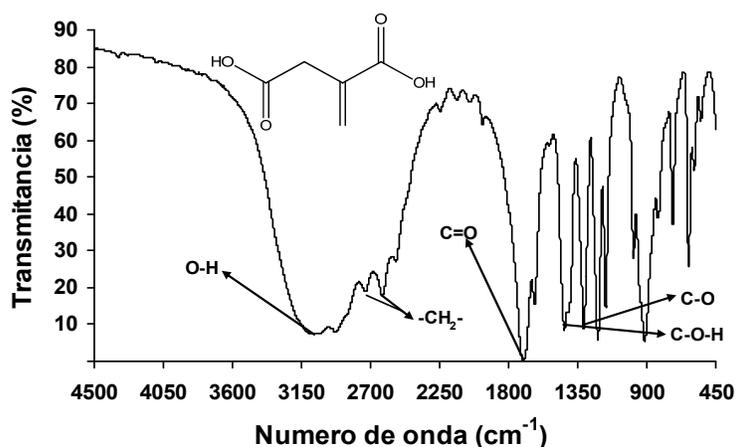


Figura 7. Espectro infrarrojo del monómero ácido itacónico.

Los cambios estructurales generados por la polimerización de los monómeros, de igual manera, fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja. Para el espectro infrarrojo de la poli(acrilamida) (Figura 8) se mantuvieron los picos característicos de la tensión simétrica y asimétrica del NH_2 a 3354 cm^{-1} y a 3193 cm^{-1} , respectivamente. Algo más solapada, a 2953 cm^{-1} se observó una banda que se puede atribuir a la tensión del enlace $-\text{CH}_2-$, debido a la apertura del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en el proceso de polimerización. A

1665 cm^{-1} apareció una banda intensa correspondiente a la tensión del enlace en el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, a 1413 cm^{-1} se observó una banda característica de la vibración de enlace para el $\text{C}-\text{N}$ y la banda flexionante para el $-\text{CH}_2-$ se observó a 1450 cm^{-1} .

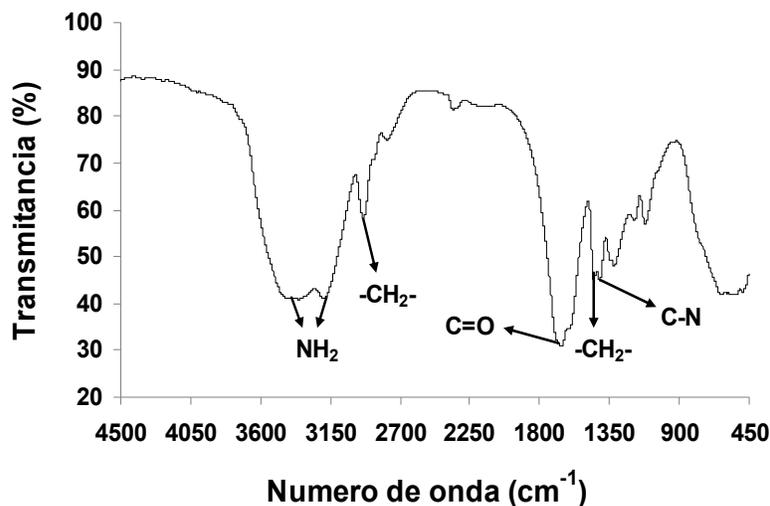


Figura 8. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida).

Al igual que para el caso de la poli(acrilamida) se estudiaron las señales características del copolímero poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (Figura 9): a 3349 cm^{-1} y 3197 cm^{-1} se observaron dos picos que se pueden atribuir a las vibraciones de enlace para el grupo hidroxilo $\text{O}-\text{H}$ y el grupo amida NH_2 , respectivamente a 2937 cm^{-1} corresponde a la tensión de enlace para el grupo metilénico $-\text{CH}_2-$. La señal intensa del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, cuyo aporte procede tanto de la amida como del ácido, se observó a 1665 cm^{-1} , también se detectaron a 1444 cm^{-1} la banda de flexión del grupo metileno y a 1409 cm^{-1} la banda de tensión del $\text{C}-\text{N}$.

El moderado desplazamiento de algunos picos de tensión importantes, como el del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en el copolímero de acrilamida con el máximo porcentaje de alimentación de ácido itacónico (20%), se vieron reflejados al compararse con el homopolímero de acrilamida (Tabla 5.; Figura 10). Debido, tal vez, a la incorporación aleatoria del ácido en la cadena, mayoritariamente formada por la amida, generando este tipo de

desplazamientos por efecto de la vibración del grupo ácido y amida, ambos en la cadena del polímero.

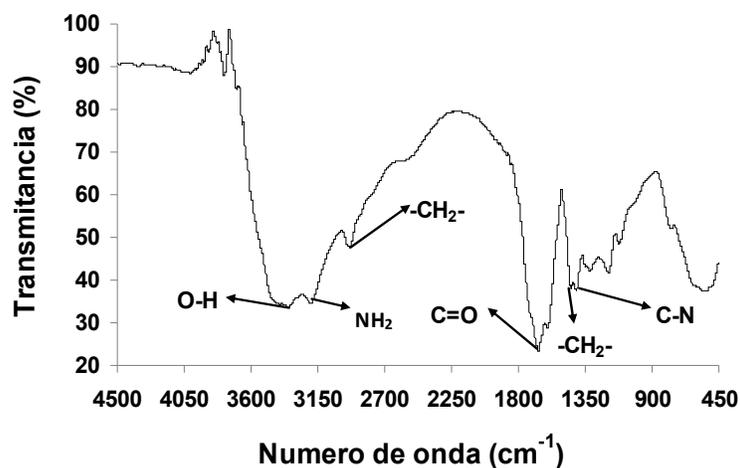


Figura 9. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

Tabla 5. Bandas características del grupo carbonilo presente en los hidrogeles sintetizados.

Hidrogel	Intensidad (cm^{-1}) C=O
AAm (100/0)	1658
AAm/AI (80/20)	1665

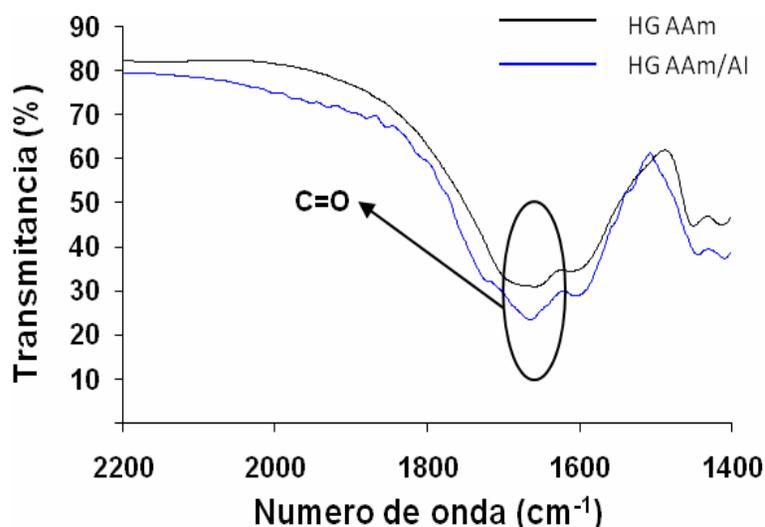


Figura 10. Detalle en el espectro infrarrojo de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co ácido itacónico).

La información obtenida de los espectros infrarrojos, permite sugerir, que se dieron cambios estructurales en los monómeros que intervinieron en el proceso de síntesis, formando los respectivos geles, permitiendo postular la posible estructura final de cada uno de ellos, de acuerdo con las etapas ilustradas en la figura 11 y la estructura propuesta en la figura 12.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: Persulfato de amonio

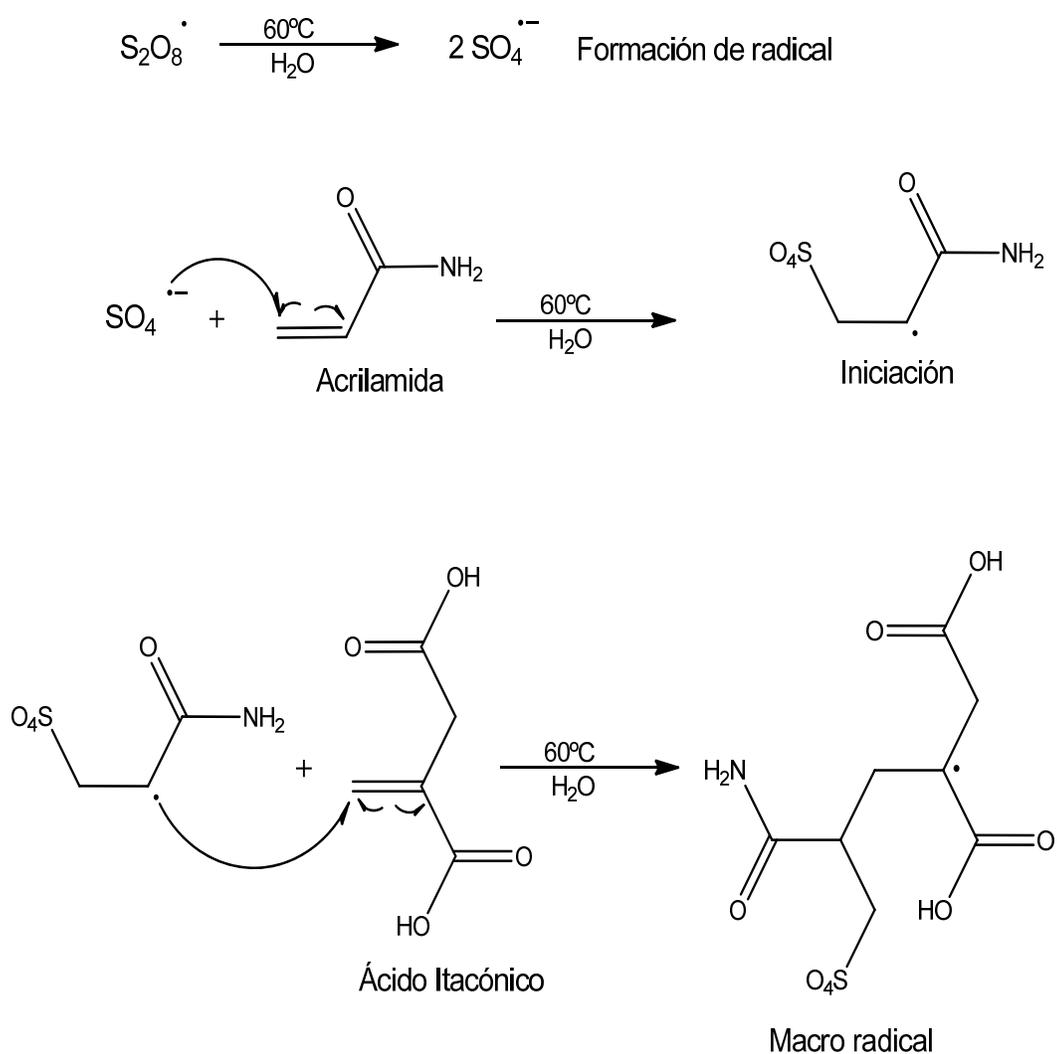


Figura 11. Etapa de iniciación y polimerización de la red de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

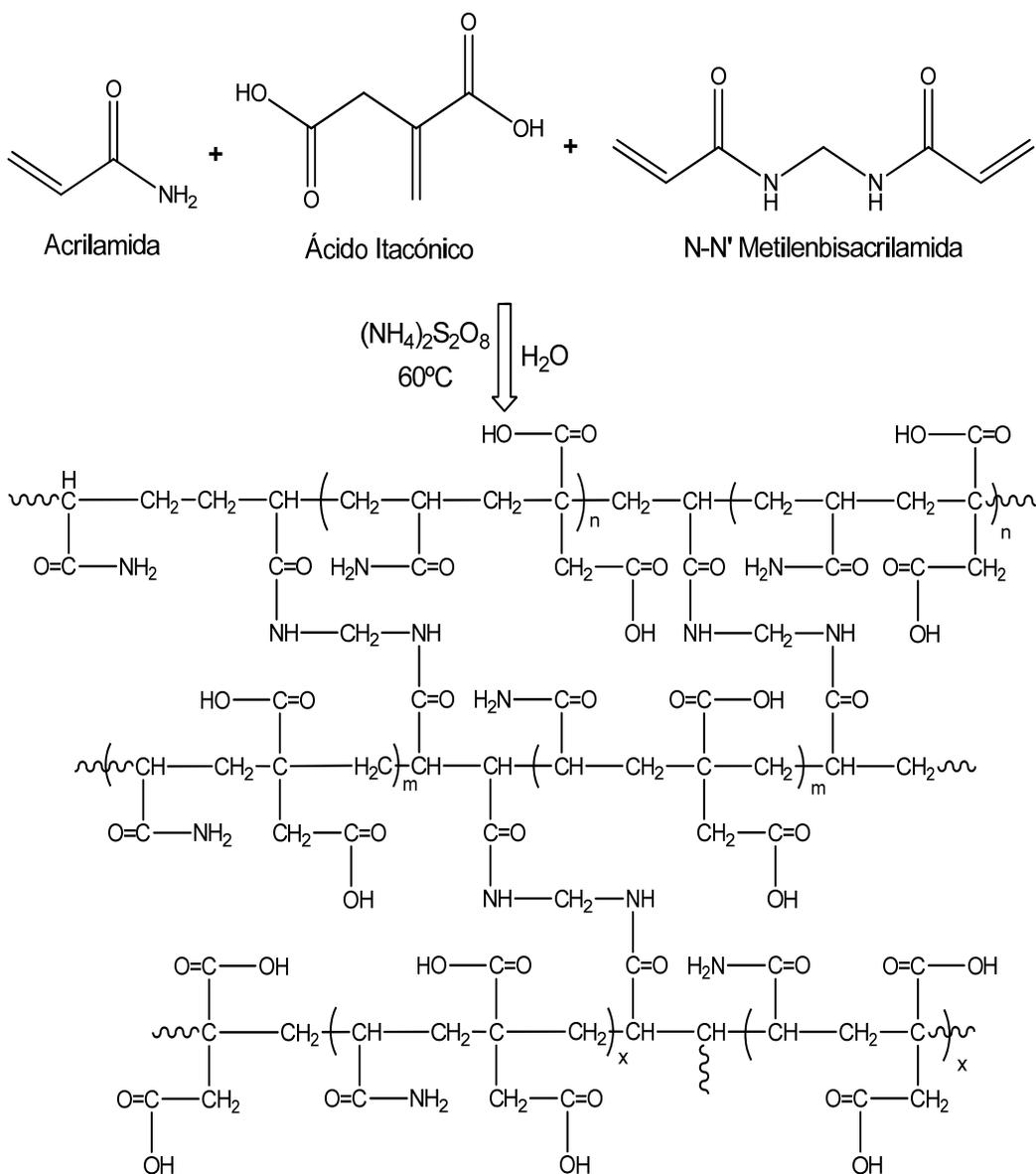


Figura 12. Esquema de la estructura del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

Análisis morfológico de los hidrogeles sintetizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica ha jugado un papel fundamental en la caracterización química y estructural de los materiales a escala microscópica, toda vez que permite explicar el comportamiento de alguna de sus propiedades. El microscopio electrónico de barrido permite obtener información

morfológica topográfica de la muestra en análisis, la imagen observable en esta clase de microscopio se forma a partir de dos tipos de fenómenos que ocurren en la interacción del haz de electrones con la muestra. El primer tipo de fenómeno se refiere a electrones secundarios cuya energía está por debajo de los 50 eV, estos electrones son originados por la muestra, producida por la colisión de electrones incidentes con los electrones del átomo y el segundo tipo de fenómeno es producto de una colisión inelástica. La imagen observable en el MEB también se forma a partir de los electrones retrodispersados, que son aquellos que se desvían del haz hacia atrás, debido, a la dispersión elástica por los átomos que conforman la muestra. El número de electrones retrodispersados aumenta conforme se incrementa el número atómico de los elementos que conforman la muestra, debido, a que crece el tamaño del núcleo del átomo y hay más probabilidad de choque, esta característica permite generar una imagen de diferentes contrastes que depende de la composición química (Chavez y cols., 2001).

Los materiales poliméricos, conocidos como hidrogeles, se caracterizan por presentar una morfología de tamaño de poro variada, que depende del grado de entrecruzamiento con que se sintetizan y el medio en que se encuentran.

Las figuras 13 y 15, muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido que ilustran la morfología de poros para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con 1% de agente entrecruzante. El análisis morfológico corroboró la estructura tridimensional porosa que presentan los hidrogeles, esta estructura (con aspecto de esponja) tiene poros regulares. En el hidrogel de poli(acrilamida) los poros se encuentran interconectados entre sí, en la superficie y hacia la parte interna del material.

En el hidrogel de poli(acrilamida) se observó, la existencia de áreas con destacadas diferencias en sus diámetros de poro, figuras 14(a) y 14(b). Se podría caracterizar este hidrogel con dos poblaciones de poros cuyo tamaño

promedio es de $0,35\pm 0,22 \mu\text{m}$ para la figura (figura 14(a)) y otra de $0,99\pm 0,55 \mu\text{m}$ (figura 14(b)).

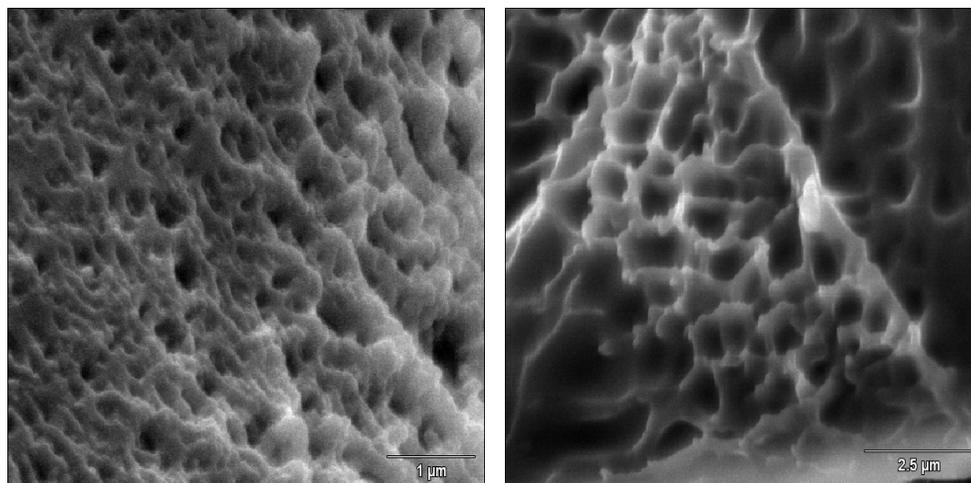


Figura 13. Micrografías (zona I y II) del hidrogel de poli(acrilamida) 100/0, respectivamente con 1% de agente entrecruzante.

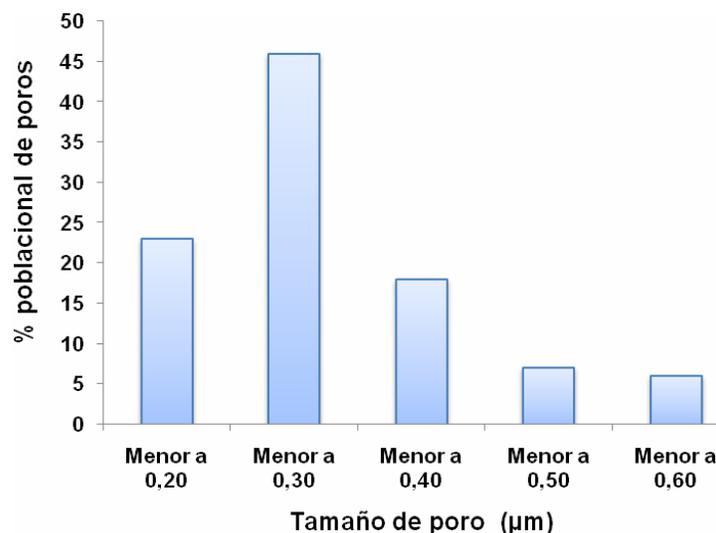


Figura 14(a). Histograma del tamaño de poros (zona I) para el hidrogel de poli(acrilamida) 100/0 con 1 % de agente entrecruzante.

Por otro lado, el tamaño promedio de los poros en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) 80/20 (figura 16), son considerablemente, mayores a los del hidrogel de poli(acrilamida). De acuerdo a los datos obtenidos de las micrografías, el promedio está en el orden de los $58\pm 39 \mu\text{m}$

respectivamente. Estos resultados muestran que el incremento en el tamaño de poro para los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se incrementó con el contenido de alimentación de ácido itacónico. Permitiendo así, establecer una correlación entre la morfología y la capacidad de absorción de estos materiales. Las variables en la síntesis de hidrogeles con tales características pueden ser usadas para modular la tasa de absorción/liberación de cualquier soluto en aplicaciones diversas.

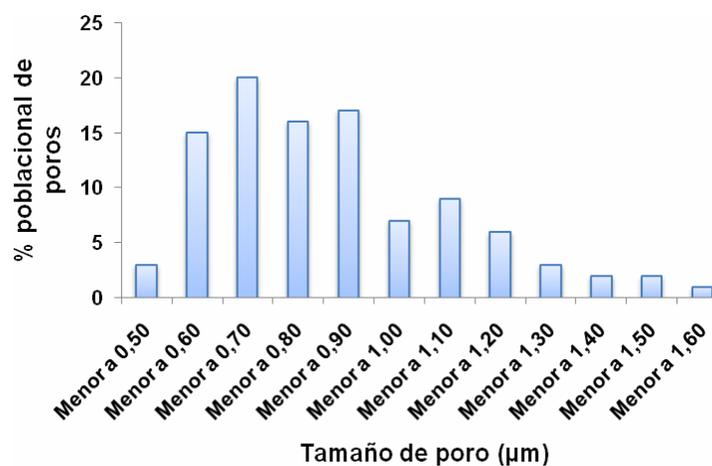


Figura 14(b). Histograma del tamaño de poros (zona II) para el hidrogel de poli(acrilamida) 100/0 con 1% de agente entrecruzante.

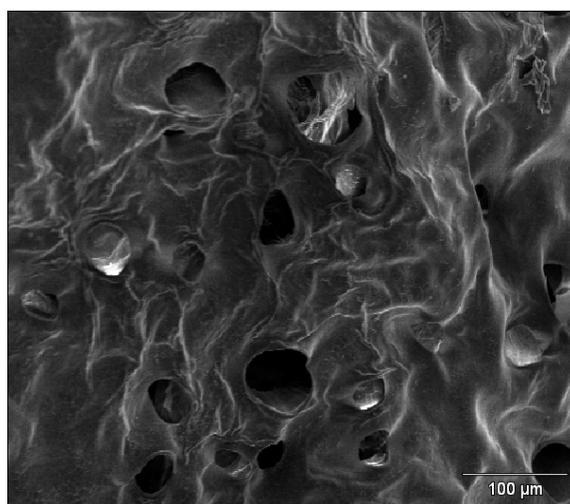


Figura 15. Micrografía del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) 80/20 con un 1% de agente entrecruzante.

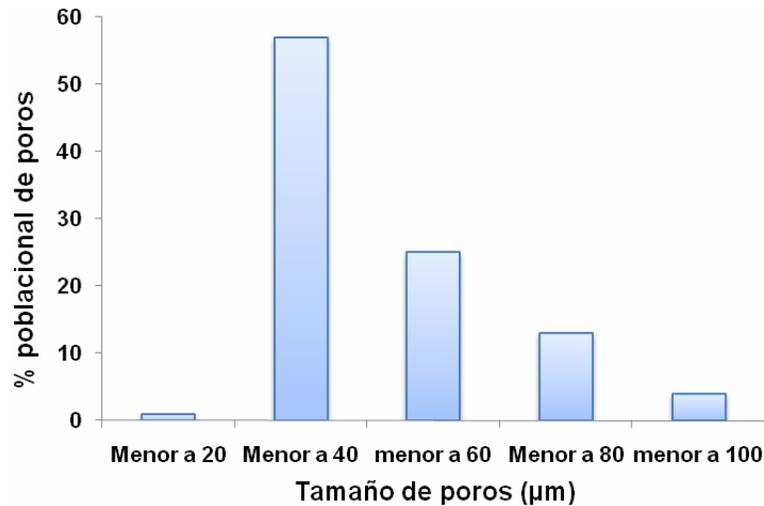


Figura 16. Histogramas del tamaño de poro del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) 80/20 con 1% de agente entrecruzante.

Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados

Las teorías que describen el equilibrio de hinchamiento en sistemas gel/disolvente han existidos desde hace muchos años. Esto es debido, a que existe una relación fundamental entre el hinchamiento de un gel polimérico en un líquido, como el agua, la naturaleza del gel y el líquido mismo. Las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles neutros pueden ser explicados como el balance de dos efectos: el ósmotico, debido a las interacciones polimero/disolvente y las contribuciones elásticas de las cadenas poliméricas. Por el contrario, si las cadenas poliméricas que componen la red contienen grupos ionizables, las fuerzas que influyen en el hinchamiento podrían incrementarse grandemente, debido a la localización de estos grupos ionicos dentro del hidrogel (Saez y cols., 2003).

En este contexto, la presión ósmotica de hinchamiento de un gel está dada como la suma de las presiones osmóticas de hinchamiento de la mezcla polímero/disolvente, a la deformación de las cadenas de la red hacia una estructura más elongada y a la contribución, debido, a la presencia de los iones libres y enlazados (por ejemplo, la mezcla ion/disolvente y efectos electrostáticos) entre el hidrogel y la solución

externa, generalmente se le llama contribución del potencial de Donnan.

Hinchamiento en agua

Durante el hinchamiento el líquido se mueve dentro y fuera del hidrogel hasta que la presión de hinchamiento se anule, es decir, hasta que se produce un balance entre estas fuerzas que provocan la expansión y contracción del gel.

En la figura 17, se muestra la variación del grado de hinchamiento H en función del tiempo para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20). En la gráfica, se observa que el aumento en el contenido de ácido itacónico (de 0 a 20%) elevó el grado de hinchamiento del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) hasta 10465%, en contraste, con el 1106% para el hidrogel de poli(acrilamida).

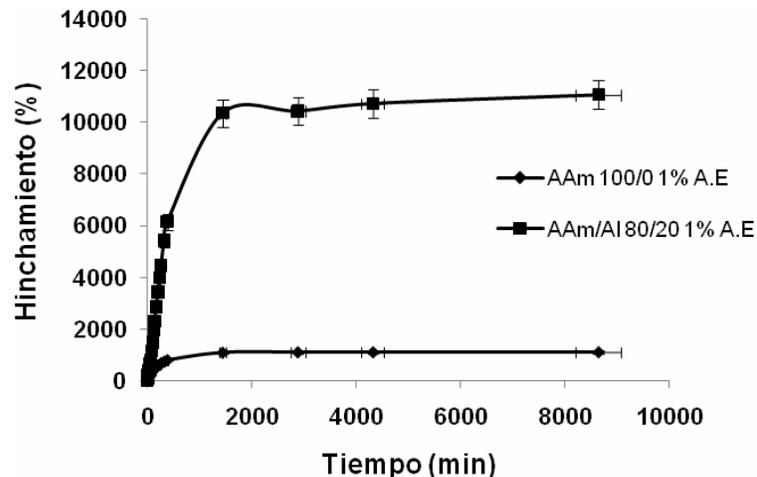


Figura 17. Isotermas de absorción obtenidas en agua de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con 1 % de agente entrecruzante.

Este alto grado de hinchamiento se alcanza debido a que una masa seca del xerogel, de 0,1001 g, llegó a alcanzar 11,0676 g en el copolímero, mucho menos que en el hidrogel de poli(acrilamida) que solo alcanzó 1,2129 g (Figura 18). Este comportamiento observado es consecuencia del gran número de

grupos carboxílicos (-COOH) ionizables en el copolímero (acrilamida-co-ácido itacónico), los cuales además de los puentes de hidrógeno con el agua (Figura 19), generan fuerzas repulsivas entre las cadenas que componen el hidrogel, al entrar en contacto con el agua. Estas repulsiones electrostáticas disminuyen la presión hidrostática de la red y adicionalmente, la presión ósmótica dentro de la red es alta, lo que resulta en un incremento del hinchamiento para los hidrogeles.

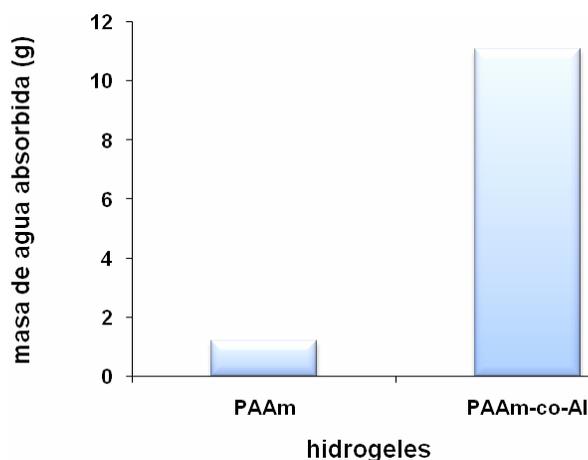


Figura 18. Masa de agua (máxima) absorbida en el equilibrio para los hidrogeles sintetizados.

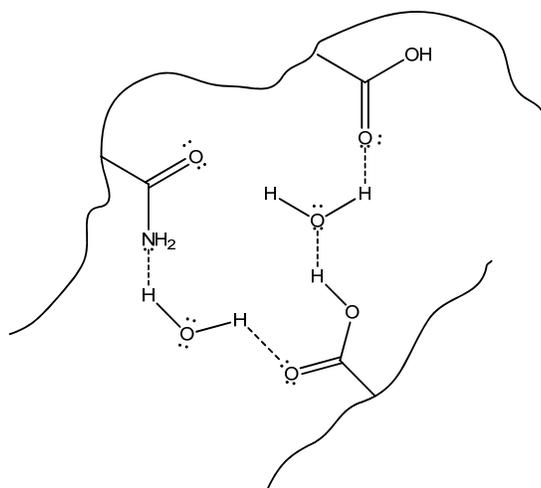


Figura 19. Esquema de las posibles interacciones puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas del hidrogel de poli(acrilamida -co-ácido itacónico).

De igual manera en la figura 20, en un zoom de los primeros 60 ó 120 min se observa, que la rapidez de hinchamiento del xerogel se favoreció con la presencia del contenido de ácido itacónico (AI) en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), respecto al hidrogel de poli(acrilamida). Este hidrogel se hidrató 1600 veces su tamaño inicial en los primeros 100 min, en contraste, con el hidrogel de poli(acrilamida) que se hidrató cerca de 400 veces su tamaño inicial, en el mismo periodo de tiempo. Este comportamiento se atribuye a la expansión de la red al ionizarse los grupos ácidos presentes en el copolimero (AAm-co-AI).

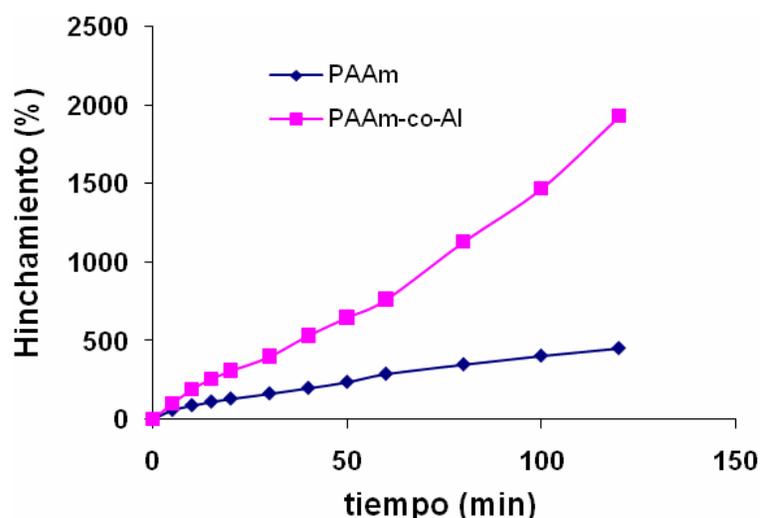


Figura 20. Rapidez de hinchamiento en los primeros 120 min para los hidrogeles sintetizados.

En la Tabla 6, se presentan las constantes de hinchamiento (k) y el hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) de los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico). De los resultados obtenidos mediante el empleo de la ecuación matemática de la recta:

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{km_{\infty}^2} + \frac{1}{m_{\infty}} t \quad (\text{Ecuac. 3})$$

Se puede apreciar que los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) que estuvieron en contacto con el agua arrojaron valores

mayores de k, indicando que su hinchamiento se produce con mayor rapidez, debido, al aumento del carácter hidrófilo del hidrogel. También el m_{∞} calculado aumentó, lo cual concuerda con los resultados de la Figura 17.

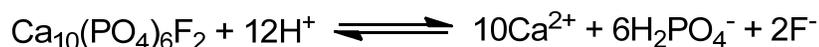
Tabla 6. Constante de rapidez (k) y de hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sumergidos en agua.

Hidrogeles	$k \times 10^{-3}$ (min. ⁻¹)	m_{∞}
AAm 100/0	0,9	91,8
AAm/Al 80/20	3,5	99,1

AAm: Acrilamida ; AAm/Al: Acrilamida/acido itacónico

Hinchamiento en solución de calcio

Debido, a que en este trabajo de investigación las interacciones de los hidrogeles con los iones de Ca^{2+} son de vital importancia, para que se cumpla la hipótesis anteriormente planteada en la introducción, en cuanto, a la captación de calcio y desplazar así, el equilibrio de las siguientes ecuaciones.



La capacidad de hinchamientos de algunos hidrogeles se ve afectada significativamente, por la presencia de iones en el medio de hinchamiento. Así que, una forma de medir el grado de interacción hidrogel-solución Ca^{2+} es caracterizando su hinchamiento. En las Figuras 21 y 22, se observan las isothermas de absorción para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en agua y en solución de nitrato de calcio, respectivamente. El porcentaje de hinchamiento para el hidrogel de poli(acrilamida) (Figura 21), experimentó un aumento del 54%, comparado con los valores obtenidos en agua desionizada. Esta variación en el hinchamiento sugiere, tal vez, la existencia de repulsiones, de carácter dispersivo, dentro de la red por efecto de

las interacciones con el Ca^{2+} . Por otra parte, el porcentaje de hinchamiento para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (Figura 22), disminuyó significativamente (25%), con respecto a los valores obtenidos con agua desionizada. Este fenómeno observado en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) es atribuible a la habilidad que tiene el calcio para interactuar (formar enlaces), con los grupos carboxilatos en el hidrogel, inhibiendo con esto el hinchamiento que tendría en ausencia de estos iones.

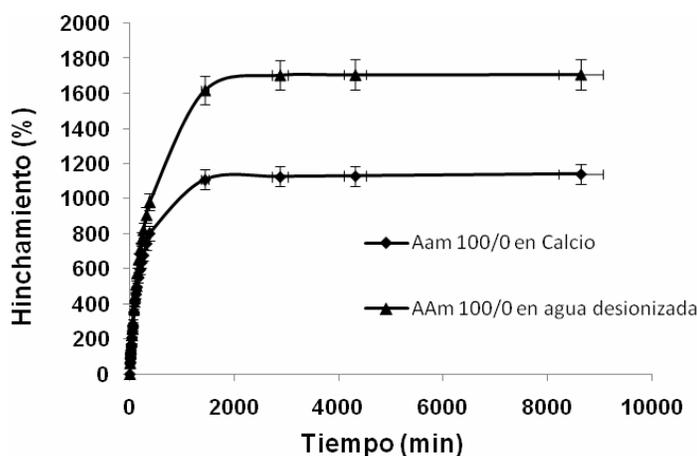


Figura 21. Isotermas de absorción obtenidas en agua y solución de nitrato de calcio para el hidrogel de poli(acrilamida) con 1% de agente entrecruzante.

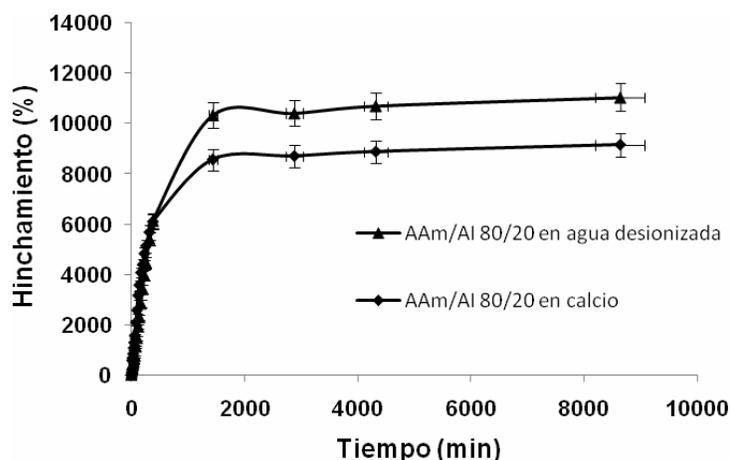


Figura 22. isotermas de absorción obtenidas en agua y solución de nitrato de calcio para los hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con 1% de agente entrecruzante.

En un trabajo similar (García, 2008), se reportó este mismo comportamiento en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), pero sumergidos en una solución de sulfato de calcio. El autor explicó que los grupos hidrofílicos responsable del proceso de hinchamiento, al interactuar con el agua mediante enlaces puentes de hidrógeno, prefieren interactuar con los iones calcio de la solución. De igual manera, Katime y Rodríguez (2001), trabajando con un hidrogel de poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico) pero, con una solución de sulfato de cobre (CuSO_4), reportaron que existe una competencia entre el hinchamiento, caracterizado por la difusión de agua hacia la red y el deshinchamiento, caracterizado por el enlazamiento del cobre a los grupos carboxílicos, lo cual disminuye la presión iónica de hinchamiento dentro del hidrogel. Los autores también reportaron que a bajas concentraciones de iones cobre el deshinchamiento es despreciable, mientras que a concentraciones significativas de cobre la aparición de enlazamientos entre los iones cobre y los grupos carboxilatos son más probables.

Hinchamiento en solución fertilizante

En la Figura 23, se observa la isotermas de absorción del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en una solución de fertilizante comercial compuesto de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK). El porcentaje de hinchamiento de este tipo de hidrogel en una solución de esta naturaleza disminuyó, aún más, de la que se registró en la solución de nitrato de calcio. La notable variación en este parámetro se debe a la presencia de muchas especies catiónicas multivalentes en la solución, la cual produce un gran número de “entrecruzamientos iónicos” que causan una significativa disminución de la capacidad de hinchamiento del hidrogel.

A partir de las curvas obtenidas en nitrato de calcio y en el fertilizante a base de (NPK) se obtuvieron los valores de k y m_∞ (Tabla 6). En la Tabla 6 se puede apreciar la poca variación de la constante de rapidez de hinchamiento k para los hidrogeles de poli(acrilamida) al estar expuesto a otros medios de

hinchamiento distintos al medio acuoso. A diferencia de lo que ocurre con el copolimero de AAm-co-AI donde la reducción de k se incrementó con el número de especies iónicas, evidenciando la interacción entre las especies catiónicas presentes en el medio de hinchamiento (Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , etc) y los grupos carboxílicos del ácido itacónico de las cadenas poliméricas del hidrogel, lo que hace disminuir k y su hinchamiento.

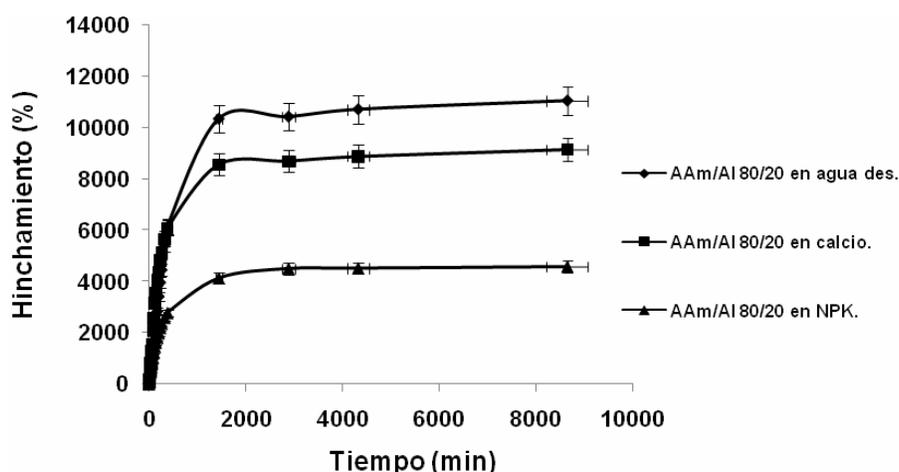


Figura 23. Isotermas de absorción obtenidas de agua desionizada, solución de nitrato de calcio y fertilizante NPK para los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C y 1% de agente entrecruzante.

Tabla 7. Constante de rapidez de hinchamiento (k) y el hinchamiento en el equilibrio (m_∞) para los hidrogeles sintetizados.

Hidrogel	(solución Ca^{2+})		(fertilizante NPK)	
	$k \times 10^{-3}$	m_∞	$k \times 10^{-3}$	m_∞
AAm (100/0)	0,7	94,3	0,9	92,6
AAm/AI (80/20)	2,2	99,1	1,7	98,0

AAm: Acrilamida ; AAm/AI: Acrilamida/acido itacónico.

Rapidez de secado en los hidrogeles hidratados o cargados con fertilizante NPK

La liberación de agua y fertilizantes a base de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK) desde los hidrogeles, se monitoreo en función del tiempo, el cambio de masa desde su máximo grado de hinchamiento hasta su total

secado, a intervalos de tiempo definido.

En la figura 24, se muestra el contenido de agua inicial en los hidrogeles hinchados, se puede observar, en la Figura, que el hidrogel de poli(acrilamida) redujo su volumen, más rápidamente, que el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico). Además el contenido inicial de agua para el hidrogel de poli(acrilamida) fue de 1,2256 g, el cual se redujo solo en los primeros 100 min en un 45%, mientras que el contenido inicial de agua para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) fue de 11,1552 g y se redujo solo en un 15% en el mismo intervalo de tiempo. Como se explicó anteriormente, ambos hidrogeles tenían una masa inicial seca, aproximada, de 0,1 g que al hidratarse hasta su equilibrio llega a esas masas finales AAm 100/0 (1,2256 g) y AAm/AI 80/20 (11,1552 g). En los hidrogeles con grupos amidas, como los que están presentes en el hidrogel de poli(acrilamida), la propiedad de retención de agua es muy pobre, por lo que un aumento del contenido de ácido itacónico en el copolímero, generó más sitios activos, que potenció, predominantemente, un mayor número de interacciones con el agua, a través de la formación de enlaces tipo puentes de hidrógeno, por lo que este tipo de interacción tiene una influencia directa sobre la retención y liberación de agua en el hidrogel (Katime y cols., 2004).

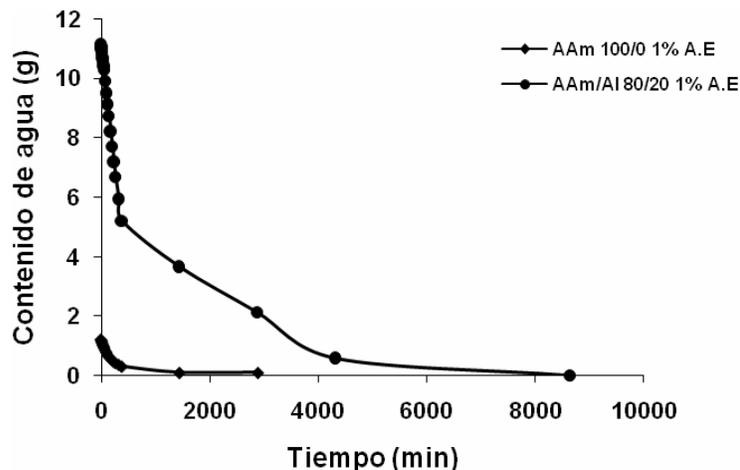


Figura 24. Isotermas de liberación de agua para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C.

De igual manera en la figura 25, se muestra el contenido inicial de solución de fertilizante NPK absorbida por los hidrogeles, al igual que en el caso del agua, el copolímero (AAm/Al) obtuvo un mejor desempeño, 4,712 g que en los primeros 100 min mostró una reducción de 29% en masa de solución de fertilizante en comparación al 35% en masa que perdió el hidrogel de poli(acrilamida). Estos resultados reflejan la interacción electrostática entre las especies catiónicas, presentes en el fertilizante NPK y los grupos ácidos del copolímero, que favorecen la formación de enlaces entre ellos, limitando la difusión de líquido a través de las cadenas poliméricas.

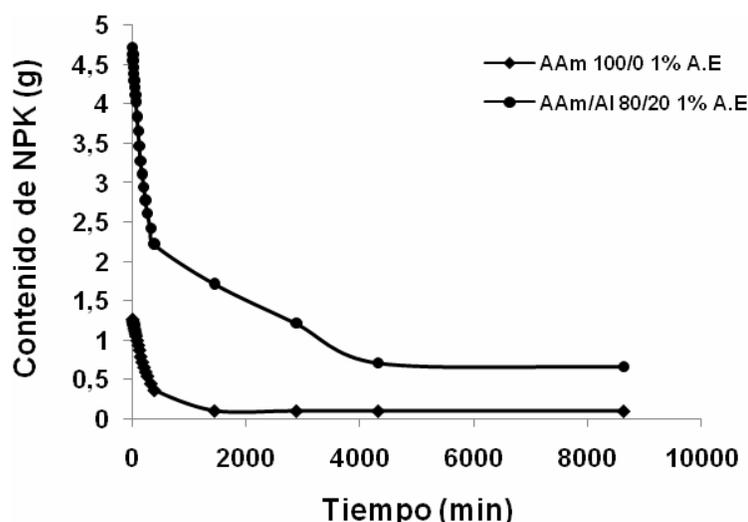


Figura 25. Isotermas de liberación de solución de fertilizante (NPK) para los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a 25°C.

Absorción de iones calcio por parte de los polímeros hidrogeles medida por ICP-OES

En la Tabla 7, se presentan las concentraciones medidas en soluciones de nitrato de calcio antes y después de estar en contacto con los hidrogeles. En soluciones con iones metálicos la red polimérica primero se hidrata, sin embargo, simultáneamente, en este proceso los iones metálicos difunden hacia el interior del hidrogel y son captados por los grupos ionizables fijados en las cadenas poliméricas (Figura 26).

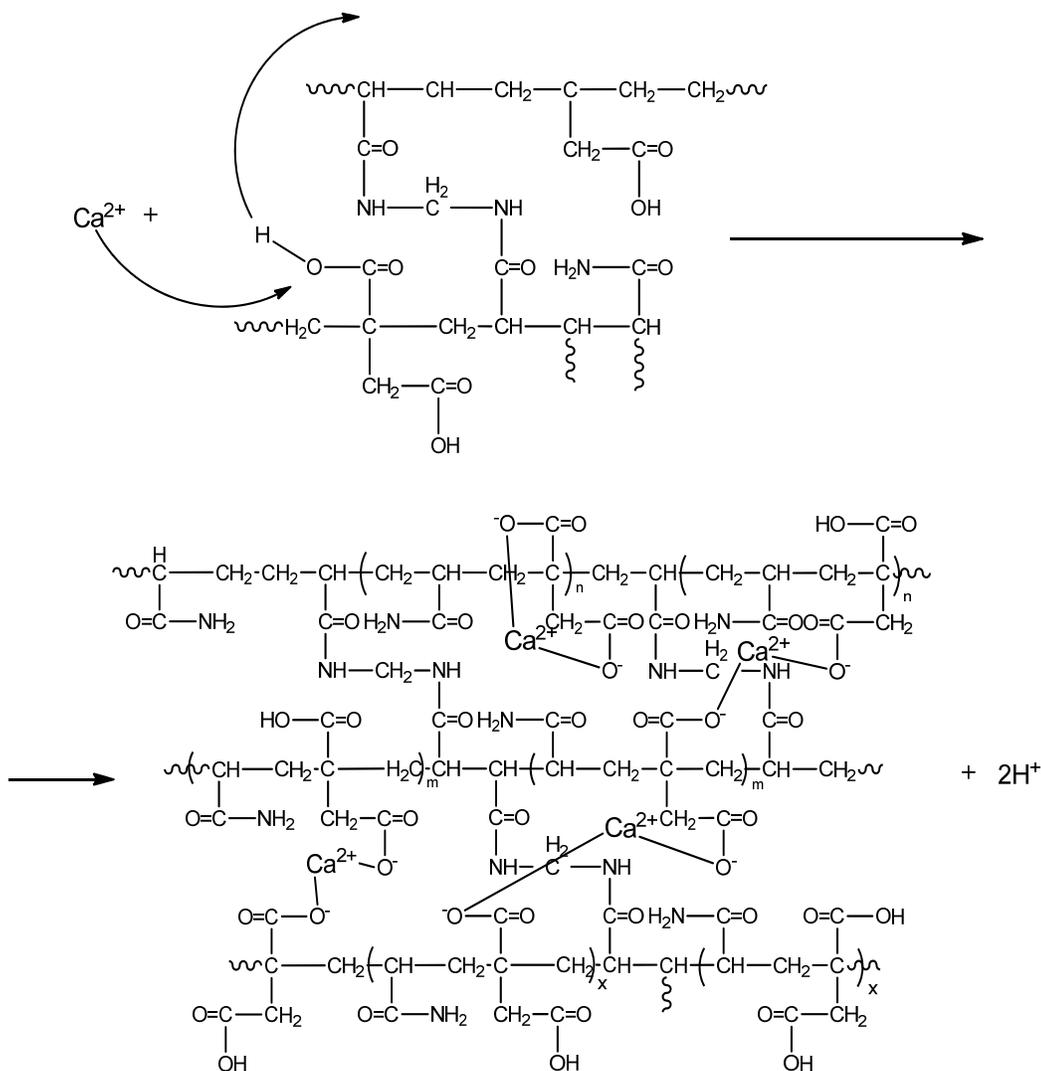


Figura 26. Estructura propuesta del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) interaccionando electrostáticamente con el ión calcio.

Tabla 8. Concentraciones medidas de soluciones de nitrato de calcio antes y después de estar en contacto con los hidrogeles sintetizados mediante ICP-OES.

Hidrogel	Conc. Inicial (mg l^{-1})	Conc. Final (mg l^{-1})	$\Delta\text{Conc.}$ (mg l^{-1})
AAm 100/0	20,07	19,83	0,29
AAm/Al 80/20	20,07	4,03	17,0

A pesar de ello se puede ver reflejado en las Tablas 8 (de manera indirecta) y 9 la alta capacidad que tienen los hidrogeles de poli(acrilamida-

co-ácido itacónico) para captar el ion calcio de la solución. Este proceso de absorción puede ser explicado en términos de la formación de complejos de iones metálicos con los grupos ácidos del hidrogel, los cuales al estar ionizados interactúan electrostáticamente con los iones calcio que difunden a través de la estructura porosa. La formación de complejos es promovida por el intercambio entre el ion calcio (Ca^{2+}) en la solución externa y el protón (H^+) de los grupos $-\text{COOH}$ del ácido itacónico en la cadena polimérica (Katime y cols. 2001). Hay que destacar que la baja absorción medida para los hidrogeles de poli(acrilamida) también, se debe a que en el interior del hidrogel se da una competencia entre la absorción de agua y la formación de los complejos con el metal, por lo tanto, dentro del hidrogel de poli(acrilamida) domina prácticamente, en gran medida, la absorción de agua sobre la absorción de iones calcio (Tabla 8).

Tabla 9. Concentraciones medidas de Ca^{2+} en solución de ácido nítrico 0,1 M eluidas de los hidrogeles que interaccionaron con la solución de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Hidrogel	Conc. Ca^{2+} (mg l^{-1})
AAm 100/0	0,61
AAm/Al 80/20	18,45

Como la captación de iones calcio implica la promoción de protones de los grupos ácidos dentro del hidrogel en la Tabla 10, se puede observar la variación de pH en la solución de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ al estar en contacto con cada uno de los hidrogeles sintetizados.

Tabla 10. pH inicial y final de la solución de nitrato de calcio que estuvo en contacto con los hidrogeles sintetizados.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	ΔpH
AAm 100/0	6,49	6,65	0,16
AAm/Al 80/20	6,49	4,83	-1,66

La disminución del pH inicial de la solución de nitrato de calcio, después de estar en contacto con los hidrogeles (Tabla 10), corrobora que se está promoviendo el intercambio del protón del ácido itacónico liberado desde la matriz del hidrogel hacia la solución externa, por el catión calcio de la solución de nitrato. En hidrogeles con grupos aniónicos como el ácido itacónico, tanto el proceso de hinchamiento como el de absorción se ven favorecidos por el pH (Katime, 2004). A valores de pH por encima del pK_{a1} del ácido itacónico (4,20) se ionizan los grupos ácidos dentro del hidrogel y se obtiene, como se observan en la Tabla 8, valores altos en la absorción de iones calcio por efecto del pH.

Evaluación de la interacción hidrogel-suelo ácido/roca fosfórica mediante espectroscopia infrarroja

La captación del calcio producto de la disociación lenta de la roca fosfórica por parte de los hidrogeles, tal como ya se planteó en las ecuaciones 2 y 3, podría aumentar el aporte de fósforo al suelo, ya que estos fertilizantes están basados en minerales de calcio fosfatados. No obstante, el aporte requerido por el suelo de nutrientes como fósforo y nitrógeno, empleando fertilizantes naturales como las fosforitas se hacen algo complicado, dada su naturaleza poco soluble. Los datos obtenidos por espectroscopia infrarroja para las muestras de hidrogeles empleados en el ensayo de incubación con el suelo ácido/roca fosfórica por espacio de 36 días, muestran desplazamientos en la intensidad de la banda característica del grupo carbonilo (C=O) (Tabla 11).

Esta variación, con respecto a los hidrogeles sin incubar o sin contacto con el suelo, en el modo vibracional del enlace carbonílico, indicó la presencia de interacciones o complejos formados por el hidrogel con los iones metálicos provenientes de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica. De acuerdo con la hipótesis que se investiga en este trabajo podrían ser con los iones calcio presentes en la roca fosfórica de la mezcla, a través de los grupos iónicos presentes en las cadenas poliméricas de cada hidrogel.

Tabla 11. Desplazamiento medido, para la banda de carbonilo (C=O) en los hidrogeles de poli(acrilamida) 100/0 y poli(acrilamida-co-ácido itaconico) 80/20 antes y después de ser incubados en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica

Condición	Hidrogel	Numero de onda (cm ⁻¹)
6,0 g R.F./Navay/Marigüitar	AAm/Al 80/20	1668
1,5 g R.F./Navay/Marigüitar	AAm 100/0	1666
1,5 g R.F./Riecito/Marigüitar	AAm/Al 80/20	1667
1,5 g R.F./Navay/San Agustín	AAm 100/0	1672
1,5 g R.F/Navay/San Agustín	AAm/Al 80/20	1664
patron	AAm 100/0	1658
patrón	AAm/Al 80/20	1665

Los desplazamientos y variaciones en el ancho de la banda de carbonilo, en los hidrogeles empleados (Figura 27), en el ensayo, se puedan deber a interacciones con otros metales presentes como sodio, magnesio, hierro, entre otros, detectados también en la matriz del suelo, que pueden, al igual que el calcio procedente de la roca fosfórica, formar enlazamientos con los grupo ionizables en el hidrogel.

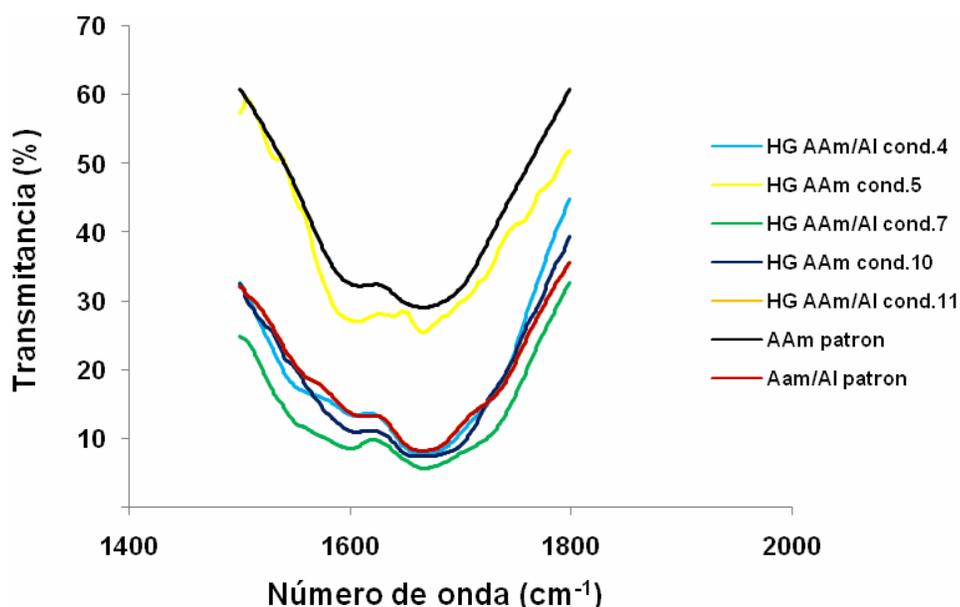


Figura 27. Detalle de la banda de carbonilo para los hidrogeles sintetizados antes y después de ser incubados en la mezcla suelo ácido-roca fosfórica.

Análisis de los hidrogeles que estuvieron en contacto con la mezcla suelo ácido/roca fosfórica mediante la técnica analítica de energía de dispersión de rayos X (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB)

Los resultados obtenidos mediante microanálisis químico por energía de dispersión de rayos X (EDX), empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB) para los hidrogeles que fueron incubados en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Microanálisis por EDX a los hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) incubados por 36 días en la mezcla roca fosfórica/suelo (R.F./suelo:6,0 g/300 g).

Elementos	(%masa)	
	HG AAm 100/0	HG AAm/AI 80/20
Aluminio	11,22	1,69
Magnesio	0,20	2,46
Sodio	10,59	11,63
Calcio	0,77	4,77
Hierro	3,75	1,27
Cinc	16,69	21,26
Otros	56,78	56,92
	100,00%	100,00%

Los resultados presentados en la tabla es un promedio de tres repeticiones.
El resto de los elementos no forman parte esencial en este análisis

Los resultados indican la presencia efectiva de calcio, así como, de otros iones atrapados en la estructura de cada hidrogel después del ensayo. La importante acumulación de calcio en los copolimero hidrofílicos elaborados con ácido itacónico (20%), en contraste con los hidrogeles de poli(acrilamida), evidencian la alta fracción de calcio que logró ser disuelta en el suelo, procedente de la roca fosfórica. Este proceso fue favorecido por el hinchamiento del hidrogel en el seno de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica, evidenciándose que los iones de calcio fueron captados e incorporados a la

estructura del hidrogel a través de las interacciones entre él y los grupos hidrofílicos ($-\text{COOH}$) que componen el copolímero. Vale destacar la alta interacción encontrada también en los hidrogeles de poli(acrilamida) por el Al y el Fe. Los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) también evidenciaron esta afinidad, aunque, en menor proporción. Estos resultados corroboran las tendencias encontradas en los espectros IR de los hidrogeles incubados, donde los mayores desplazamientos de la banda de carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) se presentaron en los hidrogeles de poli(acrilamida) (Tabla 11). En la Tabla 13, se presentan los resultados medidos en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (AAm/Al 80/20) incubados a diferentes contenidos de roca fosfórica en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica. El incremento en la cantidad de la roca fosfórica (R.F.) aumentó significativamente la absorción del calcio. Esto supone que la proporción de fosforita usada en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica (6,0 g), saturó los grupos hidrófilos presentes en el copolímero. Es de hacer notar que el incremento de la proporción de R.F. pareciera más bien haber favorecido la formación de complejos del Ca^{2+} o del H_2PO_4^- con los iones de Al o Fe por las bajas concentraciones captadas en estas condiciones por los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

Por otra parte, se evaluó la absorción de calcio en los hidrogeles AAm/Al 80/20, empleando dos tipos de suelos con pH bien diferenciados. La comparación arrojó que hubieron diferencias, marcadas, en la absorción de calcio, en el suelo procedente de la localidad de Sucre (Marigüitar), con un pH de 5,50, con respecto al del estado Monagas (San Agustín), con un pH de 4,20 (Tabla 14).

Esto se debe a que las unidades de ácido itacónico en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) tienden a aumentar su ionización a medida que se incrementa el pH, atrayendo los cationes calcio disueltos en el suelo hacia el interior del hidrogel, en sitios activos dejados por los protones ácidos protonados. Otro aspecto resaltante es que la absorción de calcio en el suelo de San Agustín se favoreció, aún más que en otras

condiciones, debido a que la solubilidad de la roca fosfórica aumenta con la acidez del suelo.

Tabla 13. Elementos detectados en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) incubados a diferentes proporciones de roca fosfórica en un mismo suelo ácido.

Elementos	(% masa)	
	RF Navay/suelo: 1,5 g/300 g	RF Navay/suelo: 6,0 g/300 g
Aluminio	16,27	1,69
Magnesio	0,27	2,46
Sodio	4,69	11,63
Calcio	1,21	4,77
Hierro	4,83	1,27
Cinc	8,97	21,26
Otros	63,76	56,92
	100,00%	100,00%

Suelo de referencia: Marigüitar Edo. Sucre.

Tabla 14. Elementos detectados en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) incubados en dos tipos de suelos ácidos.

Elementos	(%masa)	
	Suelo Marigüitar (Sucre) pH: 5,50	Suelo San Agustín (Monagas) pH: 4,20
Aluminio	10,09	8,40
Magnesio	0,17	0,55
Sodio	0,09	1,71
Calcio	5,45	2,49
Hierro	7,32	4,62
Cinc	0,21	14,26
Otros	76,67	67,97
	100,00%	100,00%

Por otro lado el alto contenido de aluminio, cinc y hierro presentes en ambos hidrogeles se debe a que a pH inferiores a 6 estos elementos se encuentran más solubilizados en el suelo por lo que sean fácilmente, absorbidos por los hidrogeles en este rango de pH.

La baja absorción de fósforo en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (Tabla 15), nos indica, que tal vez, hubo poca solubilidad de la roca fosfórica de Navay, esto sugiere, probablemente de igual manera, que hubo poca fijación de fósforo disponible en los suelos de Marigüitar y San Agustín.

Este comportamiento se debió a que la disponibilidad del fósforo soluble, procedente de la roca fosfórica de Navay, disminuyó por la presencia, en los suelos, de aluminio y hierro, altamente solubilizados, lo que provoco tal vez, la precipitación del fósforo como fosfatos insolubles de hierro y aluminio.

Tabla 15. Contenido de fósforo en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20) tomado a partir de los suelos empleados en la experiencia, por efecto de la disolución de la roca fosfórica de Navay.

Suelo	Fósforo (% masa)
Marigüitar (Sucre)	0,19
San Agustín (Monagas)	0,09

Estudio de crecimiento, materia verde y materia seca en plántulas de tomate empleando hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en dos tipos de suelos ácidos

Numerosas investigaciones en la actualidad están enfocadas en aplicar hidrogeles en suelos áridos para adicionarles capacidad para retener agua (katime y cols., 2004). El uso de polímeros hidrofílicos abre la oportunidad de remediar deficiencias y daños potenciales en suelos de uso agrícolas. Se están llevando a cabo experiencias para medir el efecto que ejercen los hidrogeles en la absorción de agua y nutrientes por parte del suelo, así como, en el crecimiento de plántulas en el laboratorio.

En la Tabla 16 y en la Figura 28, se presentan las alturas

correspondientes a las plántulas que germinaron durante el ensayo. En los primeros 7 días se observó germinación en las condiciones A, B, D y E, siendo mayor la altura en las condiciones D (HG AAm 100%/R.F. Navay) y E (HG AAm/AI 80/20/R.F. Riecito), respectivamente. Sin embargo, se pudo observar que a partir de los 21 días las semillas de las condiciones B₅ (HG AAm/AI 80/20/ fertilizante), D₁₂ (HG AAm 100%/RF Navay) y E₁₅ (HG AAm/AI 80/20/RF Riecito) mostraron más desarrollo, indicando que los hidrogeles junto con la roca fosfórica o mediante la absorción de fertilizante a base de fósforo (NPK) favorecieron, efectivamente, el crecimiento de las plántulas.

Tabla 16. Alturas promedio (cm) de las plántulas de tomate durante el proceso de germinación.

Días	Condiciones								
	A ₃	B ₅	D ₁₀	D ₁₁	D ₁₂	E ₁₅	F ₁₆	G ₁₉	H ₂₄
7	2,5	3,0	4,5	3,5	4,0	4,5	-	-	-
14	5,8	6,5	7,2	7,0	7,5	7,0	2,5	0,9	2,9
21	12,4	15,6	12,6	11,8	14,2	14,8	4,9	1,9	5,8
30	16,0	20,0	17,2	16,0	18,0	19,0	5,2	2,6	7,2

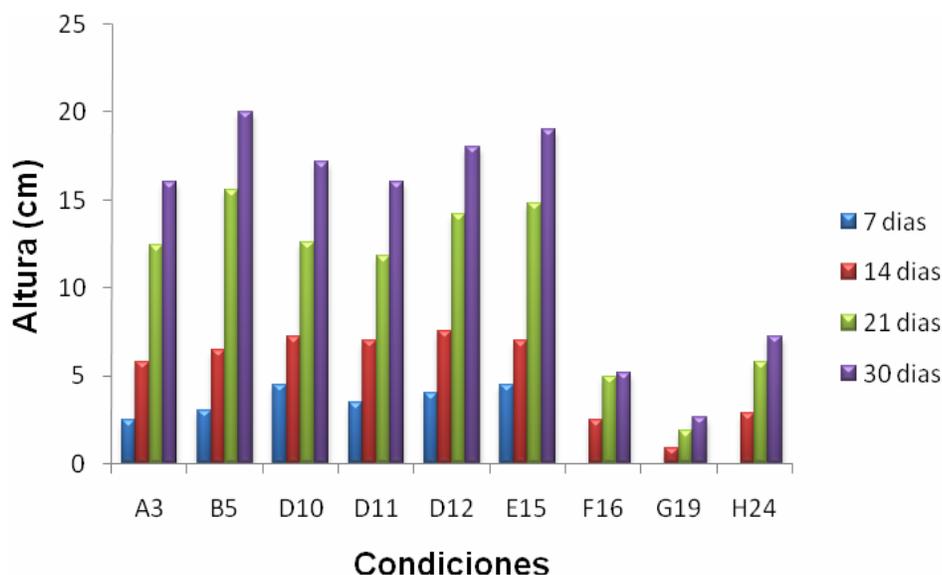


Figura 28. Crecimientos promedios semanales (cm) de las plántulas de tomate.

Condiciones:

- 1: A₃: AAm 100/0, suelo Marigüitar (Sucre) fertilizado (NPK)
- 2: B₅: AAm/AI 80/20, suelo Marigüitar fertilizado (NPK)
- 3: D₁₀: AAm 100/0, suelo de Marigüitar, R.F. Navay
- 4: D₁₁: AAm 100/0, suelo de Marigüitar, R.F. Navay
- 5: D₁₂: AAm 100/0, suelo de Marigüitar, R.F. Navay
- 6: E₁₅: AAm/AI 80/20, suelo de Marigüitar, R.F. Riecito
- 7: F₁₆: AAm 100/0, suelo de San Agustín (Monagas), R.F. Navay
- 8: G₁₉: AAm/AI 80/20, suelo de San Agustín, R.F. Navay
- 9: H₂₄: Suelo de Marigüitar (control)

De acuerdo a la tabla la reproducibilidad de las medidas se puede apreciar en los resultados de las 3 condiciones D (D₁₀, D₁₁ y D₁₂). Otro aspecto que hay que destacar de los resultados del gráfico es que el mayor crecimiento se obtuvo en las condiciones B₅ y E₁₅. En B₅ el hidrogel fue regado con una solución de fertilizante comercial (NPK), después que germino la semilla de tomate. Estos resultados indican que la plántula aprovechó la alta capacidad que tiene el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) para aumentar su volumen de retención de agua y mantener irrigada las raíces, así como, la captación y retención de macronutrientes, procedentes de la solución de fertilizante; mediante la interacción electrostática entre estos y los grupos ácidos que componen al hidrogel, lo cual potenció el crecimiento final de la plántula (Figura 36).

Por su parte cuando en la condición E₁₅ se añade la roca fosfórica de Riecito, también se logra que los grupos ácidos del hidrogel favorezcan la absorción del fósforo por parte de la planta en el crecimiento. Este resultado contrasta con la condición G₁₉, donde el mismo hidrogel de AAm/AI 80/20 no pudo ayudar en el crecimiento de la plántula como se puede observar en la misma Figura 28. Las condiciones con el suelo de San Agustín tuvieron el menor crecimiento de las plántulas.

En la Figura 29 se presenta el crecimiento promedio semanal de las plántulas de tomate en función de los dos tipos de suelos empleados a diferentes tiempos de ensayo. Se puede apreciar que en el suelo de

Marigüitar (Sucre), con características franco-arcillosa, el crecimiento de la plántula se vió potenciada por las buenas condiciones fisicoquímicas que presentan estos suelos, las cuales son aprovechadas por el hidrogel de AAm 100/0 usado para esta condición (D₁₂). Por el contrario, en el suelo de San Agustín (Monagas), con características arcillosa, el crecimiento de la plantula fue muy pobre, debido a la poca porosidad que presentan estos suelos, lo que trae como consecuencia que tengan pocas posibilidades de aireación y sean compactos cuando están irrigados. Esto hace que a pesar de la presencia del hidrogel de poli(acrilamida), estos suelos aíslan el desarrollo radicular de las plántulas y hacen que no pueda aprovechar completamente el reservorio de agua que representa el hidrogel.

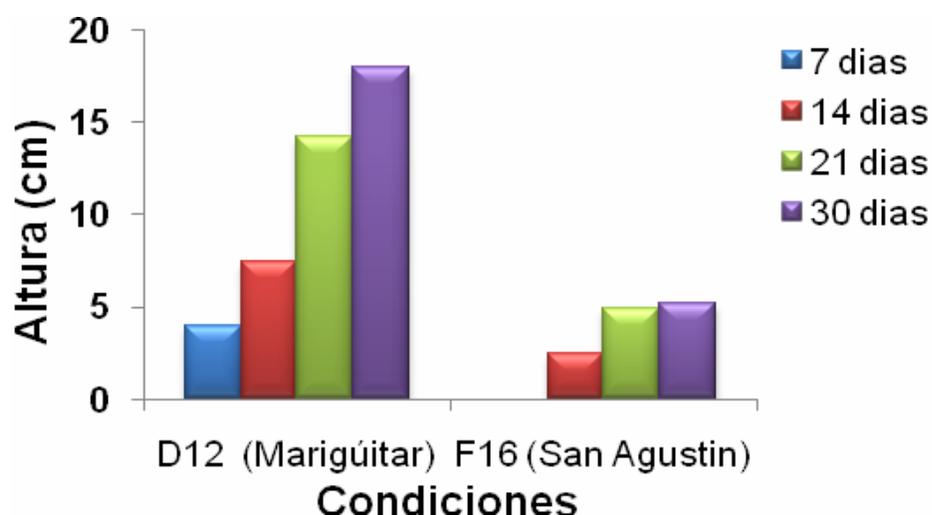


Figura 29. Crecimiento promedio semanal (cm) de las plántulas de tomate en dos tipos de suelos, ambos con hidrogel de poli(acrilamida) y R.F. Navay.

En la figura 30, se observa el crecimiento promedio semanal de las plántulas por efecto de la presencia o no de hidrogeles en un mismo tipo de suelo. Se puede observar que en la condición en la que hay presencia de hidrogel (D₁₂), se potenció el crecimiento de las plántulas de tomate (Figura 37), corroborando la capacidad efectiva que presentó el hidrogel para retener del agua de riego.



Figura 30. Crecimiento promedio semanal (cm) de las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel, al estar en contacto con la mezcla suelo marigüitar/R.F. Navay

La materia verde y la materia seca de las plántulas indican en peso el crecimiento que logró obtener la misma, y se refiere al peso de tallo, hojas y raíz (materia verde) y al peso de tallo-hojas y raíz por separados (materia seca). Las diferencias en los resultados obtenidos en materia verde de las plántulas de tomate germinadas, con la aplicación de hidrogeles fueron significativas.

Se puede observar en la figura 31, que las plántulas que germinaron y crecieron en el suelo de Marigüitar obtuvieron mayores pesos en cuanto a materia verde, debido a las buenas condiciones de pH y granulometría que presentan estos suelos, las cuales fueron aprovechadas por los hidrogeles para aumentar el aireamiento necesario para que las plántulas se desarrollaran. Esto unido a la capacidad de los hidrogeles para la retención del agua de riego que favorece la disolución de la roca fosfórica. Por otro lado, se obtuvieron buenos resultados con las plántulas (condición B₅) que fueron tratadas con una solución del fertilizante comercial (NPK) (Figura 32), esto debido a la alta disponibilidad de nutrientes como fósforo, potasio, entre otros, disueltos en el suelo o absorbidos por los hidrogeles para su posterior liberación al suelo. Con la roca fosfórica, como la de Riecito, no

ocurre esto, la lenta solubilidad de la roca fosfórica limita la disponibilidad de fósforo en el tiempo para las plantas, es por ello que se emplean hidrogeles para acelerar la disolución de fósforo disponible a través de la interacción del calcio procedente en la roca.

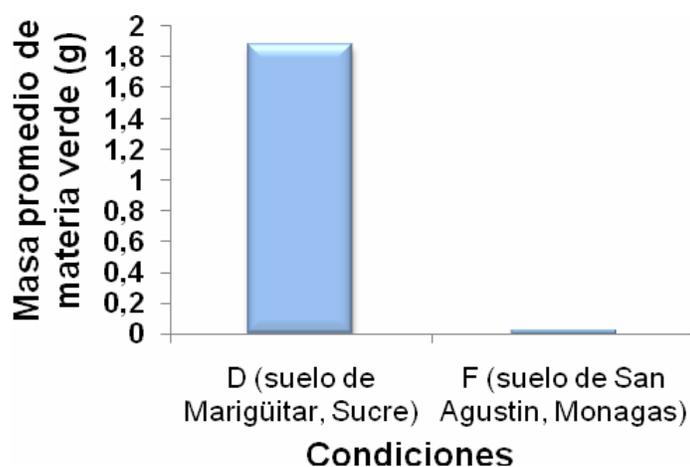


Figura 31. Contenido de materia verde para las plántulas de tomate que crecieron en los dos tipos de suelos empleados para la germinación, R.F. Navay y empleando hidrogeles de poli(acrilamida).

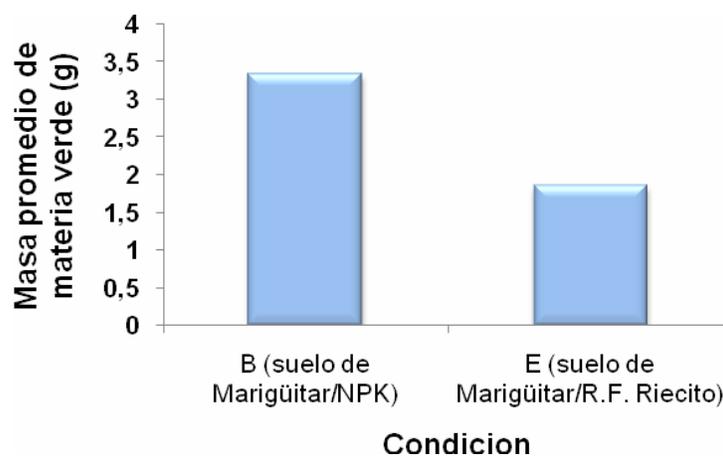


Figura 32. Contenido de materia verde para las plántulas de tomate que estuvieron en contacto con el suelo de marigüitar fertilizado con NPK o mezclado con R.F. Riecito, empleando el copolimero (AAM/Al).

Los resultados obtenidos en materia verde, comparando el efecto de aplicar o no los hidrogeles (Figura 33) permitirán corroborar que las plántulas que estuvieron en contacto con el suelo que albergó al hidrogel, se les

proporcionó, no solo más agua, por efecto de la alta capacidad de retención de los hidrogeles, sino posiblemente, más fósforo (P).

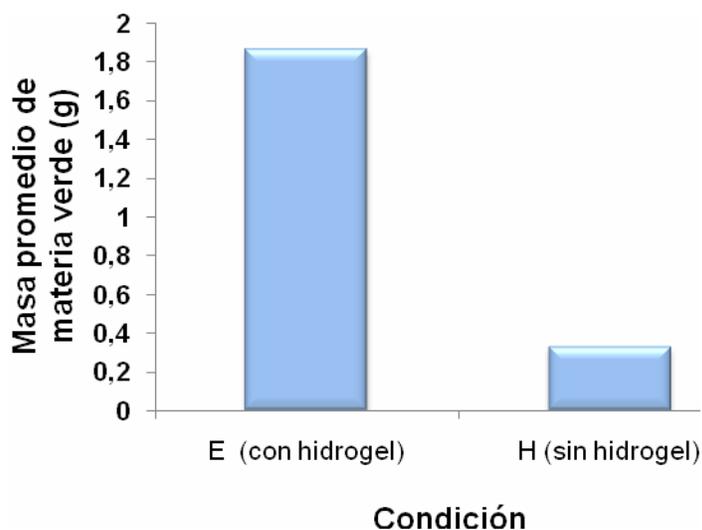


Figura 33. Contenido en materia verde para las plántulas de tomate que estuvieron en contacto o no con hidrogeles.

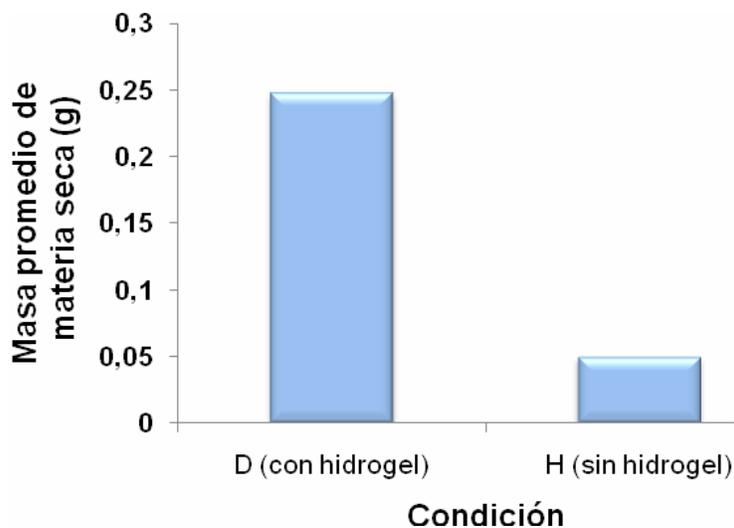


Figura 34. Contenido en materia seca para tallo y hoja de las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel.

Los resultados obtenidos, respecto a la materia seca de las plántulas (figuras 34 y 35), sugieren que el crecimiento radicular se vio favorecido por efecto de la presencia de los hidrogeles, evidenciando que ellos constituyen

un importante reservorio de agua y una fuente de micro y macro elementos, que son esenciales para el desarrollo de las plántulas (Rudzinski y cols., 2001).

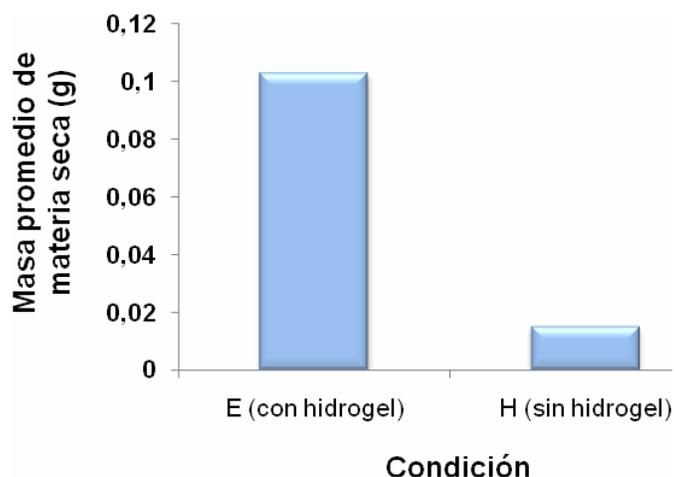


Figura 35. Contenido en materia seca de la raíz en las plántulas de tomate en presencia o no de hidrogel.



Figura 36. Desarrollo de las plántulas de tomate después de haber finalizado el ensayo de germinación (30 días).

- 1) El estudio de crecimiento, materia verde y materia seca en plántulas de tomate empleando hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en dos tipos de suelos ácidos, arrojó, en resumen lo siguiente:
- 2) Las condiciones con el suelo de San Agustín (Edo. Monagas) tuvieron el menor crecimiento de las plántulas.
- 3) Las plántulas que estuvieron en contacto con el suelo que albergó al

hidrogel, se les proporcionó, no solo más agua, por efecto de la alta capacidad de retención de los hidrogeles, sino posiblemente más fósforo (P).

4) Los resultados obtenidos respecto a la materia seca de las plántulas sugieren que el crecimiento radicular se vio favorecido por efecto de la presencia de los hidrogeles.



Figura 37. Crecimiento final de las plántulas de tomate sometidas a al efecto del hidrogel.

CONCLUSIONES

Los cambios estructurales generados por la polimerización de los monómeros, fueron caracterizados eficientemente, por espectroscopía infrarroja, tanto para el caso de la poli(acrilamida) como del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

En el hidrogel de poli(acrilamida) se observó la existencia de áreas, con destacadas diferencias en sus diámetros de poro, con dos poblaciones de poros cuyo tamaño promedio fue de $0,35 \pm 0,22 \mu\text{m}$ y otra de $0,99 \pm 0,55 \mu\text{m}$.

El aumento en el contenido de ácido itacónico elevó el grado de hinchamiento del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) hasta 10465 %, en contraste, con el 1106 % para el hidrogel de poli(acrilamida), a pesar de que la disposición de los monómeros en el copolímero final, de composición (80/20), se propone como un copolímero en bloque de AAm, dada la proporción de alimentación y la alta tendencia que tiene la acrilamida a reaccionar consigo misma (homopolimerización) mientras que el ácido itacónico (AI), tiene una alta tendencia a reaccionar solo con la acrilamida (copolimerización), de ambos monómeros en las cadenas del polímero.

El porcentaje de hinchamiento solución de Ca tanto para el hidrogel de poli(acrilamida) como para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) experimentaron reducciones entre el 25 y el 54%, comparado con los valores obtenidos en agua desionizada.

En solución de fertilizante NPK, los hidrogeles de poli(acrilamida) arrojaron poca variación de la constante de rapidez de hinchamiento k . A diferencia de lo que ocurrió con el copolímero de AAm-co-AI al estar expuesto a otros medios de hinchamiento distintos al medio acuoso, donde la reducción de k se incrementó con el número de especies iónicas, evidenciando la interacción entre las especies catiónicas presentes en el medio de hinchamiento (Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , etc) y los grupos carboxílicos del ácido itacónico de las cadenas

poliméricas del hidrogel.

La medición de la rapidez de secado en los hidrogeles hidratados, arrojó que los de poli(acrilamida) redujeron su volumen más rápidamente, que los hidrogeles hidratados de poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

La disminución del pH inicial de la solución de nitrato de calcio, después de estar en contacto con los hidrogeles permitió corroborar que se estaba promoviendo el intercambio del protón del ácido itacónico liberado desde la matriz del hidrogel hacia la solución externa, por el catión calcio de la solución de nitrato.

Los datos obtenidos por espectroscopia infrarroja para las muestras de hidrogeles empleados en el ensayo de incubación con el suelo ácido/roca fosfórica por espacio de 36 días, mostraron desplazamientos en la intensidad de la banda característica del grupo carbonilo (C=O). Esta variación, indicó la presencia de interacciones o complejos formados por el hidrogel con los iones metálicos provenientes de la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.

Los resultados obtenidos mediante la técnica analítica de energía de dispersión de rayos X (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) indicaron la presencia efectiva de calcio, así como, de otros iones atrapados en la estructura de cada hidrogel después del ensayo.

La importante acumulación de calcio medida en los copolímeros hidrofílicos incubados y que fueron elaborados con ácido itacónico, en contraste con los hidrogeles de poli(acrilamida), evidencian la alta fracción de calcio que logró ser disuelta en el suelo, procedente de la roca fosfórica.

Se logró demostrar que, las plántulas aprovecharon la alta capacidad que tiene el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) para aumentar su volumen de retención de agua y mantener irrigada las raíces, así como, la captación y retención de macronutrientes.

BIBLIOGRAFIA

Barducci, R. (ed) 2009. *Hydrogels: Biological Properties and Applications* Springer.Italia.

Bejarano, L.; Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.L.; Mohsin, M.; García, A.; Mostue, M.B.; Rojas, L.; Rámirez, M. y Katime, I. 2008. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maléico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4:307-312.

Chávez, C.; López, R.; Olea, O. y Pérez, C. 2001. La Microscopia Electrónica en la Caracterización Química y Estructural de los Materiales Cristalinos. *Ciencia Ergo Sum*, 8:205-210.

Caycara, T.; Doğmus, M. y Kantoğlu Ö. 2004. Network Structure and Swelling–Shrinking Behaviors of pH Sensitive Poly(acrylamide-co-itaconic acid) Hydrogels. *Journal of Polymer Science*, 42:2586-2594.

Chanda, M. 2006. *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. Taylor and Francis Group. U.S.A.

Corrales, F.; Valderruten, N. y Muñoz, F. 2006. Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida/ácido metacrílico y sus aplicaciones en la liberación de fármacos. *El Hombre y La Máquina*, 27:100-107.

Domínguez, A. 2006. Modificación de la superóxidodismutasa para mejorar sus propiedades biofarmacéuticas. *Biotecnología Aplicada*, 23:11-16.

Fariba, G.; Samira, V. y Ebrahim, V. 2010. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review *Iranian Polymer Journal*, 19:375-398.

García, A. 2008. Síntesis y absorción de polímeros de redes expandibles de acrilamida y ácido itacónico y sus interacciones con el Ca^{2+} . Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de licenciado en Química. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Hurtado, M.; Hernández, M.; Dupeyron, D.; Rieumont, J.; Rodríguez, C.; Cuesta, E. y Sardiña, C. 2007. Síntesis y comportamiento de un material polimérico aplicado como recubrimiento en un fertilizante de liberación controlada. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8:275-286.

Katime, I.; Katime T., O. y Katime T. D. 2004. Los materiales inteligentes de este milenio: Hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y

aplicaciones. Editorial de la Universidad del País vasco. Bilbao .España.

Katime, I. Rodríguez, E. 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry*, 38:543-558.

Kazanskii, K. y Dubrovskii, S. 1992. Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels. *Advances in Polymer Science*, 142:97-133.

Lárez, C. 2003. Algunos Usos del Quitosano en Sistemas Acuosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4:91-109.

Lárez, R. 1996. Uso de zeolitas para la disolución de rocas fosfóricas venezolanas en un suelo ácido. Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de licenciado en química. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Martínez, A.; Sánchez, J.C.; Becerra, F.; Cruz, L.E. y Gonzales, A. 2009. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. *eXPRESS Polymer Letters*, 3:25-32.

Mikkelsen, R. 1994. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertilizer Research*, 38:53-59.

Mohsin, M. 1987. Caracterización química, mineralógica y evaluación del potencial agronómico de tres rocas fosfóricas de diferentes yacimientos venezolanos. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Titular. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Morillo, A.; Sequera, O. y Ramirez, R. 2007. Roca fosfórica acidulada como fuente de fósforo en un suelo ácido con o sin encalado. *Bioagro*, 19:161-168.

Nicholson, J. 2006. The Chemistry of Polymers. Tercera Edición. Royal Society Chemistry Publishing, Cambridge. U.K.

Osada, Y.; Ping, J. y Tanaka, Y. 2004. Polymers Gels. *Journal of Macromolecular Science*, C44:87-112.

Pérez, A.; Paz, M.; Chacon, L. y Guerrero, J. 1991. Evaluación del biofertilizante PHS en dos suelos del estado Táchira, usando maíz (*Zea Mays L.*) como cultivo indicador. *Revista de la Facultad de Agronomía (Maracay)*, 17:349-354.

Peterson, D. 2001. Hydrophilic Polymers-Effects and Uses in Landscapes. *Soviet Soil Science*, 13:11-115.

Pinar, A.; Zakir, Y. y Murat, Ş. 2007. Investigation of Heavy Metal Ion Adsorption Characteristics of Poly(N,N Dimethylamino Ethylmethacrylate) Hydrogels. *Separation Science and Technology*, 42:1245-1254.

Pinzon, N.; Espinoza, A.; Perilla, J.; Hernaéz, E. y Katime I. 2002. Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3:38-54.

Rifat, H. y Safdar, A. 2004. Water Absorption by Synthetic Polymer (Aquasorb) and its Effect on Soil Properties and Tomato Yield. *International Journal of Agriculture & Biology*, 6:998-1002.

Rogel, E.; Líceca, A.; Cornejo, J. y Arndt, K. 2003. Preparación de hidrogeles anfífilicos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47:251-257.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguileras, R.; Prin, J.L. y Torres, C. 2006. Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7:199-210.

Rudzinski, W.; Dave, A.; Vaishnav, U.; Kumbar, S.; Kulkarni, A. y Aminabhavi, T. 2002. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers*, 5:39-65.

Sadeghi, M. y Koutchakzadeh, G. 2007. Swelling kinetics study of hydrolyzed carboxymethylcellulose-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt-sensitivity properties. *Journal Science Islamic Azad University*, 17:19-26.

Sáez, V.; Hernaéz, E. y Angulo, L. 2003. Liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4:21-91.

Silverstein, R.; Bassler, C. y Morrall, T. 1980. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. Editorial Diana. Primera edición. México.

Turan, E.; Demirci, S. y Caycara, T. 2008. Preparation of Polyacrylamide Hydrogels at Various Charge Densities by Postmodification. *Journal of Applied Polymer Science*, 111:108-113.

Valenzuela, E.; Barrera, S. y Pinochet, D. 2002. Solubilización de roca fosfórica carolina del norte con cepas *Aspergillus niger* aisladas desde un suelo trumao. *Boletín Micológico Chileno*, 17:81-88.

Zapata, F. y Roy, R. 2007. Utilización de la roca fosfórica para una agricultura sostenible. Boletín de F.A.O. sobre fertilizantes y nutrición vegetal. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación. Roma

APENDICE

Porcentaje de hinchamiento en los hidrogeles sintetizados

El proceso de hinchamiento de los hidrogeles, mediante gravimetría, fue seguido, de acuerdo a la siguiente ecuación matemática.

$$\%m = \frac{(m_{\text{humeda}} - m_{\text{seca}})}{m_{\text{seca}}} * 100 \%$$

Donde, m_{humeda} es la masa del gel hinchado a un tiempo t y m_{seca} es la masa del xerogel.

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) 80/20 con 1% de agente entrecruzante NMBA se tiene que:

m_{humeda} a 380 minutos de hidratación= 6,2457 g

m_{seca} = 0,1001 g

$$\%m = \frac{(6,2457 \text{ g} - 0,1001 \text{ g})}{0,1001 \text{ g}} * 100 \%$$

$\%m$ = 6139% de su masa inicial.

Se procedió de la misma forma para los demás tiempos de hinchamiento y para los diferentes hidrogeles de estudio

Determinación de las constantes de rapidez de hinchamiento (k) y el contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}) de los hidrogeles

Los parámetros cinéticos que rigen la rapidez, con la que los hidrogeles se hinchan, se ajustan a una cinética de segundo orden, propuesta por H., Schott cuya ecuación es la siguiente.

$$\frac{t}{m} = k(m_{\infty} - m)^2 \quad (1)$$

Que después de integrarla y reorganizarla se obtiene.

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{km_{\infty}^2} + \frac{1}{m}t \quad (2)$$

Al reescribirla a la forma lineal nos queda.

$$\frac{t}{m} = A + Bt \quad (3)$$

Siendo.

$$A = \frac{1}{km_{\infty}^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{1}{m_{\infty}}$$

Para calcular la constante de rapidez de hinchamiento (k) y el contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}) para el copolímero de acrilamida/ácido itacónico (80/20) con 1% de NMBA, se procedió de la siguiente manera. De la regresión lineal de los datos de la tabla B1, se obtuvo una ecuación de la recta igual a.

$$\frac{t}{m} = 0,0443 + 0,0101t \quad \text{en la que}$$

$$A = 0,0443 \quad \text{y} \quad B = 0,0101$$

$$\text{Por lo que} \quad m_{\infty} = 99,00 \quad \text{y} \quad k = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}$$

De esta misma manera se calcularon los distintos k y m_{∞} para los distintos medios de hinchamiento (solución de calcio y fertilizante NPK) en los hidrogeles.

Tabla B1. Capacidad de hinchamiento (m) en agua a diferentes tiempos y el cociente t/m del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itaconico) 80/20 con 1%

de NMBA

tiempo(min)	m	t/m
0	0,0000	0,0000
5	49,0585	0,1020
10	65,4112	0,1529
15	71,8583	0,2087
20	75,4597	0,2650
30	79,9198	0,3754
40	84,1939	0,4751
50	86,6284	0,5771
60	88,4009	0,6787
80	91,8710	0,8708
100	93,6283	1,0681
120	95,0726	1,2622
140	95,8368	1,4608
170	96,6054	1,7597
200	97,1608	2,0584
230	97,5429	2,3579
260	97,8052	2,6583
320	98,1872	3,2591
380	98,3973	3,8619
1440	99,0422	14,5382
2880	99,0495	29,0764
4320	99,0749	43,6034
8640	99,1027	87,1823

Preparación de una solución de nitrato de calcio empleada para la absorción de la misma por los hidrogeles

Para cuantificar el calcio absorbido por los hidrogeles sintetizados, se preparo 1 litro de una solución de nitrato de calcio de concentración 20 mg.l^{-1} , a través del siguiente cálculo:

$$\frac{20 \text{ mg Ca}^{2+}}{1 \text{ l soluc.}} = \frac{0,020 \text{ g Ca}^{2+}}{1000 \text{ ml}}$$
$$\text{g Ca}^{2+} = 0,20 \text{ g en } 1000 \text{ ml}$$

Los gramos de nitrato de calcio tetrahidratado que se pesaron para preparar la solución, fueron:

$$M \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 236,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M \text{ Ca}^{2+} = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{gCa}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \frac{236,08 \text{ gCa}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} * 0,02 \text{ gCa}^{2+}}{40,08 \text{ gCa}^{2+}}$$

$$\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 0,118 \text{ g}$$

Se requieren de 0,118 g de nitrato de calcio tetrahidratado para preparar 1 litro de solución a una concentración de 20 mg l^{-1} .

Determinación del fósforo disponible

El fósforo disponible, en los dos suelos ácidos estudiados, para las plantas, fue cuantificado mediante el empleo de una solución extractora (HCl 0,025 mol l⁻¹+ NH₄F 0,03 mol l⁻¹), de acuerdo al método de Bray N° 1 (1945). El fósforo extraído se trató con una solución de ácido ascórbico para su reducción, según el método de Murphy y Riley (1962). El análisis por espectroscopía UV se llevo a cabo en un spectronic 20 Baush and Lomb. Las absorbancias obtenidas de los respectivos patrones preparados (tabla C1), fueron las siguientes:

Tabla C1. Valores de absorbancias para los patrones de fósforo preparados

Patrones (mg l ⁻¹)	Absorbancia
0,1	0,088
0,2	0,148
0,4	0,290
0,6	0,435
0,8	0,580
1,0	0,772

La recta calibrada a partir de las absorbancias de cada patrón fue:

$$A = 0,750 C_P - 2,08 \times 10^{-3}$$

La concentración de fósforo (C_P) se obtuvo a partir de las medidas de absorbancia sobre las muestras obtenidas de cada suelo (Tabla C2).

Tabla D2. Absorbancias de las muestras tratadas de los suelos y concentraciones de fósforo obtenidas de cada una de ellas.

Suelo	Absorbancia			C _P (mg.l ⁻¹)		
Marigü	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
itar (Sucre)	68	60	80	93	09	95
San	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Agustín	56	52	60	77	72	83
(Monagas)						

C_P (Marigüitar): 0,095 mg.l⁻¹

C_P (San Agustín): 0,077 mg.l⁻¹

Aspecto físico de los suelos utilizados

En las tablas D1 y D2 se muestran los datos sobre la composición, en fracciones, de los dos suelos empleados.

Tabla Composición del suelo de Marigüitar, estado Sucre

Fracción del suelo	Contenido (%)
Arena	72,4
Arcilla	4,0
Limo	23,6

Tabla Composición del suelo de San Agustín, estado Monagas

Fracción del suelo	Contenido (%)
Arena	11,76
Arcilla	16,0
Limo	72,24

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Evaluación de la capacidad de absorción y liberación de calcio, fósforo y fertilizante (NPK) en hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en suelos ácidos.
---------------	--

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Contreras M., Daniel J.	CVLAC	12 979 085
	e-mail	danielcontreras182003@yahoo.com
	e-mail	daniicon@gmail.com.com

Palabras o frases claves:

Polímeros hidrofílicos, Acrilamida, Copolímero, Roca fosfórica, Entrecruzamiento

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En este trabajo se sintetizaron hidrogeles de poli(acrilamida) y del copolímero de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), mediante reacciones de adición, en solución. En el copolímero la distribución de diámetros de poros, obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB), oscilaron entre 10 μm y 100 μm , los cuales originan su notable capacidad de absorción. La interacción con los iones calcio fue estudiada en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) a partir de una solución de nitrato de calcio y los resultados obtenidos indicaron una importante absorción de iones al utilizar la máxima cantidad (20% en masa) del ácido itacónico en la síntesis. Este resultado orientó la evaluación de los hidrogeles aplicados en suelos, midiendo la absorción del calcio ligado a la roca fosfórica, en suelos ácidos de diferente pH, provenientes de los estados Sucre y Monagas. Con la técnica de energía de dispersión de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) se determinó, que en las pastillas secas (xerogel) de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se obtuvieron importantes niveles de acumulación del calcio iónico (Ca^{2+}). Los resultados obtenidos mostraron que con el incremento de la roca fosfórica en el suelo, se favoreció la acumulación del calcio en el copolímero. Finalmente también se evidenció que la captación efectiva del calcio por parte de los hidrogeles fue más efectiva y se incrementó en el suelo con el mayor pH (suelo de Marigüitar, Estado Sucre, Venezuela).

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. Rojas de G., Blanca	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input checked="" type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input type="text"/>
	CVLAC	6 525 681
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
Dr. Mohammad Mohsin	ROL	C <input type="text"/> A <input checked="" type="text"/> S <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input type="text"/>
	CVLAC	11826857
	e-mail	mohsin_mohan@hotmail.com
MSc. Rita Tenia	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input checked="" type="text"/>
	CVLAC	
	e-mail	rtenia@gmail.com
Lic. Wilmer Sánchez	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input checked="" type="text"/>
	CVLAC	7170473
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	05	23
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-ContrerasDaniel.Doc	Aplication/Word

Alcance:

Espacial: Venezuela (Opcional)

Temporal: (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo:

Licenciatura

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *[Firma]*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUNPEL
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Apertado Correos 094 / Telfa: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

