

# Trabajo Fin de Grado

## Facultad de Ciencias Experimentales

Grado en Química



**Preparación, caracterización y evaluación de hidrogeles como sistemas de liberación controlada de nitratos**

**Synthesis, characterization and evaluation of hydrogels as nitrate controlled release systems**

Luis Frigola Salceda  
*Curso académico 2017-2018*  
*15 de Septiembre de 2018*

*Tutor/es*  
*Dr. María Dolores Ureña Amate*  
*Departamento de Química y Física*  
*M<sup>a</sup> del Mar Urbano Juan*  
*Departamento de Química y Física*







**Preparación, caracterización y evaluación de hidrogeles como sistemas de liberación controlada de nitratos.**

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por  
Luis Frigola Salceda

Almería, 15 de Septiembre de 2018

Fdo: Luis Frigola Salceda

Fdo: María Dolores Ureña Amate

Fdo: M<sup>a</sup> del Mar Urbano Juan









*Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano.*

Isaac Newton

*Asegurémonos, pues, merced a una investigación bibliográfica cuidadosa,  
de la originalidad del hecho o idea que deseamos exponer,  
y guardémonos además de dar a luz prematuramente el fruto de la observación*

*Cuando nuestro pensamiento fluctúa todavía entre conclusiones diversas  
y no tenemos plena conciencia de haber dado en el blanco,*

*ello es señal de haber abandonado demasiado temprano el laboratorio.*

*Conducta prudente será volver a él y esperar a que,  
bajo el influjo de nuevas observaciones, acaben de cristalizar nuestras ideas.*

Santiago Ramón y Cajal “Reglas y consejos”

### **Agradecimientos**

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Proyecto de excelencia, con referencia RNM 4901, de la Junta de Andalucía. Agradecer a mis tutores de laboratorio María Dolores y María del Mar toda la ayuda prestada durante este tiempo.



**MEMORIA**



# ÍNDICE

<b>1.RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>2.ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>3.INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
3.1. PROBLEMÁTICA DEMOGRÁFICA Y ALIMENTARIA.....	5
3.2. PROBLEMÁTICA EN SUELOS .....	7
3.3. DESARROLLO DE NUEVOS FERTILIZANTES.....	9
3.3.1. Hidrogeles .....	10
3.3.2. Hidrogeles como fertilizantes de liberación controlada .....	12
<b>4.OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>5.MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>14</b>
5.1. SÍNTESIS DE HIDROGELES .....	14
5.2. CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES.....	16
5.2.1. Caracterización de hidrogeles mediante espectroscopía IR .....	16
5.2.2. Estudio de hinchamiento .....	16
5.3. ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO.....	18
5.3.1. Método analítico.....	18
<b>6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>20</b>
6.1.CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA IR.....	20
6.2. ESTUDIO DEL GRADO DE HINCHAMIENTO .....	25
6.2.1. Hidrogeles sin KNO <sub>3</sub> .....	25
6.2.2. Hidrogeles con KNO <sub>3</sub> .....	30
6.3. ENSAYOS DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO .....	33
<b>7.CONCLUSIONES</b> .....	<b>36</b>
<b>8.BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>36</b>
<b>9. ANEXOS</b>	
9.1. RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS INDIVIDUALES DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES EN AMBOS MEDIOS	



## 1. RESUMEN

Se ha realizado la síntesis mediante copolimerización de sistemas de liberación controlada de nitratos, basados en hidrogeles, variando las cantidades de agente entrecruzante y monómero menor con objeto de determinar la proporción ideal para su posterior aplicación en agricultura como potenciales sistemas de liberación controlada. Se ha evaluado la influencia de la fuerza iónica en la cinética de hinchamiento de los hidrogeles y en la liberación de los iones nitrato mediante el uso de una disolución acuosa de sales (disolución simulada de suelo). El análisis de los iones nitrato se realizó por cromatografía iónica y la caracterización del material obtenido se realizó mediante espectroscopía infrarroja y análisis del hinchamiento. Los resultados obtenidos mostraron que el ion nitrato fue incorporado satisfactoriamente en la matriz de los hidrogeles sintetizados, siendo el que contenía menor proporción de agente entrecruzante y menor proporción de acrilamida (1MBA/61% AM) el que liberó el mayor porcentaje de nitratos.

**Palabras clave:** *Hidrogel, nitrato, liberación controlada.*

## 2. ABSTRACT

Nitrate controlled releases systems based on hydrogels have been synthesized by using a copolymerization method and varying the amounts of cross-linking agent and minor monomer in order to determine the ideal proportion for subsequent application in agriculture as potential controlled release systems. The influence of ionic strength on the kinetics of hydrogel swelling and on the release of nitrate ions has been evaluated by using an aqueous solution of salts (simulated soil solution). Analysis of nitrate ions was performed by ion chromatography and the characterization of the obtained material was performed by infrared spectroscopy and swelling analysis. The results obtained showed that the nitrate ion was satisfactorily incorporated in the matrix of the synthesized hydrogels, being the one that contained the lowest proportion of cross-linking agent and the lowest proportion of acrylamide (1MBA/61% AM) the one that released the highest percentage of nitrates.

**Keywords:** *Hydrogel, nitrate, controlled release*





### 3. INTRODUCCIÓN

#### 3.1. PROBLEMÁTICA DEMOGRÁFICA Y ALIMENTARIA

A día de hoy, 2018, se estima que el número de personas que habitan la Tierra alcanza la cifra de 7300 millones, mientras que en 1999 esta cifra era de 6000 millones de personas.<sup>1</sup> Este cambio tan drástico se debe en gran parte a la disminución de mortalidad infantil [Figura 1] y a las altas tasas de natalidad en donde destacan territorios de países menos desarrollados [Figura 2], como los países africanos.

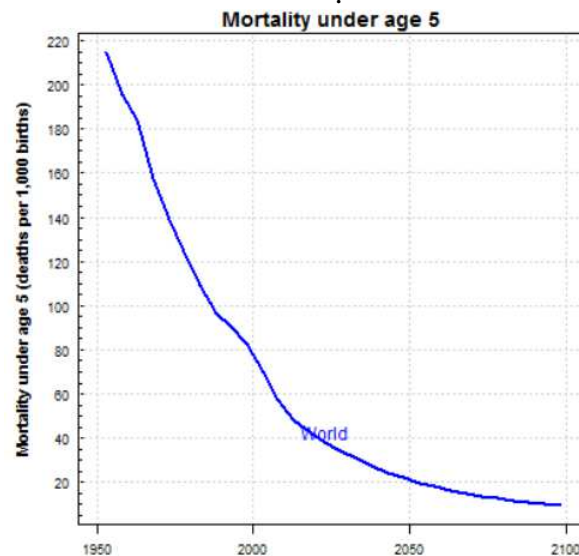


Figura 1. Mortalidad infantil por debajo de 5 años. Naciones Unidas

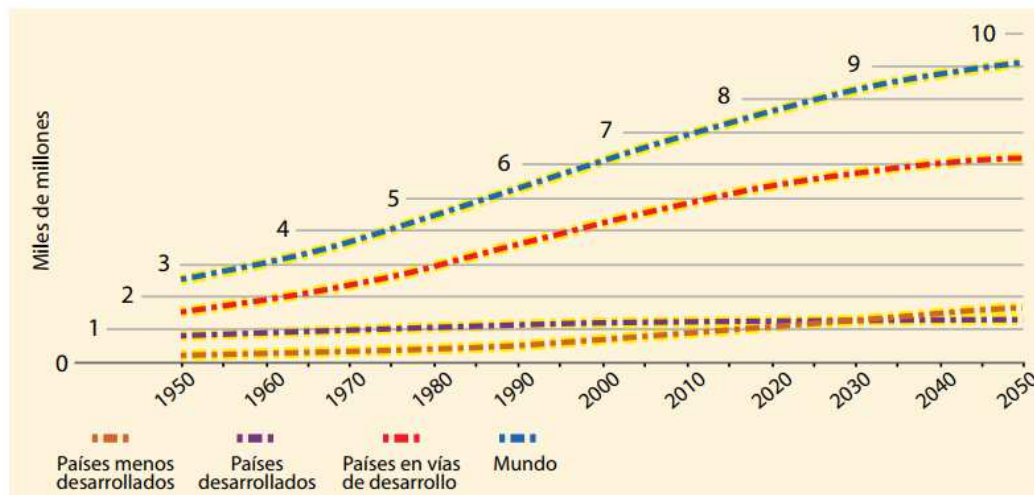
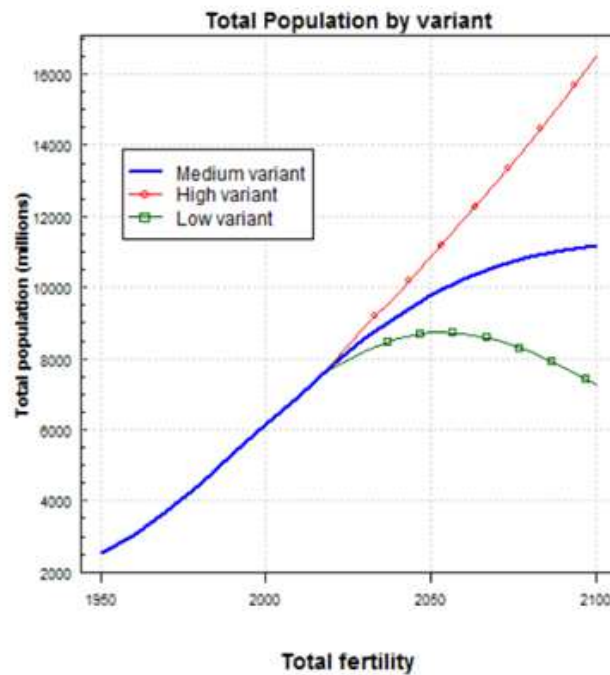


Figura 2. Previsión del crecimiento de la población mundial. FAO (2009)

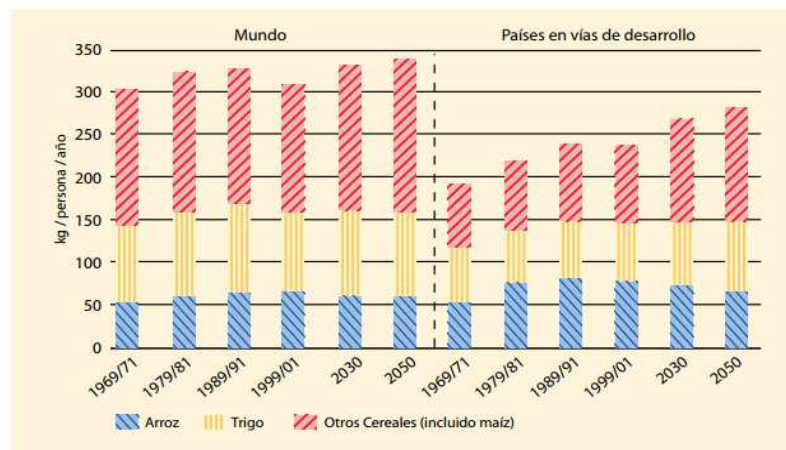
Países como China (1400 millones) o India (1300 millones) acogen a una gran parte de la población mundial, representando un 19% y 18% de la demografía del planeta.

Se estima que el aumento de habitantes del planeta, el cual es exponencial, llegue hasta la cifra de 11200 millones de personas para el año 2100. África representará hasta la mitad del crecimiento demográfico, mientras que, paradójicamente, otros territorios más desarrollados como Europa disminuirán la población [Figura 3].



**Figura 3.** Variación de fertilidad en los próximos años. Naciones Unidas

Este aumento de población mundial repercute directamente en una demanda mucho mayor de alimentos para cubrir las necesidades básicas de los países [Figura 4].<sup>2</sup> El mundo tendrá que producir hasta un 50% más de alimento para alimentar a 9000 millones de personas que se estima que poblarán la Tierra allá en 2050. Sin embargo, los problemas derivados del cambio climático y de contaminación harán que las cosechas se reduzcan hasta en un 25%. Para combatir dicha pérdida la humanidad debe plantearse como reto combatir el cambio climático y gestionar de manera adecuada los recursos. Estos problemas afectarán en mayor medida a los países pobres.



**Figura 4.** Consumo per cápita (todos los usos) de cereal por especies. FAO (2009)

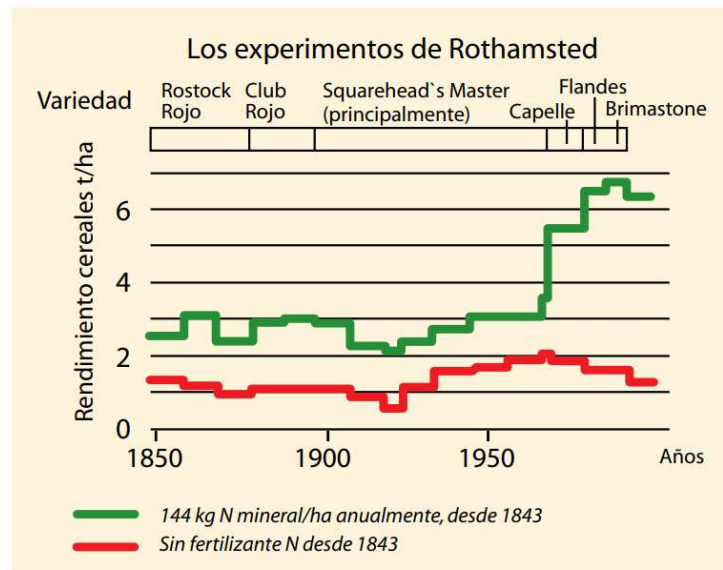
A inicios de siglo, los líderes de los países más importantes acordaron en las Naciones Unidas una lista de objetivos para combatir la pobreza, conocido como Objetivos de Desarrollo del Milenio, que se mantuvieron hasta 2015. Uno de ellos fue «Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible», fijado para 2030. Para conseguir dicha meta se necesita una gran reforma del sistema alimentario y de la industria agrícola a nivel mundial.

Parte del mérito en los avances agrícolas para satisfacer la demanda de alimentos global actual y venidera es la de aumentar el rendimiento de producción sin ampliar el territorio de cultivo, obteniendo en el mismo terreno mayores rendimientos de cereal y otras cosechas.<sup>3</sup>

### 3.2. PROBLEMÁTICA EN SUELOS

Todos los suelos de cultivo no poseen en su composición los nutrientes necesarios para el correcto crecimiento de la planta; un aporte externo, por tanto, podría satisfacer tales deficiencias. Un aumento de nutrientes hará que los cultivos optimicen su rendimiento y con ello su productividad final, es decir, aumentará la cantidad y la calidad de las cosechas.

La carencia nutritiva del terreno puede ser paliada con el uso de fertilizantes.<sup>4</sup> Los fertilizantes son sustancias que contienen nutrientes susceptibles de ser captados por las plantas. De igual manera, su uso puede incrementar el rendimiento evitando la necesidad de extender la superficie agrícola cultivable. El potencial uso de un fertilizante eficiente podría llegar a duplicar o incluso triplicar el rendimiento de la cosecha, tal y como se concluyó en la estación experimental agrónoma de Rothamsted con los experimentos en variedades de cereales [Figura 5].<sup>5</sup>

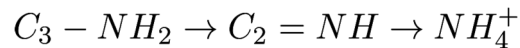


**Figura 5.** Influencia del fertilizante en variedades de cereales (Experimentos de Rothamsted). Jenkinson (1982)

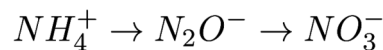
Un nutriente básico para el desarrollo correcto de la planta es el nitrógeno, ya que es utilizado para formar aminoácidos y proteínas esenciales para el crecimiento vegetal. La fuente principal de nitrógeno es el aire, pero no todas las plantas poseen microorganismos fijadores que captan este nutriente, por lo que tendrá que aplicarse de forma externa.

El nitrógeno puede sufrir varias transformaciones en el suelo:<sup>5</sup>

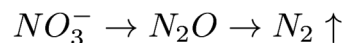
- Mineralización: El nitrógeno orgánico se transforma en amonio por acción de microorganismos para la obtención de energía.



- Nitrificación: Se trata de la transformación del amonio hasta nitrato en condiciones aerobias por la acción de bacterias. Factores como humedad y temperatura influyen en el proceso.



- Desnitrificación: El nitrato se reduce por acción de microorganismos en ausencia de oxígeno.



- Inmovilización: Los microorganismos captan el nitrógeno en su forma mineral para el desarrollo de proteínas, compitiendo directamente con la planta por el nutriente.

El nitrógeno es asimilado por la planta de dos formas, como nitrato o amonio. El nitrato representa la mayor parte del nitrógeno captado por el vegetal. Se encuentra en forma libre y, al ser muy soluble, no es retenido por las cargas negativas de los coloides presentes en el suelo, moviéndose libremente con el agua de drenaje, perdiéndose así en el ecosistema y filtrándose hasta acuíferos. A este proceso se le conoce como lixiviación.<sup>6</sup> La filtración de nitratos hasta acuíferos supone una grave amenaza medioambiental, pudiendo modificar el equilibrio del ecosistema y provocando una disminución del oxígeno presente en agua, derivando en una pérdida de biodiversidad.

Uno de los mayores problemas medioambientales en España es, como anteriormente he expuesto, la contaminación de acuíferos subterráneos por nitratos. La causa principal es el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados y su filtración hasta estas reservas. Las actuaciones técnicas en la industria agrícola que se están desarrollando actualmente se enfocan a la rebaja sustancial de los contenidos de este compuesto en aguas, para no superar los niveles permitidos. Los límites de concentración de nitratos en agua potable están regulados desde 1975 por la Directiva relativa a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable y desde 1980 por la Directiva 80/778/CEE relativa a las aguas destinadas a consumo humano, en las que se establece una concentración máxima admisible de 50 mg/L,

manteniéndose ese límite máximo en la nueva Directiva 98/83/CE revisión de la antes citada [Figura 6].

En el futuro se prevé un menor uso de fertilizantes nitrogenados que en la actualidad, ya que se vienen desarrollando tecnologías novedosas que mejoran el rendimiento. Se estima que en 2030 el uso de estos fertilizantes disminuya en un 37%, sin embargo, en muchos países en desarrollo éstos aún son muy ineficaces, por ejemplo en China,<sup>7</sup> mayor consumidor mundial de fertilizantes nitrogenados, casi la mitad del nitrógeno es perdido por volatilización y por lixiviación.



**Figura 6.** Evolución del consumo de nutrientes y previsión del consumo anual de N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y K<sub>2</sub>O (1989-2018). ANFFE (2009)

### 3.3. DESARROLLO DE NUEVOS FERTILIZANTES

Uno de los objetivos principales de la industria agroalimentaria es la mejora constante de la producción, así como la reducción de costes. Por ello la investigación de vanguardia se encuentra en constante desarrollo de nuevas tecnologías que hagan esto posible.

La optimización de los fertilizantes actuales ha supuesto un gran avance en este campo, pero la búsqueda de nuevos métodos de fertilización más útiles, productivos y con mayor respeto al medio ambiente han supuesto una gran revolución en la visión del sector.

Técnicas comunes mal ejecutadas como la fertirrigación (aplicación de fertilizantes por riego) presentan inconvenientes a la hora de su aplicación, como la acidificación del suelo o la pérdida de nutrientes por lavado.<sup>8</sup> Las tecnologías punteras intentan evitar esta pérdida de nutrientes desarrollando matrices capaces de albergar en su interior un principio activo deseado y que el nutriente presente sea captado por la planta. Se usan para este propósito agentes quelantes,<sup>9</sup> materiales biopoliméricos<sup>10</sup> y copolímeros, por ejemplo.

### 3.3.1. Hidrogeles

Una de las nuevas tecnologías aplicadas para el desarrollo de nuevos fertilizantes es el uso de materiales copoliméricos basados en agua (conocidos como hidrogeles), capaces de actuar como contenedor de principios activos, tales como nutrientes o fármacos.

Un hidrogel es un material formado por el entrecruzamiento de cadenas poliméricas con carácter hidrófilo, capaz de absorber e interactuar con matrices acuosas, manteniendo en todo caso su estado sólido.<sup>11</sup> El carácter hidrófilo del hidrogel es debido a la presencia de grupos funcionales en su estructura tales como hidroxilo (-OH), ácidos carboxílicos (-COOH) y amidas (-CONH<sub>2</sub>).<sup>12</sup>

La estructura tridimensional del polímero es establecida por el agente entrecruzante que une las cadenas flexibles de polímero mediante enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o interacciones hidrófobas. El grado de entrecruzamiento que presenta el hidrogel definirá sus propiedades de hinchamiento y su futuro uso.<sup>13</sup> Al introducirse el disolvente dentro de la red ocurre una deformación a consecuencia del hinchamiento. Si las cadenas se encuentran unidas físicamente, el disolvente puede llegar a degradar el hidrogel hasta llegar a su forma disuelta, mientras que, si los entrecruzamientos son de origen químico, este proceso nunca se dará ya que se establece un equilibrio entre la fuerza elástica ejercida por la superficie del polímero y la incorporación del disolvente a la red.

Podemos diferenciar dos tipos de hidrogeles, hidrogeles físicos, los cuales presentan redes poliméricas unidas por interacciones fisicoquímicas como puentes de hidrogeno o condensaciones de cargas, e hidrogeles químicos donde sus redes se encuentran entrecruzadas covalentemente. Los hidrogeles físicos son más débiles, siendo muy susceptibles a estímulos externos tales como fuerza iónica y la temperatura, mientras que los hidrogeles químicos son más resistentes a factores externos debido a su unión química. Tal es así que los hidrogeles químicos no pierden su estado sólido, mientras que los hidrogeles físicos sí pueden, llegando incluso a disolverse en el medio. Ambos tipos de hidrogel no son homogéneos, presentan regiones en su estructura conocidas como *clusters* que son las encargadas de albergar solutos. En el caso de los hidrogeles químicos, los *clusters* coinciden con regiones de alto grado de entrecruzamiento y bajo grado de hinchamiento. Estos *clusters* son el resultado de la adición hidrófoba del agente entrecruzante.<sup>12</sup>

La incorporación del líquido a la red polimérica proviene de una fuerza de origen termodinámico, el potencial químico. El disolvente albergado en el hidrogel posee un potencial químico menor respecto al presente fuera de éste. El gradiente establecido por la diferencia de potencial entre el disolvente puro y el disolvente presente en el interior del hidrogel hace que se busque un equilibrio termodinámico, dando lugar a que el disolvente penetre dentro de la red del polímero. En el caso de los polímeros entrecruzados, la superficie ejerce de membrana permeable al disolvente regulando la entrada al interior de la red en un proceso similar a la ósmosis.

Un aumento del disolvente en el interior del polímero hace aparecer una tensión elástico-retráctil opuesta al proceso de entrada de éste. En un principio, el hidrogel no presentará tensión, mientras que ésta aumentará a la vez que el grado de solvatación de la red, es decir, un aumento del disolvente en su interior hará que éste se estire en mayor medida. Concluimos entonces que existen dos fuerzas, una de origen químico y otra de origen físico. La fuerza química favorece la solvatación y la fuerza física se opone. La fuerza química disminuirá conforme la solvatación aumente en el polímero, mientras que, al revés, aumentará la intensidad de la fuerza física. Se alcanza entonces un equilibrio termodinámico donde la fuerza elástica se opone a la entrada del disolvente al interior de la red a causa de la diferencia de potencial químico disolvente puro y mezcla disolvente/polímero. El aumento de presión provocado por la entrada de disolvente a la red hace que el potencial químico del disolvente contenido en el gel aumente.

El hinchamiento del gel viene determinado por varios factores, pudiendo ser clasificados en dos grupos dependiendo de su influencia (a favor o en contra del hinchamiento). Al interactuar el polímero con agua aparece una fuerza entrópica que favorece la entrada del disolvente al interior. El agua interactuará con los grupos polares presentes en el polímero, haciendo así que aparezca una fuerza que conlleva el hinchamiento del gel. Esto provoca una deformación estructural, ya que las cadenas macromoleculares establecen una conformación más amplia. Esta nueva disposición estructural perjudica la entropía, haciendo que el hinchamiento sea menos favorable. Concluimos así que la fuerza osmótica (naturaleza entálpica) presente en el proceso de hinchamiento es perjudicada por la fuerza desfavorable ejercida por las cadenas macromoleculares deformadas del polímero (naturaleza entrópica). Este modelo tiende al equilibrio cuando ambas fuerzas se igualan.

El grado de entrecruzamiento del hidrogel es uno de los principales factores que afectan al hinchamiento. Es lógico pensar que cuanto más entrecruzamiento presenten las cadenas poliméricas, más tensión habrá presente en la superficie susceptible de albergar agua. Se da así una mayor resistencia a la elongación (menor cantidad de disolvente a retener) y una disminución del tamaño de poro (disminución de la velocidad de penetración del disolvente a la red). Un polímero rígido será capaz de albergar menor cantidad de líquido en su interior que uno flexible, es decir, su hinchamiento será menor.

Algunos de los factores que influyen en el proceso de hinchamiento de un hidrogel se indican en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Factores que influyen en el proceso de hinchamiento de un hidrogel

<b>Factores favorables al hinchamiento</b>	<b>Inhibidores del hinchamiento</b>
<p>Interacciones fuertes con el agua</p> <p>Potencial osmótico</p> <p>Volumen libre alto</p> <p>Polímeros flexibles (cadenas flexibles)</p> <p>Baja densidad de entrecruzamiento</p>	<p>Interacciones débiles con el agua</p> <p>Alto grado de entrecruzamiento</p> <p>Polímeros rígidos (cadenas poco flexibles)</p>

Al hinchamiento también influyen factores como la tacticidad (ordenamiento espacial de las unidades estructurales de un polímero)<sup>14</sup> y la cristalinidad.<sup>12</sup>

Esta habilidad particular del hidrogel, capaz de introducir en su interior disolventes y albergar principios activos, abre las puertas a un amplio campo de investigación orientado a la industria agroalimentaria. Desarrollando polímeros sintéticos o naturales con una concentración óptima estable y una liberación adecuada de principio activo se ha obtenido un nuevo método de fertilización conocido como ‘fertilizantes de liberación controlada’ (FLC).

### 3.3.2. Hidrogeles como fertilizantes de liberación controlada

Un fertilizante ideal sería aquel que cumple con tres características:

- Alto porcentaje de recuperación.
- Mínimo impacto negativo sobre el medio ambiente.
- Una única aplicación conlleva resultados óptimos a periodos completos de cultivo.

Los FLC cumplen en gran aspecto estas características, ya que previenen la degradación del suelo de cultivo, disminuyen en gran medida la cantidad de fertilizante usado y además alargan en el tiempo la disponibilidad de los nutrientes.

Los polímeros sintéticos usados para este fin provocan riesgos en el suelo, ya que son de difícil degradación. Existe por lo tanto el riesgo de que los residuos derivados del material usado se acumulen y se conviertan en un nuevo contaminante. Para evitar esto, se han desarrollado nuevos polímeros basados en materiales orgánicos, como el almidón o alginato, para que su acumulación no suponga ningún riesgo al medio ambiente, ya que son susceptibles de ser degradados con mayor facilidad. Además, presentan ventajas frente los materiales sintéticos, como su bajo coste, su síntesis sencilla y su biocompatibilidad.<sup>15</sup>



Los polímeros usados en el presente trabajo están compuestos por monómeros de acrilamida y ácido itacónico, obtenidos de materia orgánica y siendo así biodegradables. El ácido itacónico [Figura 7] es un ácido orgánico obtenido a partir de la fermentación de sustratos con hongos como el *Aspergillus terreus*,<sup>16</sup> y la acrilamida [Figura 8] es un compuesto orgánico tipo amida obtenido a partir de alimentos sometidos a altas temperaturas, provocando una variación de la reacción de Maillard<sup>17</sup>. La acrilamida es usada por su capacidad como superabsorbente y su solubilidad en agua.<sup>18</sup>

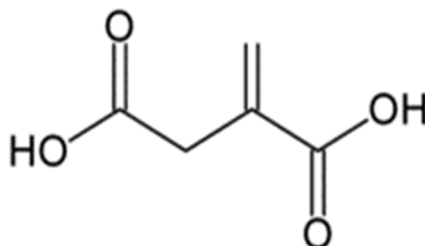


Figura 7. Estructura del Ácido Itacónico

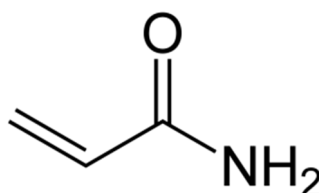


Figura 8. Estructura de la Acrilamida

Como agente entrecruzante se utilizó la N-N'-metilenbisacrilamida [Figura 9], un compuesto orgánico tipo amida que se utiliza para establecer uniones dentro del gel de acrilamida, ya que es capaz de crear una red en la matriz polimérica, favoreciendo la consistencia estructural.<sup>19</sup>

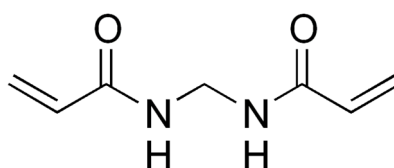


Figura 9. Estructura de la N-N'-metilenbisacrilamida

Para una correcta liberación de principio activo al medio, el polímero tiene que ser químicamente inerte y libre de impurezas. La velocidad de liberación es directamente proporcional al tiempo, dando lugar a una cinética de liberación. Ésta debe de ser reproducible, predecible y predeterminada, es decir, característica del material que conforma el hidrogel.

Existen dos tipos de mecanismos de sistemas de liberación controlada:<sup>20</sup>

- Tipo reservorio: El hidrogel contiene en su interior el principio activo y posee una superficie encargada de controlar la liberación.
- Tipo matricial: El principio activo se encuentra disperso homogéneamente en la red polimérica.

La liberación del principio activo casi siempre se corresponderá con un proceso de difusión, donde atraviesa la pared polimérica a nivel macroscópico (poros presentes en la matriz) o a nivel molecular (difusión a través de las cadenas).<sup>21</sup>

#### 4. OBJETIVOS

El objetivo general del trabajo del que se da cuenta en esta memoria, ha sido la preparación, caracterización y evaluación de sistemas poliméricos basados en hidrogeles, capaces de actuar como depósitos de liberación controlada de nitratos, y de combinar máxima efectividad con mínimas dosis.

Para alcanzar dicho objetivo, el trabajo experimental se ha desarrollado en tres etapas:

- Síntesis y caracterización de los hidrogeles con distinta proporción de agente entrecruzante y monómero menor.
- Evaluación de la cinética de hinchamiento en dos medios acuosos
- Evaluación de la cinética de liberación de iones nitrato en dos medios acuosos.

#### 5. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

##### 5.1. SÍNTESIS DE HIDROGELES

La síntesis de estos materiales se ha llevado a cabo mediante un proceso de polimerización. Como componentes básicos de la polimerización, se utilizan monómeros, entrecruzantes e iniciadores, en un medio disolvente.<sup>22</sup>

Según bibliografía, se han establecido dos grupos de técnicas para la síntesis de hidrogeles, basados principalmente en reacciones de copolimerización, actuando dos monómeros, uno como hidrófobo y otro como hidrófilo:

- Polimerización en bloque: Se obtiene el polímero en estado sólido tras añadir el iniciador y el agente entrecruzante a los monómeros.
- Polimerización en disolución: En medio disolvente, se puede obtener una disolución de polímero que posteriormente se puede precipitar con un agente entrecruzante.

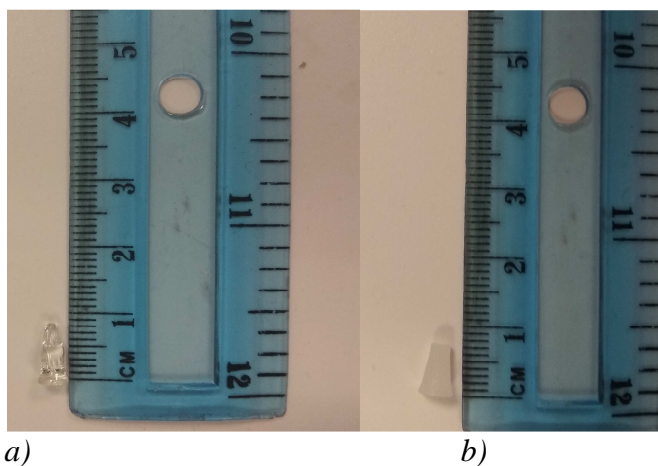
Escogido el método de polimerización en bloque (mezcla química), se llevó a cabo la síntesis de hidrogeles basados en ácido itacónico ( $C_5H_6O_4$ , 99%, Aldrich Chemistry) (monómero mayor), acrilamida (AM) ( $C_3H_5NO$ , 98%, Sigma Aldrich) (monómero menor), N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) ( $C_7H_{10}N_2O_2$ , 99%, Sigma Aldrich), como agente entrecruzante, y como iniciadores el persulfato de potasio ( $K_2O_8S_2$ , 99%, Fluka Analytical) y bisulfito sódico ( $NaHSO_3$ , 99%, Sigma Aldrich).

Los hidrogeles así sintetizados se denominarán atendiendo a las proporciones utilizadas del monómero menor y del entrecruzante:

- 1 MBA/61% AM
- 2 MBA/61% AM
- 4 MBA/61% AM
- 1 MBA/70% AM

Así, para la síntesis del hidrogel 1MBA/61% AM se disolvieron a T<sup>a</sup> ambiente en 12,5mL de agua destilada, 0,60g de ácido itacónico y 5,05g de acrilamida. Posteriormente se añadieron 0,0565g de N,N-metilenbisacrilamida (MBA), 0,075g de persulfato de potasio y 0,05g de bisulfito sódico. Una vez obtenida nuestra disolución, se llevó a ultrasonidos durante 5 minutos para asegurar que todos los componentes se disuelvan correctamente. Además, se aplicó una corriente de nitrógeno durante 5 minutos para eliminar el oxígeno del medio.<sup>23</sup> Posteriormente, se adicionaron alícuotas de 0,2mL de la disolución a tubos Eppendorf y se introdujeron en estufa a 60°C durante 24 horas para su gelificación. Transcurrido este tiempo, los xerogeles obtenidos, incoloros y transparentes, se almacenaron en desecador.

De la misma manera, se sintetizaron hidrogeles conteniendo nitrato como principio activo. En este caso se usó como fertilizante el nitrato potásico ( $KNO_3$ , 99%, Panreac) (2,5g) y se adicionó a la mezcla química anteriormente indicada en el primer paso de la síntesis, continuando el procedimiento tal y como se describió con anterioridad.<sup>24</sup> Se obtuvieron xerogeles de color blanco y opacos, debido a la presencia de nitrato en su interior.



**Figura 10-** Xerogel 1MBA/61%AM sin nitrato (a) y con nitrato (b).

De acuerdo con lo indicado anteriormente, las proporciones utilizadas para la síntesis de los distintos hidrogeles fueron:

**Tabla 2.** Composición de los hidrogeles sintetizados.

HIDROGEL	Ácido itacónico (g)	Acrilamida (g)	MBA (g)	Persulfato de potasio (g)	Bisulfito Sódico (g)
1MBA/61% AM	0,60	5,05	0,0565	0,075	0,05
2MBA/61% AM	0,60	5,05	0,1130	0,075	0,05
4MBA/61% AM	0,60	5,05	0,2260	0,075	0,05
1MBA/70% AM	0,60	7,656	0,0565	0,075	0,05

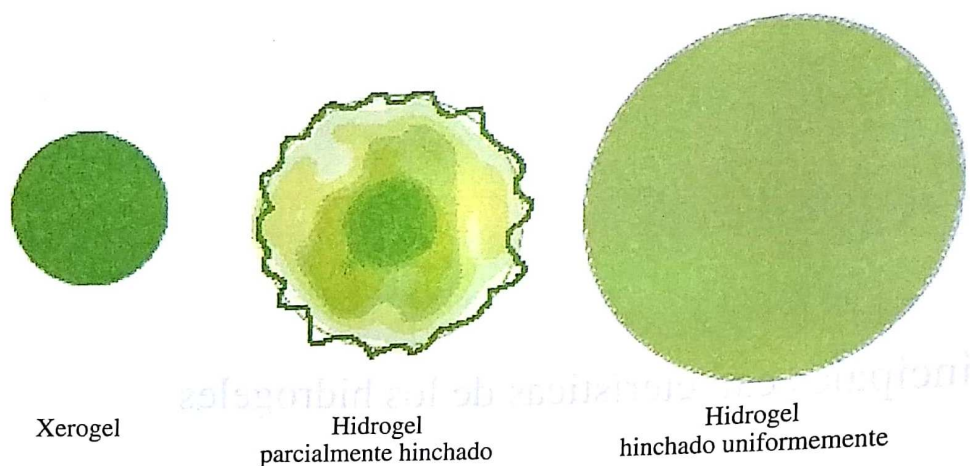
## 5.2. CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES

### 5.2.1. Caracterización de hidrogeles mediante espectroscopia IR

Los espectros de IR se realizaron con un espectrofotómetro Bruker Alpha en pastilla de KBr, y en proporción 1:10 (muestra:disolvente). El análisis se realizó a 32 barridos y con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.2. Estudio de hinchamiento

El proceso de hinchamiento que sufre un xerogel en una matriz líquida es similar a la ósmosis.<sup>15</sup> El polímero entrecruzado posee una superficie que separa el disolvente de la mezcla, ejerciendo de pared permeable al disolvente. El disolvente se introducirá en la red, provocando una tensión opuesta que aumenta respecto al grado de solvatación de la red, es decir, el disolvente una vez penetre en la red, ésta se estirará en mayor proporción. El grado de hinchamiento que sufre cada hidrogel tiene una influencia directa sobre la difusión soluto-hidrogel, y además sobre las características superficiales y mecánicas de la red polimérica.

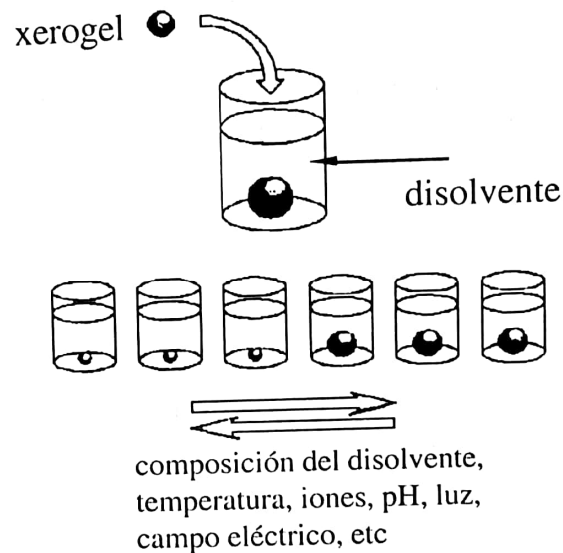


**Figura 11-** Esquema representativo del hinchamiento de xerogel a hidrogel.  
Katime, I. Hidrogeles Inteligentes

El estudio de hinchamiento de los hidrogeles se realizó por gravimetría y en dos medios diferentes con objeto de analizar la influencia de la presencia de sales en el medio.<sup>25</sup> Para ello, se introdujeron en baño termostático (Optic Ivymen System) (25°C, 150 rpm) los xerogeles (pesados previamente) en un recipiente de plástico con 100mL de agua Milli-Q o con disolución simulada de suelo (NaCl 0,5M Panreac; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M Sigma-Aldrich; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 0,25M Sigma-Aldrich). A diferentes intervalos de tiempo, se sacaban los hidrogeles y se retiraba el exceso de agua presente en su superficie con un papel de filtro. Una vez secado el hidrogel, se pesó en una balanza analítica (Mettler Toledo-AG245). Todas las muestras se pusieron por duplicado. El porcentaje de hinchamiento se expresa como en la ecuación 1:

$$\%H = \frac{P_{Húmedo} - P_{Seco}}{P_{Seco}} \times 100 \quad [1]$$

Esta fórmula expresa el porcentaje de hinchamiento (%H) relacionando el peso húmedo del hidrogel hinchado (P<sub>Húmedo</sub>) con el peso del xerogel (P<sub>Seco</sub>).



**Figura 12-** Representación esquemática del proceso de hinchamiento de un xerogel y factores que afectan al proceso. Katime, I. Hidrogeles Inteligentes.

### 5.3. ESTUDIO DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO

El estudio de liberación de nitrato a partir de los hidrogeles sintetizados se llevó a cabo en dos medios diferentes, agua Milli-Q y en una disolución simulada de suelo, cuya composición fué especificada anteriormente.

Cada xerogel se introdujo en recipientes de plástico con 100mL de agua Milli-Q o disolución simulada de suelo en un baño termostático [Figura 13] a 25°C y 150 rpm. A diferentes intervalos de tiempo, se tomaba una alícuota de 1 ml del medio, que era introducida en viales específicos para su posterior análisis por cromatografía iónica. Todas las muestras se pusieron por duplicado.

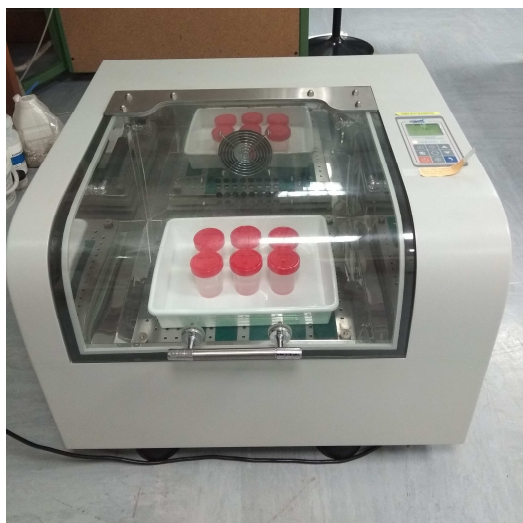


Figura 13- Baño termostático (Optic Ivymen System)

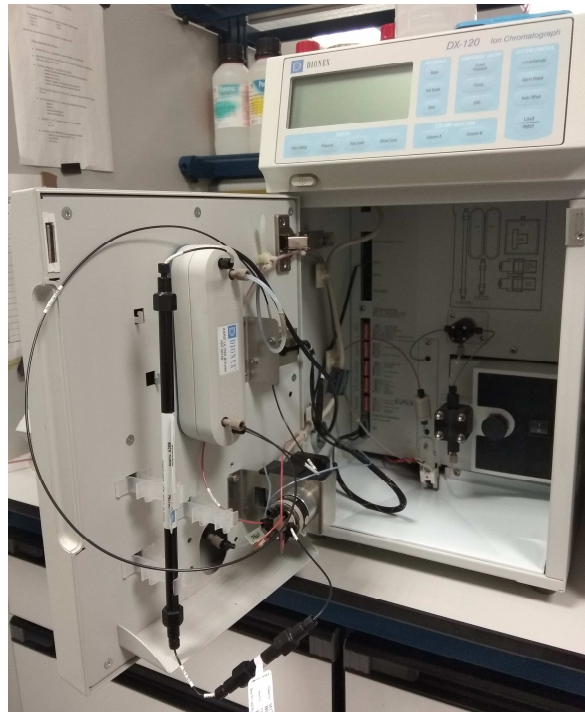
#### 5.3.1. Método Analítico

Tras una amplia revisión bibliográfica se comprobó que uno de los métodos más efectivos para la determinación de la concentración de iones nitrato era la cromatografía iónica.<sup>26</sup> De hecho, la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (EPA) recomienda la determinación de nitratos y nitritos por este método.<sup>27</sup>

Por tanto, todos los análisis se realizaron en el equipo cromatográfico, modelo DIONEX DX-120 [Figura 14] perteneciente al grupo de investigación RNM335 de la UAL. Las condiciones de operación y variables del sistema son las que se detallan a continuación:

Fase móvil: disolución 9 mM de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (99%) (Panreac)  
Flujo del eluyente: 1 ml/min  
Cantidad de muestra inyectada: 1 ml  
Presión: 2200-2400 psi  
Conductividad: 20-25  $\mu\text{S}$   
Columna supresora: ASRS ULTRA II- 4 mm (Dionex)  
Columna de separación: IonPac AS9-HC 4 x 250 mm (Dionex)

La recta de calibrado se hizo preparando una serie de disoluciones de nitrato sódico de concentración perfectamente conocida comprendida entre 1 y 50 mg/L. Una vez preparadas, las disoluciones se filtraron a través de un filtro de nylon de tamaño de poro de 0,2  $\mu\text{m}$  y fueron inyectadas por duplicado en el cromatógrafo en las condiciones anteriormente citadas.

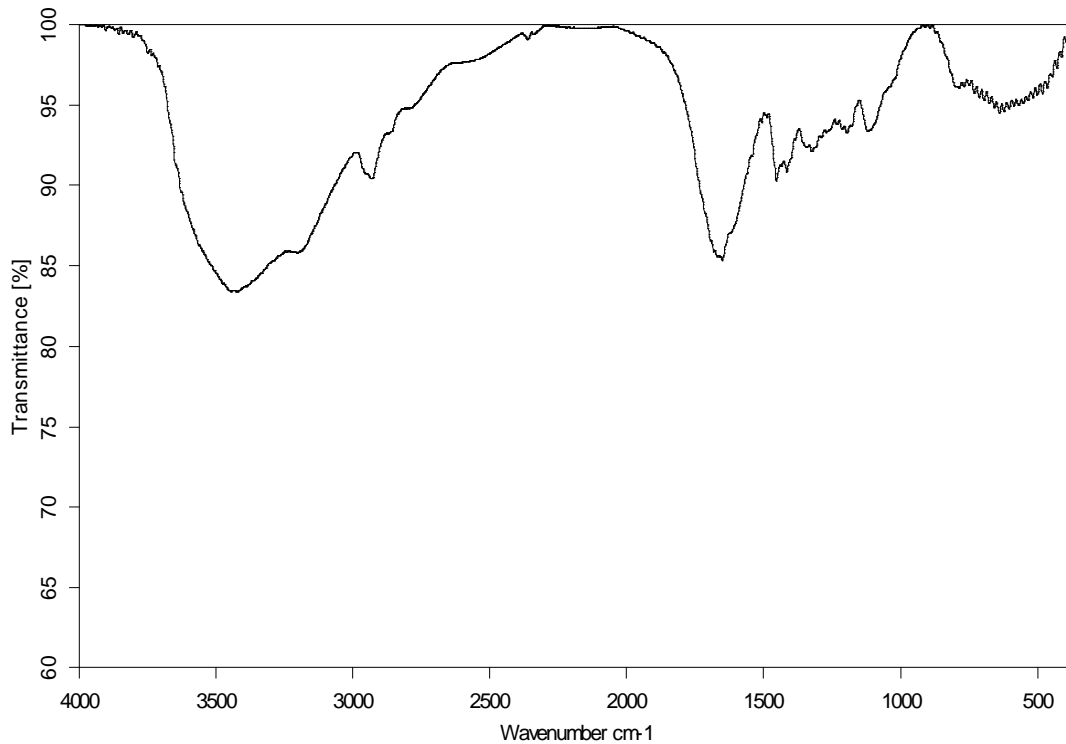


**Figura 14-** Equipo cromatográfico DIONEX DX-120

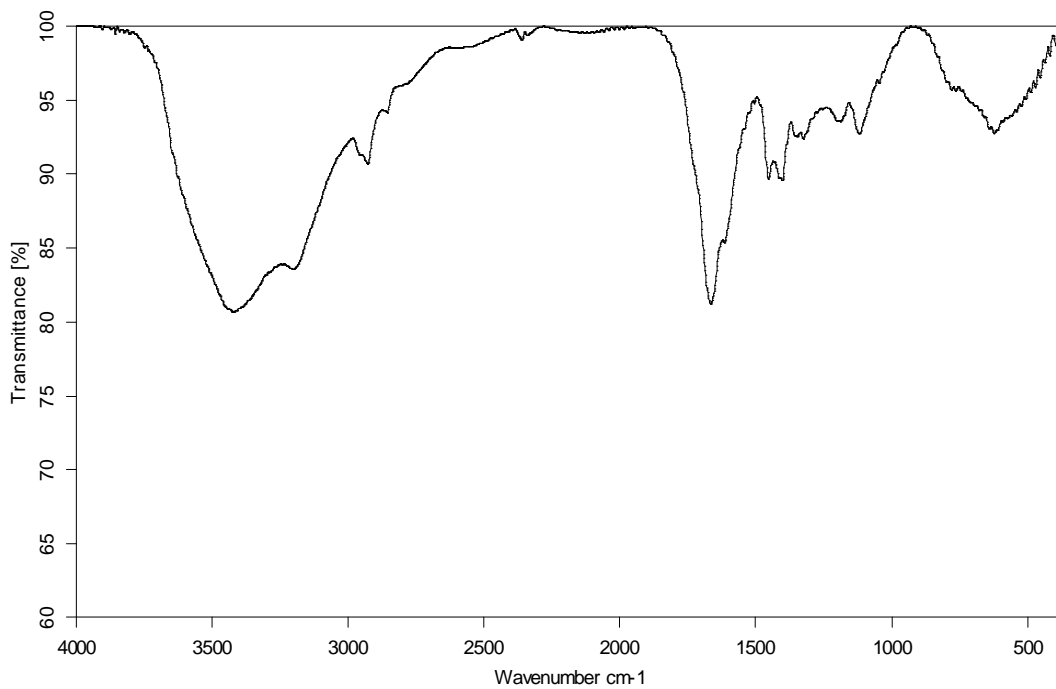
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA IR

Los espectros IR obtenidos para los xerogeles que no contenían nitrato se muestran en las **Figuras 15,16,17 y 18**.

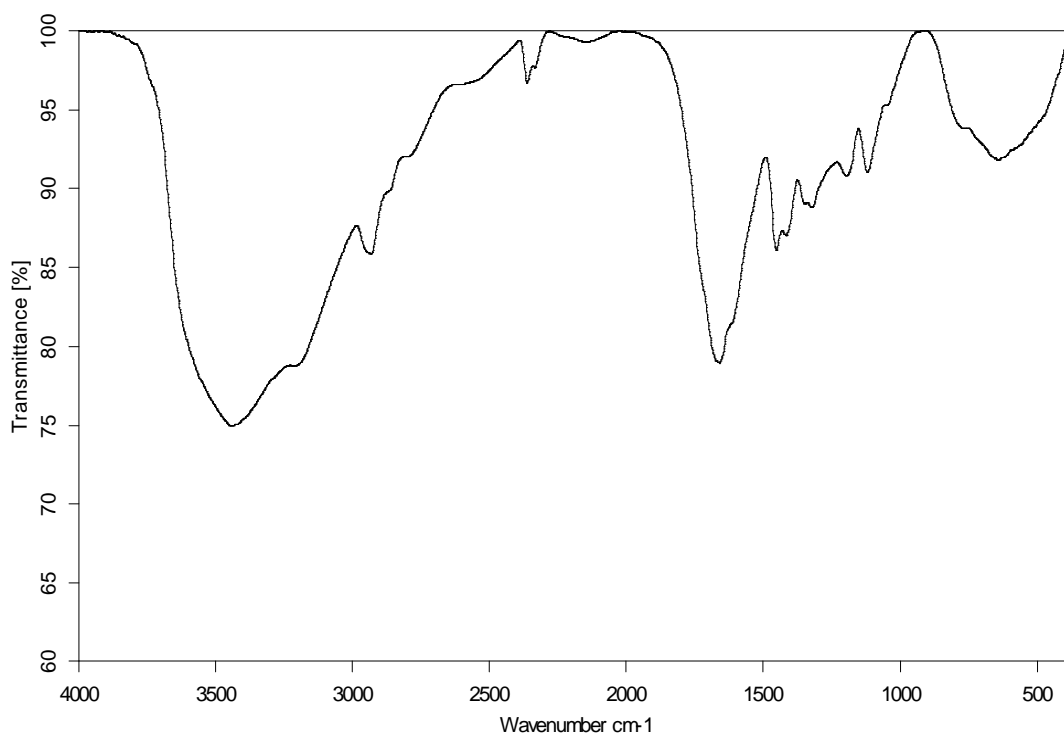


**Figura 15-** Espectro IR del Hidrogel 1MBA/61%AM sin  $\text{KNO}_3$

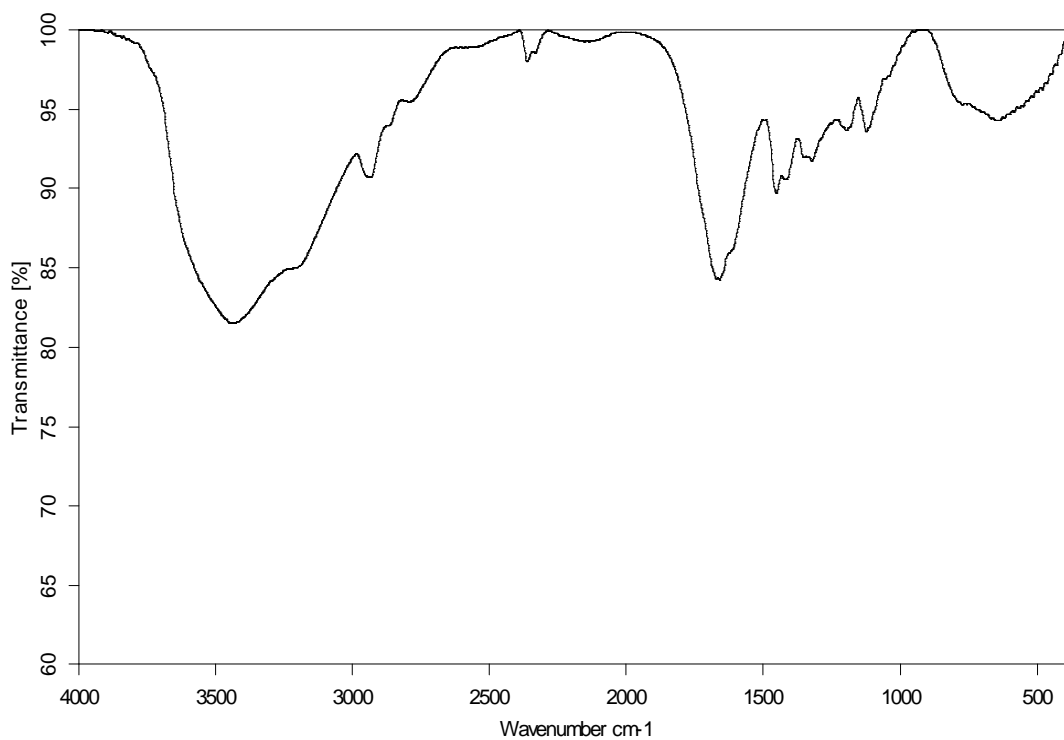


**Figura 16-** Espectro IR del Hidrogel 2MBA/61%AM sin  $\text{KNO}_3$





**Figura 17-** Espectro IR Hidrogel 4 MBA/61%AM sin KNO<sub>3</sub>

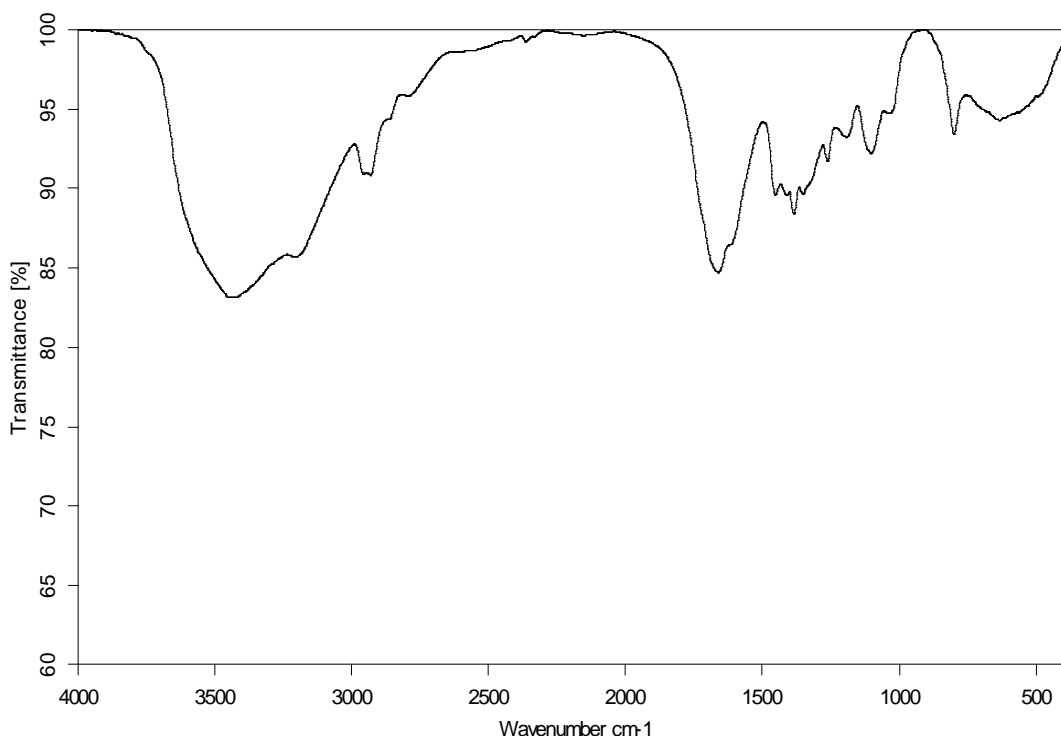


**Figura 18-** Espectro IR Hidrogel 1 MBA/70%AM sin KNO<sub>3</sub>

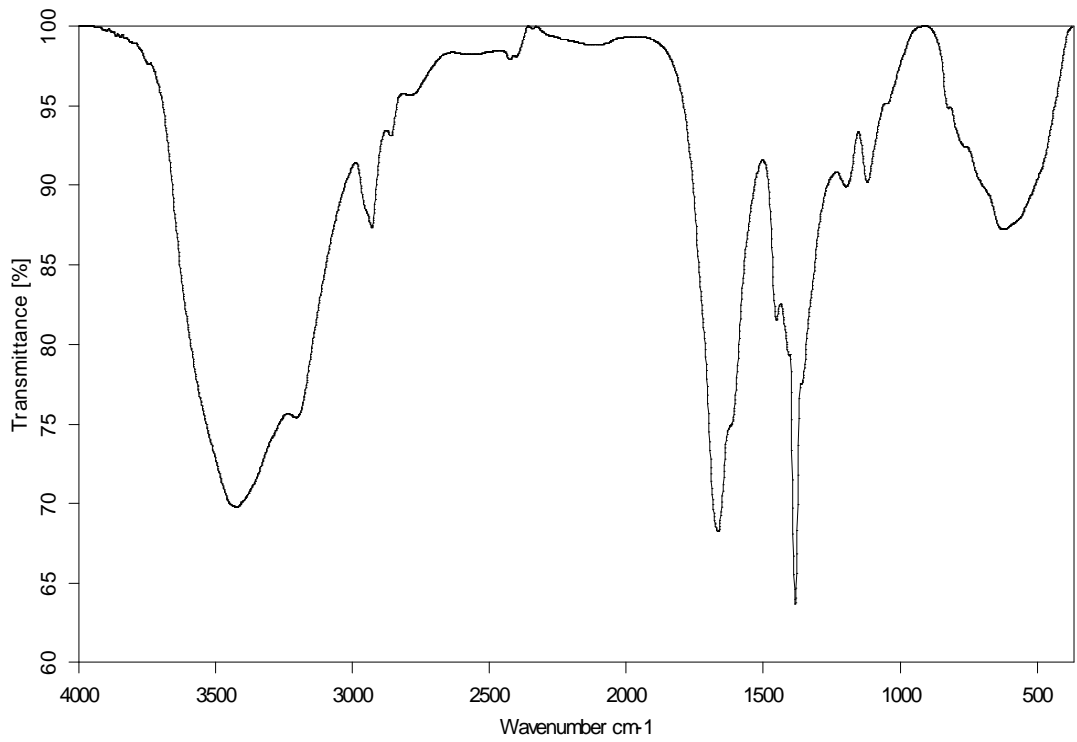
Analizando en detalle cada espectro, vemos que no presentan diferencias notables entre ellos, a pesar de no tener la misma proporción de monómero y/o agente entrecruzante.

Presentan en común una banda ancha situada entre  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace O-H de las capas entrecruzadas de hidroxilo y agua.<sup>28</sup> A  $2930\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda de poca intensidad que corresponderá a un estiramiento -CH<sub>2</sub>.<sup>29</sup> A  $1708\text{ cm}^{-1}$  y  $1673\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde al estiramiento C=O de la acrilamida y del ácido itacónico.<sup>30</sup> A  $1455\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal con un pequeño hombro que corresponde a una vibración de flexión -CH<sub>2</sub>, el cual proviene del ácido itacónico.<sup>31</sup> La banda observada a  $2300\text{ cm}^{-1}$  en algunos espectros corresponde a CO<sub>2</sub> presente en el ambiente.

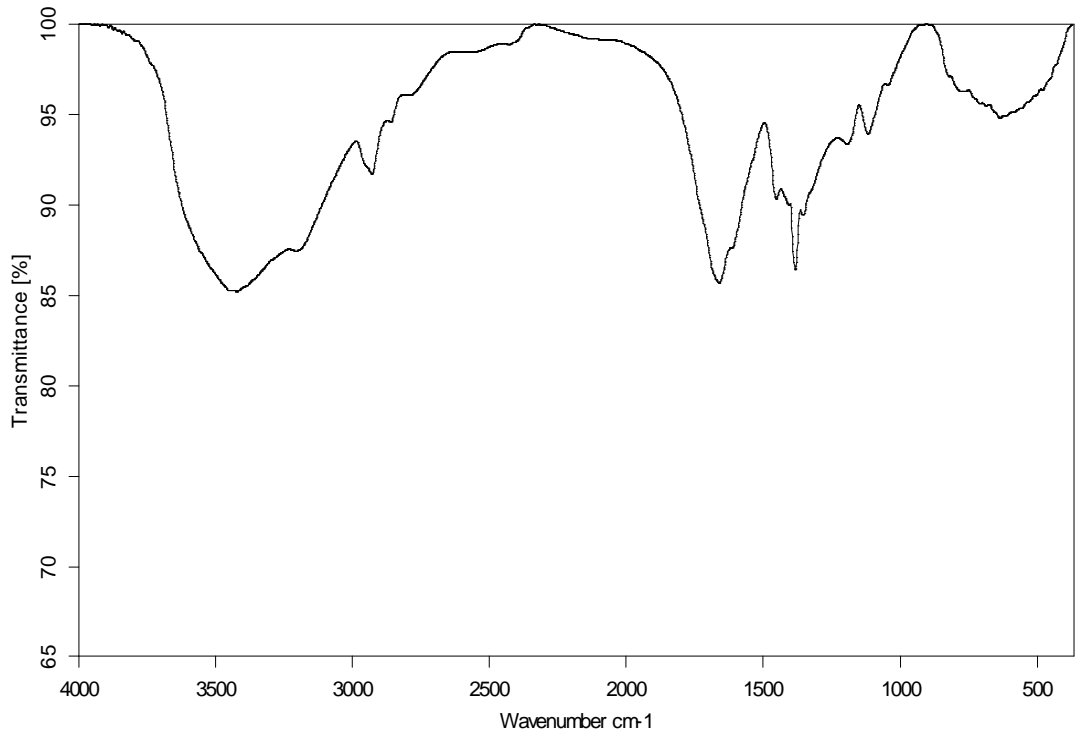
En cuanto a los espectros de IR de los xerogeles que contienen nitrato, éstos se muestran en las **Figuras 19,20,21 y 22**.



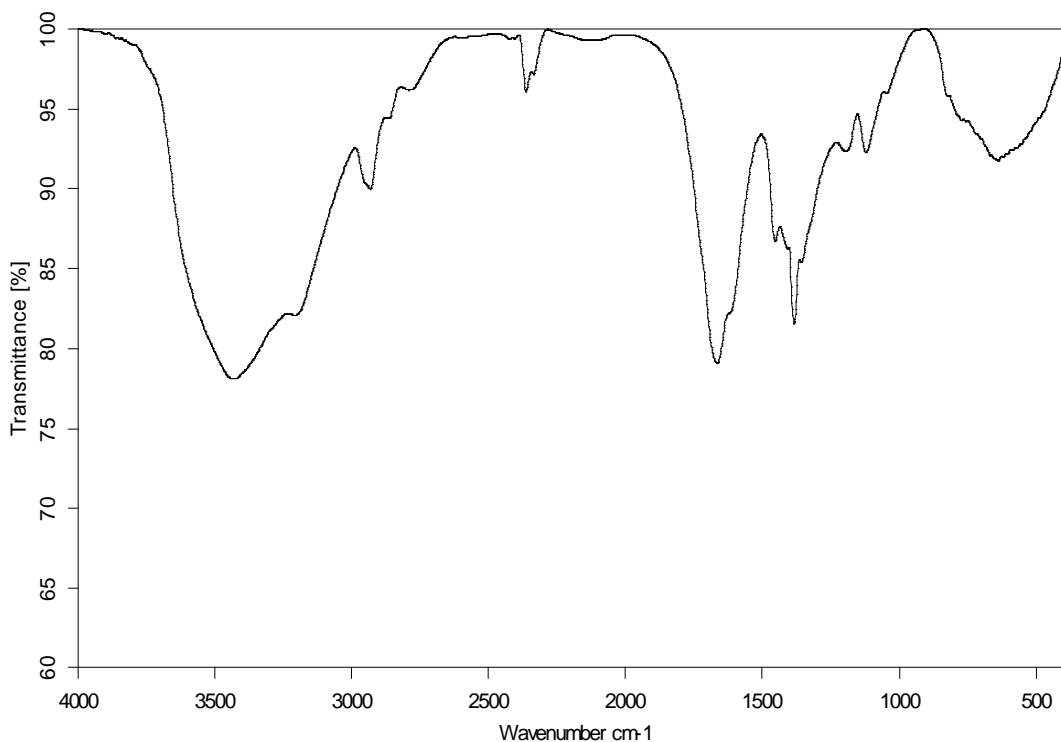
**Figura 19-** Espectro IR del Hidrogel 1 MBA/61% AM con KNO<sub>3</sub>



**Figura 20-** Espectro IR del Hidrogel 2 MBA/61% AM con KNO<sub>3</sub>



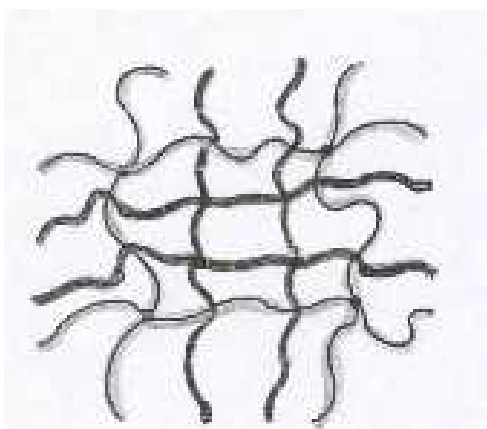
**Figura 21-** Espectro IR del Hidrogel 4 MBA/61% AM con KNO<sub>3</sub>



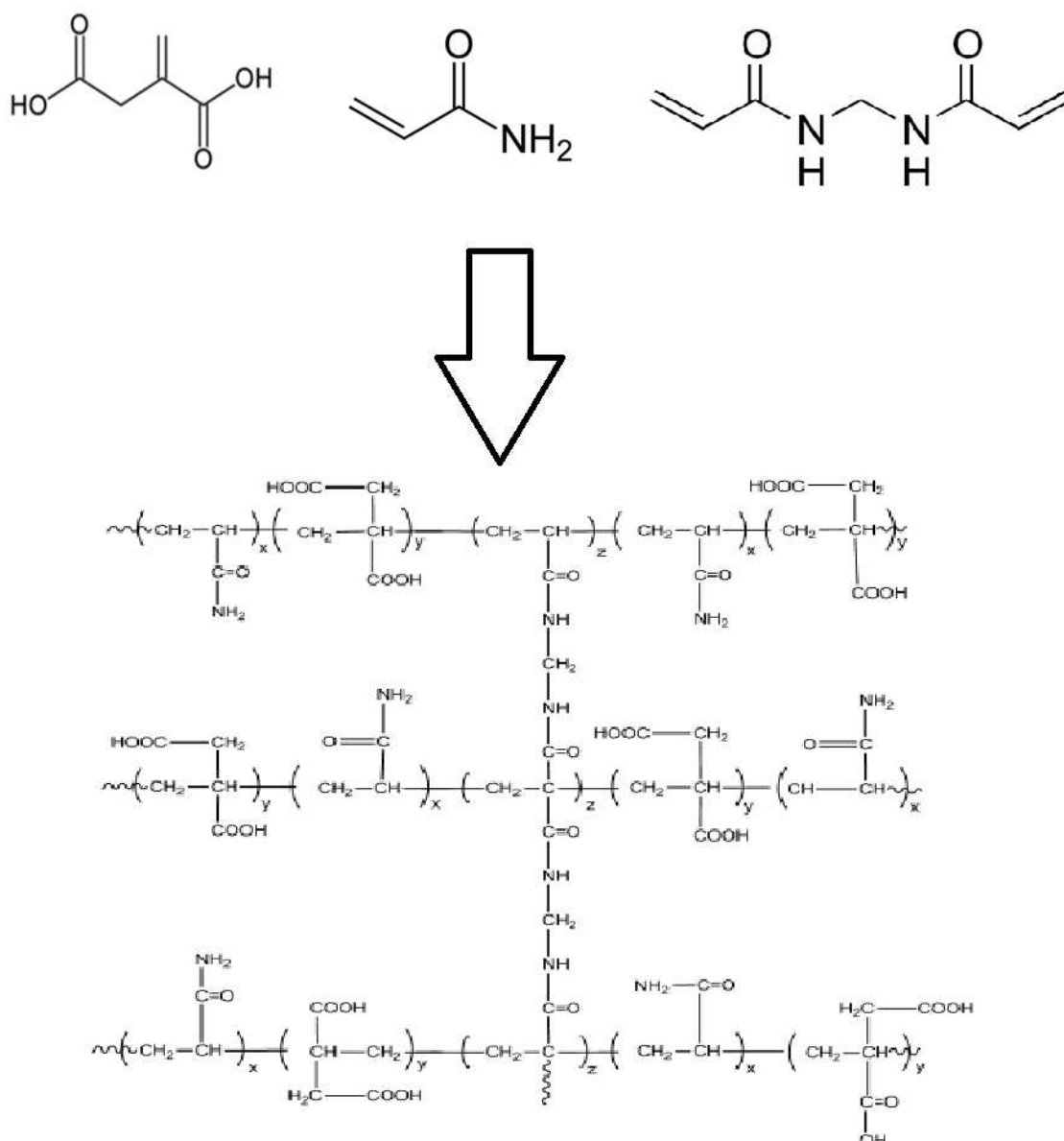
**Figura 22-** Espectro IR del Hidrogel 1 MBA/70% AM con  $\text{KNO}_3$

Como puede observarse, la única diferencia entre los espectros de los xerogeles en ausencia o no de nitrato en su composición, es la aparición de una banda a  $1380\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, asignada al ion nitrato, lo que confirma que éste ha sido incorporado satisfactoriamente en la matriz polimérica.<sup>32</sup>

Atendiendo a los resultados obtenidos, se justifica la estructura de hidrogel que se propone a continuación en las **Figuras 23 y 24**:<sup>31</sup>



**Figura 23-** Esquema representativo de red polimérica entrecruzada (Polímero sintetizado en bloque)



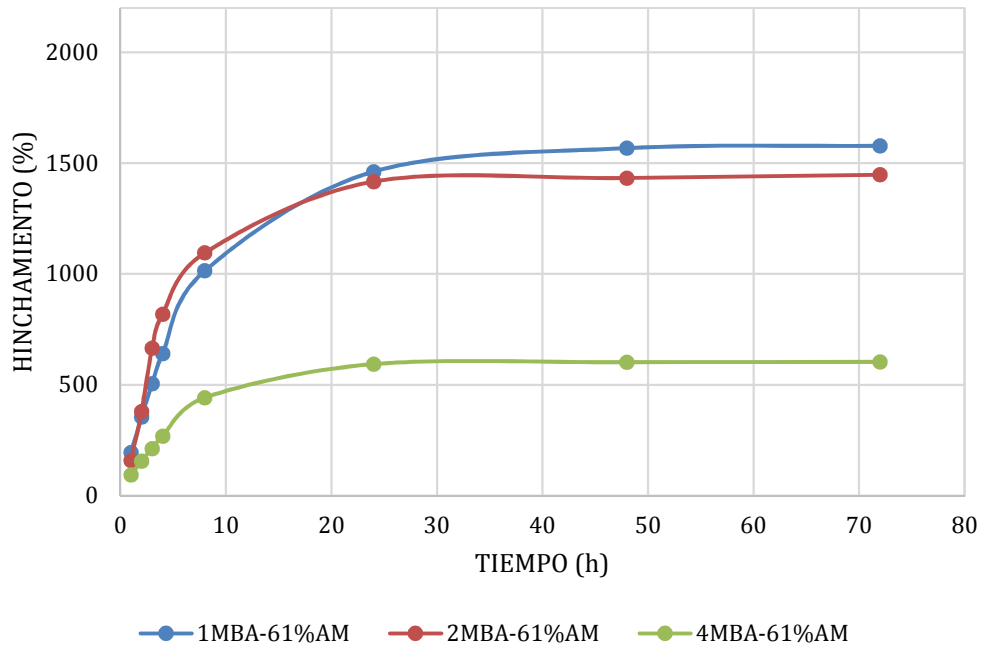
**Figura 24-** Esquema representativo de reacción de copolimerización de AM, MBA y ácido itacónico.

## 6.2. ESTUDIO DEL GRADO DE HINCHAMIENTO

### 6.2.1. Hidrogeles sin KNO<sub>3</sub>

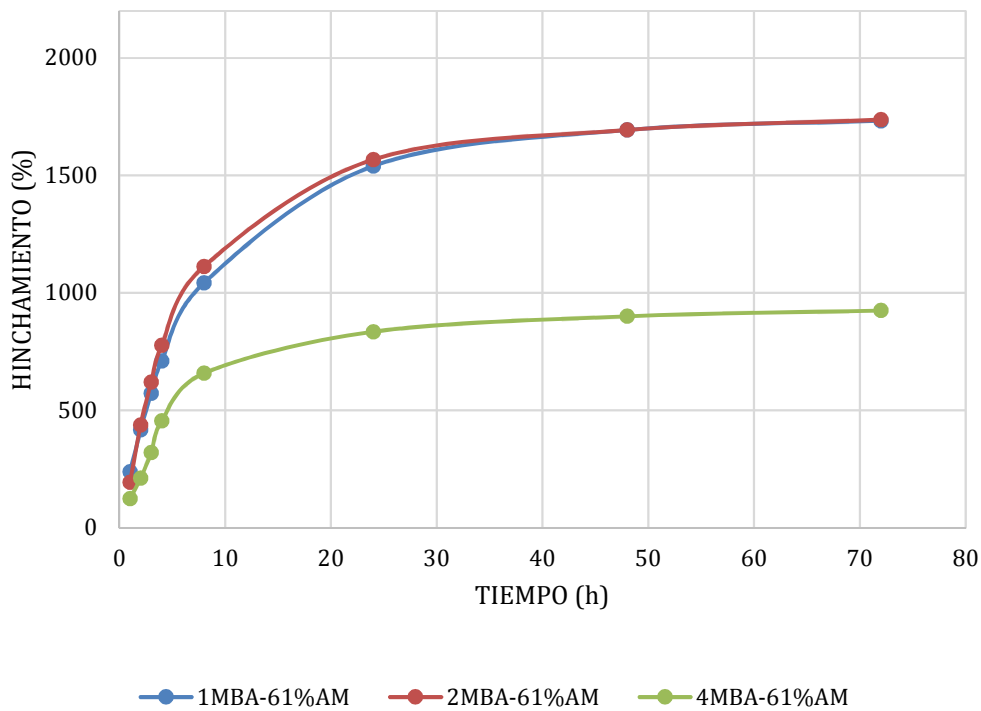
Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.2., se ha procedido, en primer lugar, a comparar la cinética de hinchamiento para los hidrogeles con distinta proporción de agente entrecruzante e igual cantidad de AM, tanto en agua Milli-Q [Figura 25] como en disolución simulada de suelo [Figura 26] en ausencia de KNO<sub>3</sub>.

### Agua Milli-Q



**Figura 25-** Grado de hinchamiento en hidrogeles sin  $\text{KNO}_3$  con distinta proporción de agente entrecruzante e igual proporción de acrilamida en agua Milli-Q.

### Disolución simulación suelo



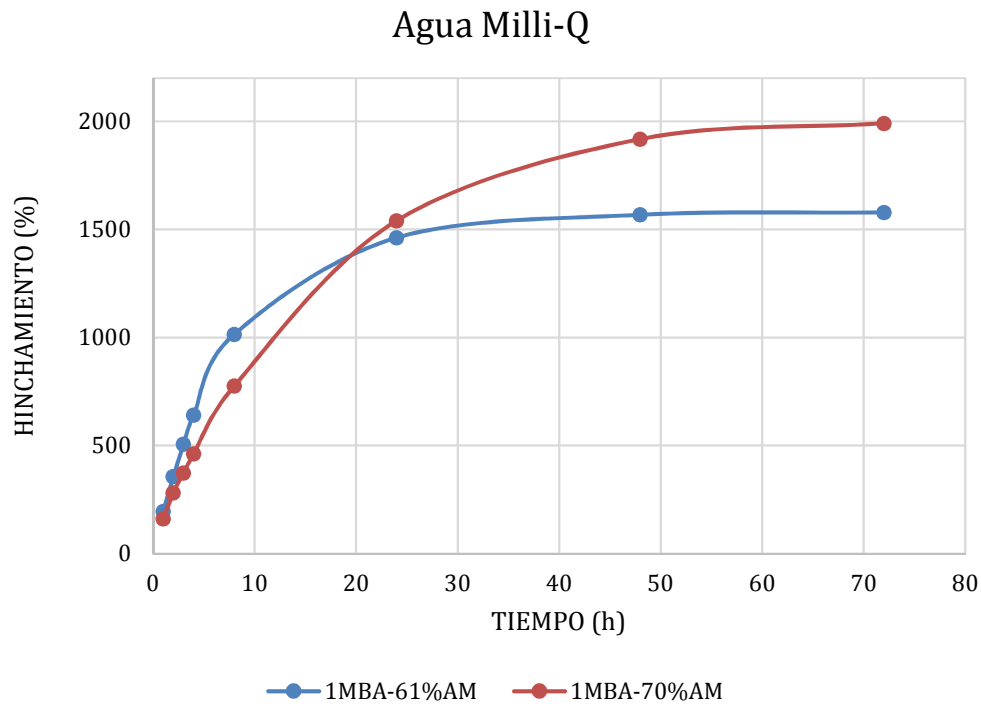
**Figura 26-** Grado de hinchamiento en hidrogeles sin  $\text{KNO}_3$  con distinta proporción de agente entrecruzante e igual proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

Los resultados obtenidos en ambos medios muestran que los hidrogeles 1MBA y 2MBA presentan un grado de hinchamiento mucho mayor que el hidrogel 4MBA. Una mayor cantidad de agente entrecruzante es directamente proporcional a un mayor grado de entrecruzamiento del hidrogel, factor estrechamente relacionado con la elasticidad mecánica de la superficie del polímero. Al haber una proporción cuatro veces mayor de agente entrecruzante en el hidrogel 4MBA, la elasticidad se verá muy reducida (junto a la flexibilidad molecular) provocando que la capacidad de hinchamiento del hidrogel sea mucho menor, ya que la fuerza ejercida por la superficie del polímero, que es opuesta a la entrada de disolvente a la red, será mayor, haciendo que éste sea menos susceptible a albergar en su interior el disolvente. Además, un mayor grado de entrecruzamiento provocará la disminución del tamaño de poro, haciendo que la entrada de disolvente al gel sea más dificultosa.<sup>33</sup>

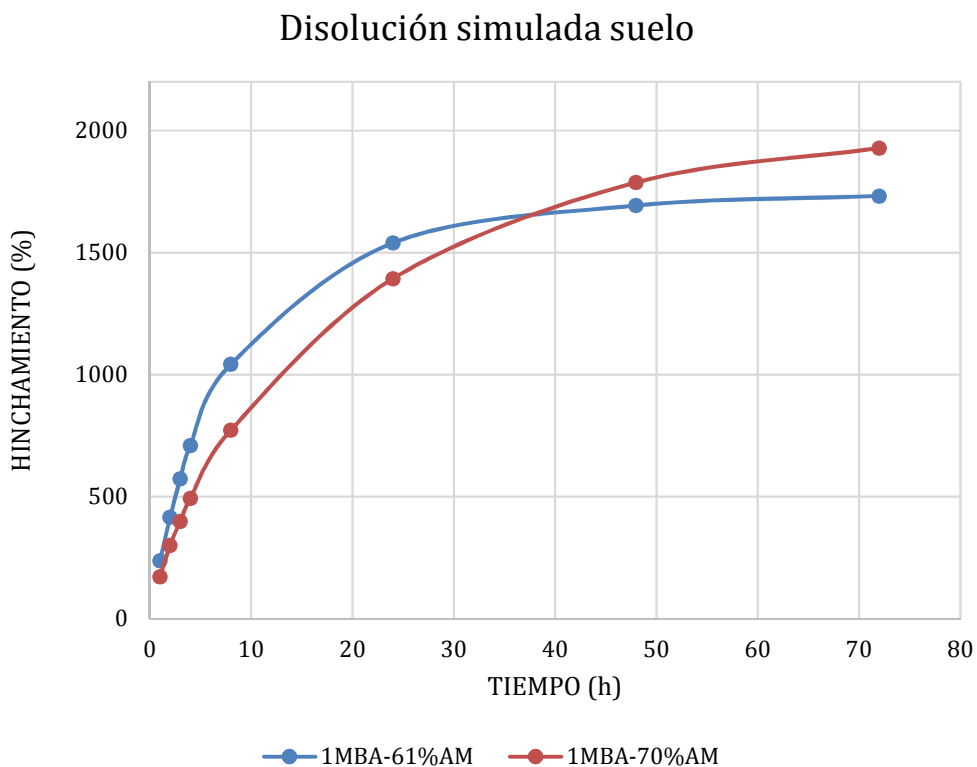
El comportamiento similar que experimentan los hidrogeles 1MBA y 2MBA en disolución simulada de suelo podría justificarse si tenemos en cuenta que se están produciendo dos efectos simultáneos y contrapuestos. Por un lado, cabría esperar que el hidrogel 1MBA presentase un mayor grado de hinchamiento que el 2MBA, sin embargo, el menor grado de repulsiones electrostáticas generadas por los grupos funcionales ionizados del 1MBA con los iones entrantes del medio exterior, así como la mayor flexibilidad de las cadenas poliméricas de este hidrogel permiten que éste adopte una conformación estructural tal que el grado de hinchamiento producido en este caso sea algo inferior al esperado. Por otro lado, al presentar el 2MBA mayor cantidad de grupos funcionales ionizados y una mayor rigidez, tenderá a expandir su estructura de tal manera que estas repulsiones electrostáticas se minimicen alcanzando una tensión estructural máxima cuya conformación coincide con el grado de hinchamiento del 1MBA.

Por último, indicar que en general, el grado de hinchamiento en todos los hidrogeles en disolución simulada de suelo es ligeramente superior al que se produce en agua Milli-Q. Esto podría deberse a las fuerzas electrostáticas generadas en la matriz del hidrogel entre sus grupos funcionales desprotonados y los iones entrantes de la disolución simulada de suelo, lo que resultaría en la repulsión entre las cadenas poliméricas dando lugar a un aumento en el hinchamiento del hidrogel.

Seguidamente, se comparó el grado de hinchamiento entre hidrogeles con igual proporción de entrecruzante (MBA) y distinta proporción de monómero menor (AM) tanto en agua Milli-Q [Figura 27] como en disolución simulada de suelo [Figura 28] en ausencia de  $\text{KNO}_3$ .



**Figura 27-** Grado de hinchamiento en hidrogeles sin  $\text{KNO}_3$  con igual proporción de agente entrecruzante y distinta proporción de acrilamida en agua Milli-Q.



**Figura 28-** Grado de hinchamiento en hidrogeles sin  $\text{KNO}_3$  con igual proporción de agente entrecruzante y distinta proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

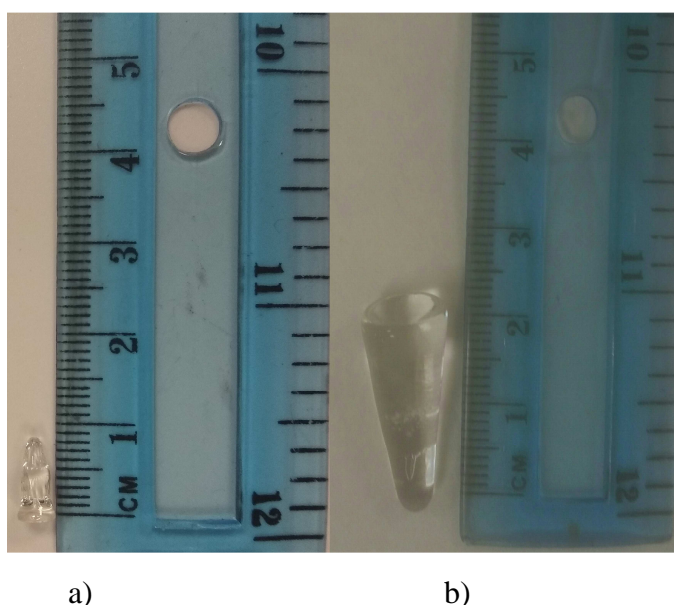


Tal y como se ha descrito en la Introducción, la ausencia de disolvente en el interior del hidrogel provoca que la diferencia de potencial químico entre la red polimérica y el disolvente del medio sea mayor, favoreciendo así que éste último penetre en su interior, sucediendo esto en el transcurso de las 10 primeras horas. A medida que el tiempo transcurre, vemos que esta tendencia se suaviza, debido a que, a más cantidad de disolvente en el interior del hidrogel, mayor será la fuerza elástico-retráctil (fuerza física) que se opondrá a la entrada de disolvente.

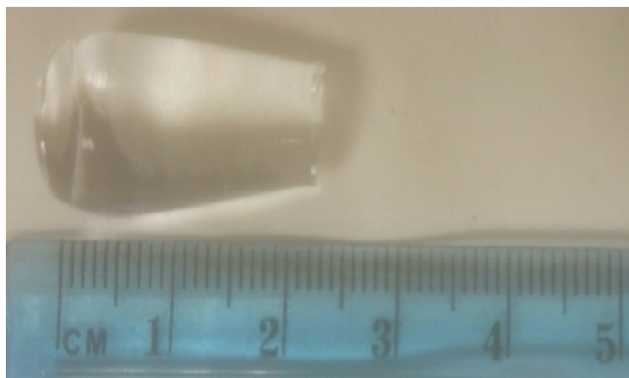
En el estudio en agua Milli-Q [Figura 27] vemos cómo a un tiempo aproximado de 48 horas la cinética de hinchamiento tiende a estabilizarse. Esto se debe a que se alcanza un equilibrio termodinámico entre el medio y el hidrogel. La fuerza física generada por el estiramiento de las redes de polímero es igual a la fuerza ejercida por la entrada de disolvente, haciendo que el hidrogel mantenga un volumen constante, es decir, que se detenga el hinchamiento. Si comparamos entre ambos hidrogeles (1MBA/61%AM y 1MBA/70%AM), observamos que existe una relación directa entre la proporción de acrilamida (AM) y el hinchamiento. A mayor cantidad de AM, mayor capacidad de hinchamiento posee el hidrogel, lo cual es debido a que una mayor cantidad de monómero menor en el hidrogel aporta mayor carácter hidrofílico al sistema, mejorando las propiedades mecánicas de su superficie, y por tanto siendo más favorable la red polimérica al estiramiento.

Si analizamos ahora la cinética de hinchamiento en disolución simulada de suelo [Figura 28], se puede observar que apenas existe una diferencia significativa con respecto a la cinética de hinchamiento en agua Milli-Q. Esto es debido a que la disolución simulada de suelo presenta una concentración muy baja de iones (0,006 M).

Sin embargo, se tarda algo más en alcanzar el tiempo de equilibrio en la disolución simulada de suelo, sobre todo para el hidrogel con mayor proporción de acrilamida. Esto podría explicarse porque el potencial de la disolución simulada de suelo es menor que el del agua Milli-Q y, por otro lado, el carácter hidrofílico de la acrilamida disminuye conforme aumenta la presencia de iones en el medio.



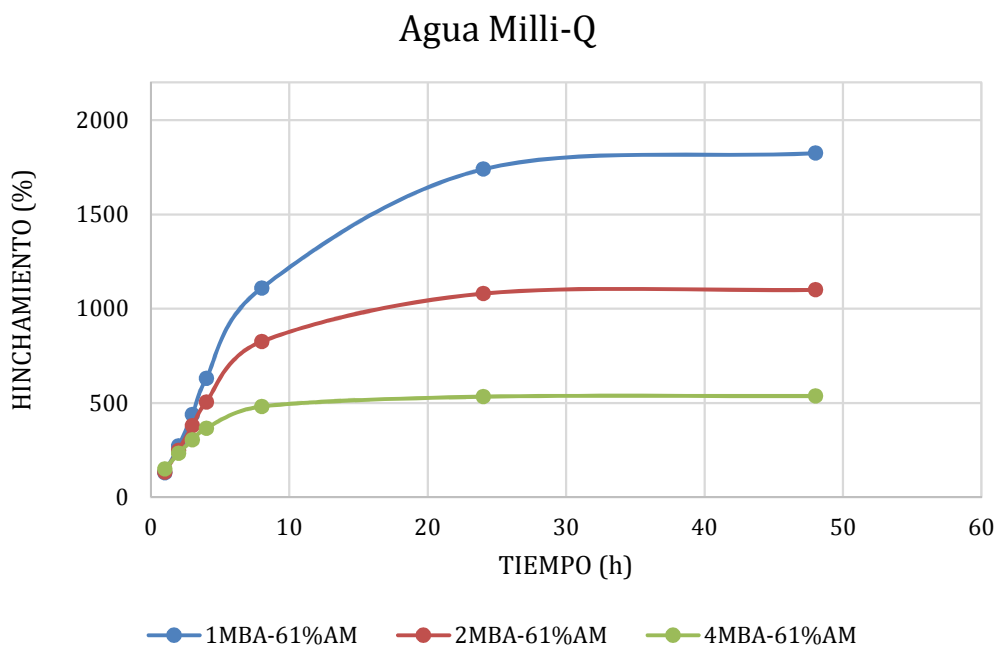
**Figura 29-** Xerogel 1MBA/61%AM (a) e hidrogel 1MBA/61%AM en agua Milli-Q (equilibrio) (b)



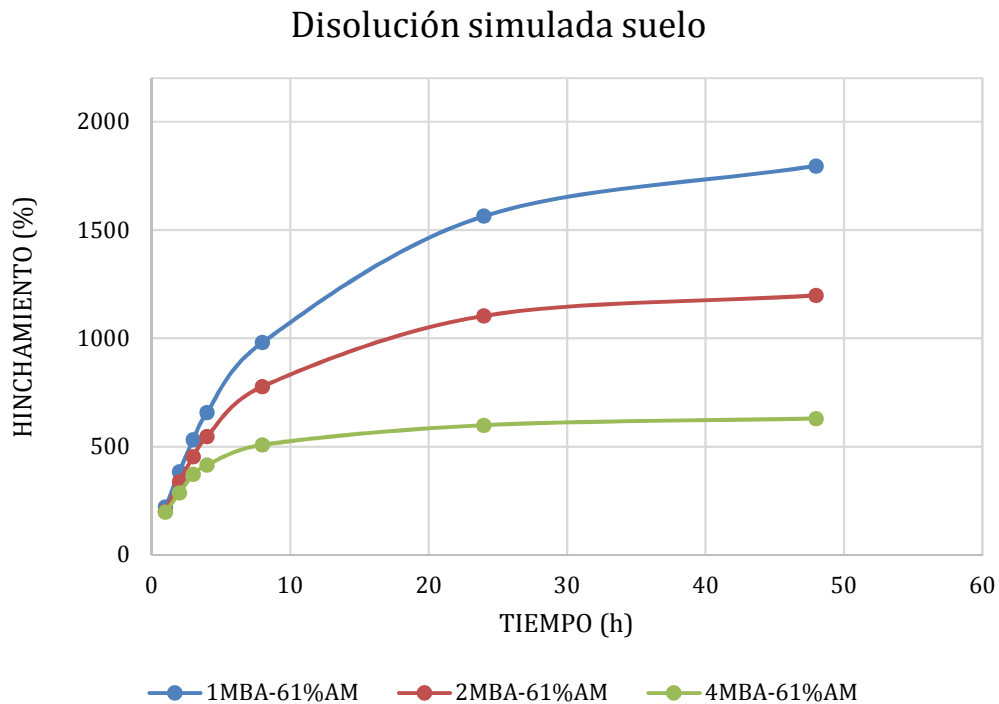
**Figura 30-** Hidrogel 1MBA/70%AM una vez alcanzado el equilibrio de hinchamiento agua Milli-Q

### 6.2.2. Hidrogeles con $\text{KNO}_3$

Tal y como se puede observar en las **Figuras 31 y 32** el grado de hinchamiento en ambos medios, decrece de forma notable con el aumento en la proporción de agente entrecruzante en la composición del hidrogel, hecho que, como ya se indicó anteriormente, produce una mayor densidad de entrecruzamiento que limita la movilidad de las cadenas, aumentando así la fuerza elástica que se opone al hinchamiento.

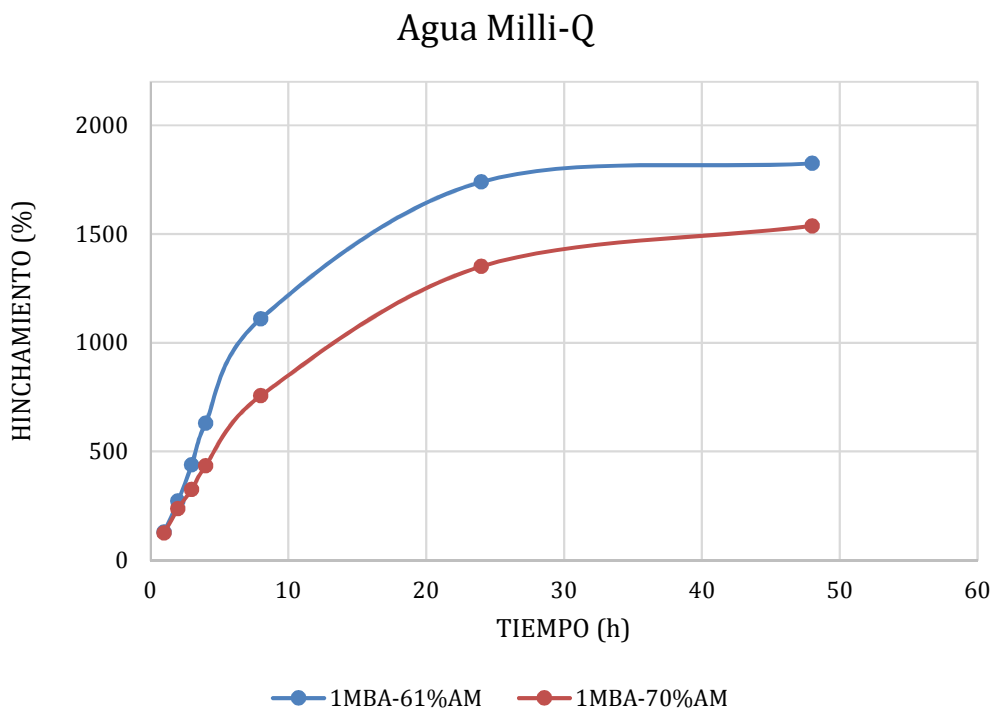


**Figura 31-** Grado de hinchamiento en hidrogeles con  $\text{KNO}_3$  con distinta proporción de agente entrecruzante e igual proporción de acrilamida en agua Milli-Q.

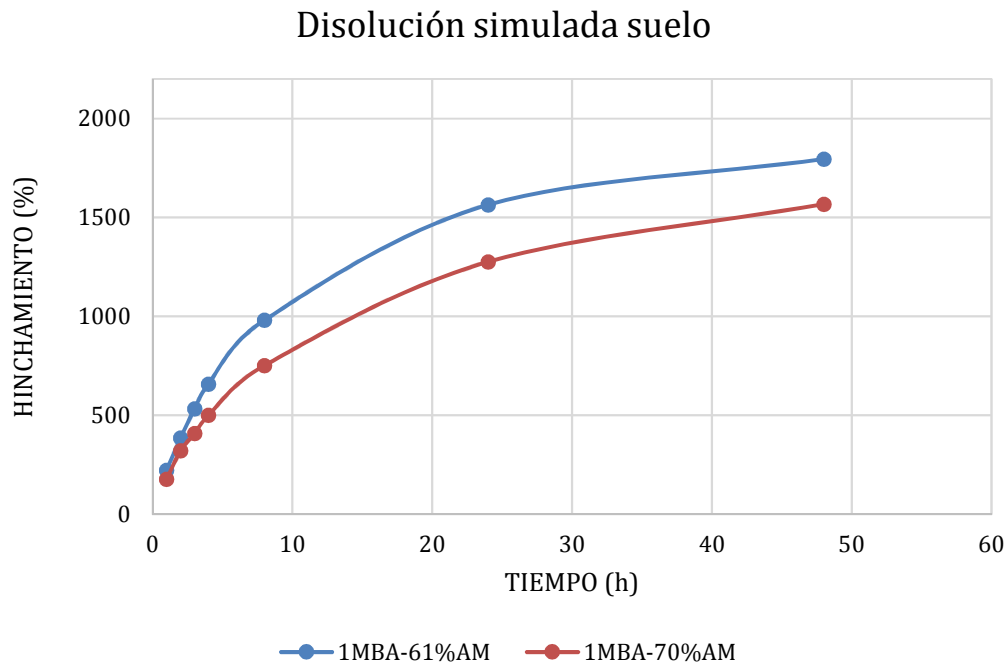


**Figura 32-** Grado de hinchamiento en hidrogeles con  $\text{KNO}_3$  con distinta proporción de agente entrecruzante e igual proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

En las **Figuras 33 y 34**, se recogen los resultados obtenidos en el hinchamiento de los hidrogeles en presencia de nitrato y donde se ha variado la proporción de acrilamida.



**Figura 33-** Grado de hinchamiento en hidrogeles con  $\text{KNO}_3$  con igual proporción de agente entrecruzante y distinta proporción de acrilamida en agua Milli-Q.



**Figura 34-** Grado de hinchamiento en hidrogel con  $\text{KNO}_3$  con igual proporción de agente entrecruzante y distinta proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

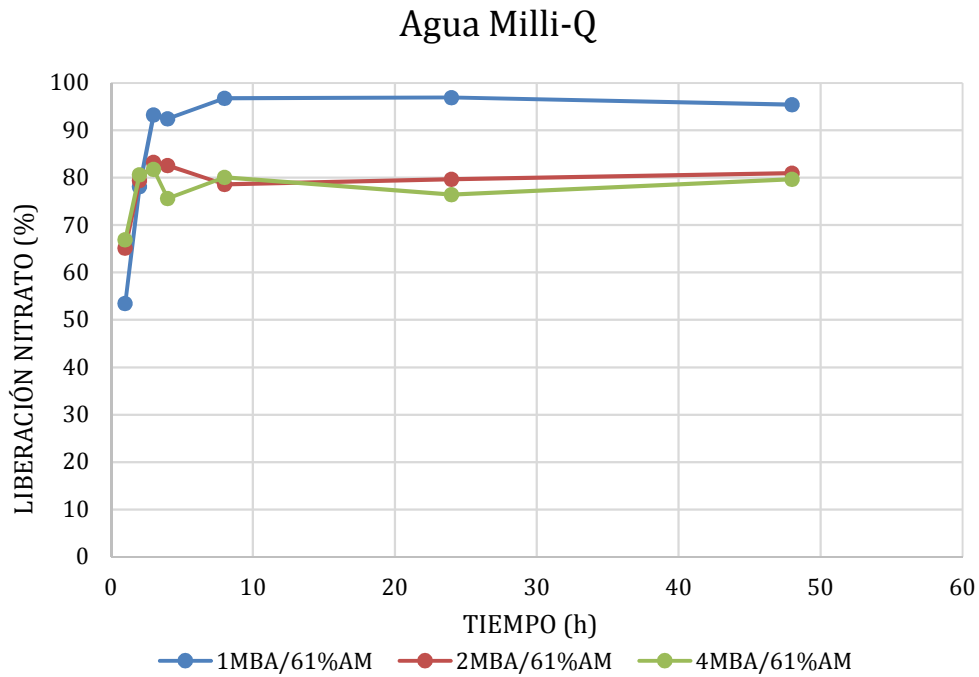
En ambas figuras se observa que el grado de hinchamiento en los dos medios estudiados disminuye con el aumento de la proporción de la acrilamida. Esto se debe a que la presencia de los iones nitratos en la matriz polimérica disminuye el carácter hidrofílico de la acrilamida, por lo que se bloquea de forma parcial las interacciones con las moléculas del medio exterior.

Por último, la presencia de iones nitrato en los hidrogel, atenúa el efecto de la fuerza iónica provocando que apenas haya diferencia en el grado de hinchamiento.

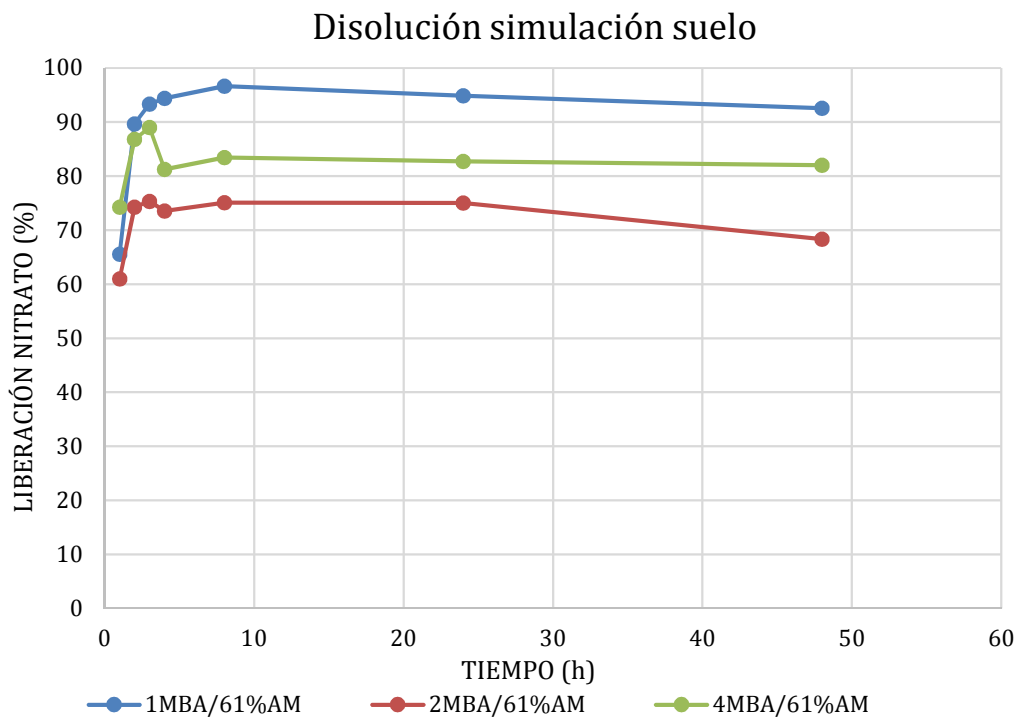
Teniendo en cuenta todo lo discutido anteriormente, en el Anexo I se recogen las figuras correspondientes al estudio del grado de hinchamiento para los hidrogel sintetizados de forma independiente y en los dos medios analizados.

### 6.3. ENSAYOS DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO

Se ha realizado el análisis de la liberación de iones nitrato en hidrogeles que presentaban igual proporción de acrilamida (AM) y diferente cantidad de agente entrecruzante (MBA) tanto en agua MilliQ [Figura 35] como en disolución simulada de suelo [Figura 36].



**Figura 35-** Cinética de liberación de iones nitrato a partir de hidrogeles con distinta proporción de agente entrecruzante e igual proporción de acrilamida en agua Milli-Q



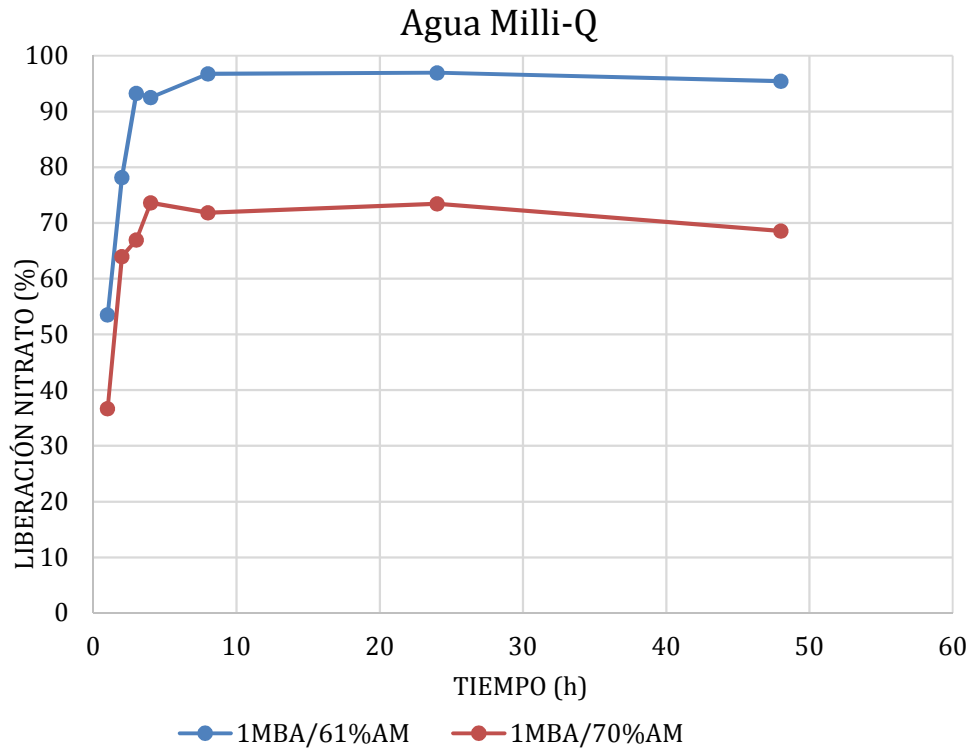
**Figura 36-** Cinética de liberación de iones nitrato a partir de hidrogel con distinta proporción de entrecruzante e igual proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

En la **Figura 35**, se observa que el hidrogel 1MBA libera un mayor porcentaje de nitrato que el 2MBA y el 4MBA. La mayor proporción de agente entrecruzante en la matriz del polímero disminuye el espacio libre entre las cadenas poliméricas del hidrogel, dificultando la difusión de nitrato hacia el medio exterior. Los hidrogel 2MBA y 4MBA liberan una cantidad similar de nitrato al medio, cuando lo esperado sería que el hidrogel con menor grado de entrecruzamiento (2MBA) liberase más nitrato. Esto es debido a la pérdida de la estructura del hidrogel 4MBA, que al tener un grado alto de entrecruzamiento se descompuso en varios fragmentos, provocando así una liberación mayor de la esperada.

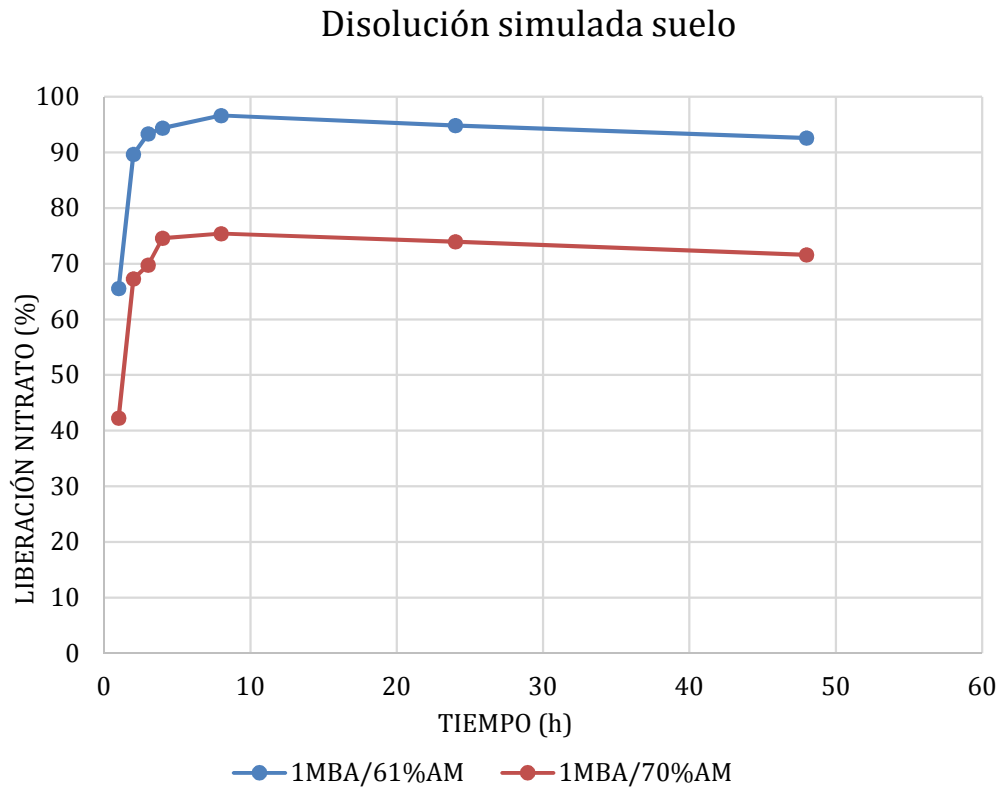
De igual manera, en disolución simulada de suelo [**Figura 36**], todos los hidrogel presentaron el mismo comportamiento indicado anteriormente, incluida la fractura del hidrogel 4MBA.

De acuerdo con los resultados mostrados, la liberación de los iones nitrato es ligeramente inferior en disolución simulada de suelo que en agua Milli-Q. Este hecho podría justificarse en base a que la difusión de los iones nitrato hacia el exterior del hidrogel se ve más impedida por la presencia de aniones en el medio.

A continuación, se analizó la cinética de liberación de iones nitrato en aquellos hidrogel que presentaban distinta proporción de acrilamida (AM) e igual cantidad de agente entrecruzante (MBA) [**Figura 37** y **Figura 38**].



**Figura 37-** Cinética de liberación de iones nitrato a partir de hidrogeles con igual proporción de agente entrecruzante y diferente proporción de acrilamida en agua Milli-Q.



**Figura 38-** Cinética de liberación de iones nitrato a partir de hidrogeles con igual proporción de agente entrecruzante y diferente proporción de acrilamida en disolución simulada de suelo.

A la vista de los resultados, se observa una clara diferencia en el comportamiento de liberación de nitratos de ambos hidrogeles en los dos medios. Así, se aprecia que la cantidad de nitrato liberada es mucho mayor (aproximadamente un 30%) en el hidrogel con menor proporción de acrilamida. Además, a mayor cantidad de acrilamida (AM) el tamaño de poro del hidrogel es menor, haciendo que la liberación de principio activo se vea impedida y por lo tanto se observa una menor cantidad de nitrato liberado en el medio.

En este caso, la influencia de la fuerza iónica en el medio se ve eclipsada por el fuerte carácter hidrofílico de la acrilamida que aparte de conferir una mayor rigidez a la estructura polimérica, dificulta la difusión de los iones nitrato al medio.

## 7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriormente discutidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Los estudios de caracterización mediante espectroscopía IR ponen de manifiesto la inclusión del principio activo (nitrato) en todos los hidrogeles sintetizados.
- Un aumento en la proporción de agente entrecruzante da lugar a una disminución del grado de hinchamiento para los hidrogeles.
- Un aumento en la proporción de acrilamida da lugar a un aumento del grado de hinchamiento para los hidrogeles
- La presencia de iones en el medio aumenta ligeramente el grado de hinchamiento de los hidrogeles sin nitrato.
- La presencia de iones en el medio no influye en el grado de hinchamiento de los hidrogeles con nitrato.
- Todos los hidrogeles experimentan un máximo de liberación de principio activo (nitrato) a las 8 horas.
- El rango en el porcentaje de nitrato liberado está comprendido entre un 70% y un 100% aproximadamente, siendo el hidrogel 1MBA/61%AM el que mayor cantidad de nitrato libera en todos los casos.
- Aquellos hidrogeles con proporción de agente entrecruzante igual o superior a 4MBA no son aptos para su evaluación como sistemas de liberación controlada de nitratos.
- La composición y propiedades de los hidrogeles sintetizados influyen en la liberación de iones nitrato de manera que éstos se puedan adecuar a los distintos tipos y condiciones de cultivo.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Población Naciones Unidas. <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html> (último acceso: 7 de Julio, 2018).
- (2) Naciones Unidas. Agua. <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/food/index.html> (último acceso: 7 de Julio, 2018).
- (3) Latham, M.C. Nutrición humana en el mundo en desarrollo. *Colección FAO: Alimentación y Nutrición*, n° 29. Capítulo 5: Población, alimentación, nutrición y planificación familiar. <http://www.fao.org/docrep/006/w0073s/w0073s09.htm> (último acceso: 7 de Julio, 2018).
- (4) Boixadera, J.; Cortés, A. Nitratos, Agua y Agricultura, Un Problema Moderno de Utilización Del Suelo. *Horticultura*. **2000**, 44–46.
- (5) García-Serrano Jiménez, P.; Lucena, J. J.; Sebastián, M.; Criado, R.; García, M. N.; Bellido, L. L.; Betrán, J.; Álvaro, A.; Monreal, R.; López, H.; et al. *Guía Práctica de La Fertilización Racional de Los Cultivos En España*. Ministerio de Medioambiente, Medio Rural y Marino,



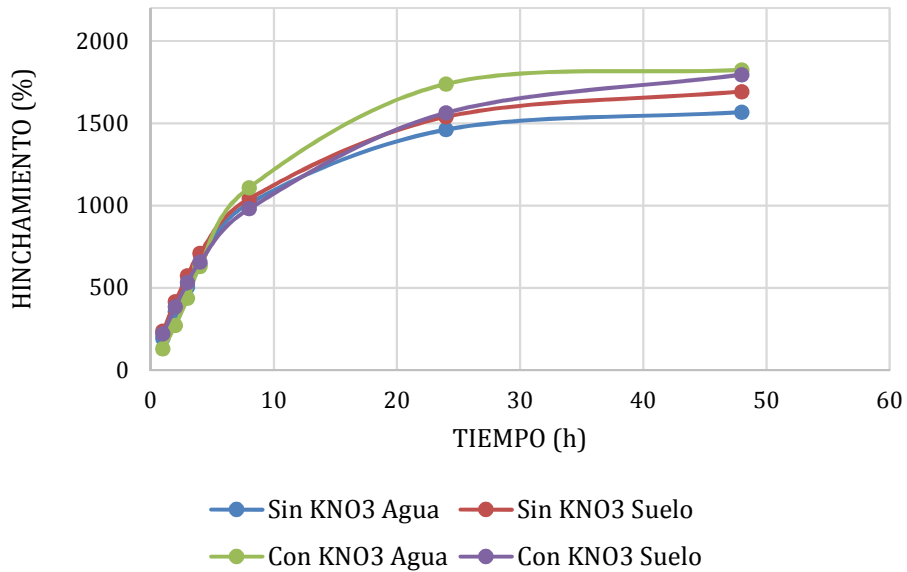
- 2009.
- (6) Spalding, R. F.; Exner, M. E. Occurrence of Nitrate in Groundwater—A Review. *J. Environ. Qual.* **1993**, *22* (3), 392.
  - (7) FAO. Agricultura mundial: hacia los años 2015/2030. Informe resumido. <http://www.fao.org/docrep/004/y3557s/y3557s11.htm> (último acceso: el 7 de Julio, 2018).
  - (8) Troncoso, A. Influencia de La Fertirrigación Sobre El Contenido de Nutrientes En Suelo, Desarrollo de Las Plantas de Olivo y Rendimiento y Calidad de La Cosecha. CSIC, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, 1999, 9–24.
  - (9) López-Rayó, S.; Nadal, P.; Lucena, J. J. Novel Chelating Agents for Iron, Manganese, Zinc, and Copper Mixed Fertilisation in High PH Soil-Less Cultures. *J. Sci. Food Agric.* **2016**, *96* (4), 1111–1120.
  - (10) Neira-Carrillo, A.; Yañez-Muñoz, D.; Aguirre-Zazzali, P.; Amar-Marini, Y.; Vidal-Vilches, S.; Egaña-Palma, R. Encapsulación de Biomoléculas usando polímeros naturales: "un nuevo enfoque en la entrega de fármacos en medicina". *Avances en Ciencias Veterinarias*, **2013**, *28* (2), 31–40.
  - (11) Ramírez, A.; Astudillo, H.; Prin, J.; Moya, L., Rojas de Gáscue, B. Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamientos de aguas potabilizadas. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2012**, 32–35.
  - (12) Soto, D.; Oliva, H. Métodos Para Preparar Hidrogeles Químicos y Físicos Basados En Almidón. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **2012**, *32* (2), 154–175.
  - (13) García, D.; Escobar, J.; Bocourt, M.; Bada, N.; Zaldivar, D.; Katime, I. Influencia Del Agente Entrecruzante y La Composición En Hidrogeles de Poli (Ácido Itacónico-Co-Ácido Metacrílico). *Rev. Iberoam. polímeros* **2003**, *4*, 1–13.
  - (14) Serrano-Ramos, F.L.; Mendizabal-Mijares, E.; *Introducción a La Ciencia de Los Polímeros*, Ed. Guadalajara: México, 2015.
  - (15) Aguilar, Y. Preparación y Evaluación En Suelo de Fertilizantes de Liberación Controlada ( NPK ) Cubiertos Con Polímeros Biodegradables. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia, 2014.
  - (16) Rodríguez-Rodríguez, E. Investigación de Los Métodos de Obtención y Polimerización Del Ácido Itacónico. Tesis Doctoral. Instituto Politécnico Nacional de Ciudad de México, noviembre 2017.
  - (17) Chaves-Ullate, C.; Irias-Mata, A.; Arias-Echandi. M.L. Formación de Acrilamida Durante El Procesamiento de Alimentos. Una Revisión. *R3 revista Costarricense de Salud Pública*, **2015**, *25* (2), 28–35.
  - (18) Lloreda-Blanco, S.A. El Proceso de Polimerización Por Suspensión Inversa Del Ácido Acrílico y Acrilamida. *Ingeniería e Investigación*, **2005**, *57*, 63–71.
  - (19) Suedee, R.; Seechamnaturakit, V.; Canyuk, B.; Ovatlarnporn, C.; Martin, G. P. Temperature Sensitive Dopamine-Imprinted (N,N-Methylene-Bis-Acrylamide Cross-Linked) Polymer and Its Potential Application to the Selective Extraction of Adrenergic Drugs from Urine. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114* (2), 239–249.
  - (20) Díez Peña, E. Desarrollo y Caracterización de Hidrogeles Poliméricos Con Aplicación En La Liberación Controlada de Fármacos. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
  - (21) Illum, L.; Davis, S. Polymers in Controlled Drug Delivery. *Medical Plastics and Biomaterials*, **1997**.
  - (22) Katime, I. Hidrogeles Inteligentes. *Rev. Iberoam. Polímeros* **2000**, *5* (5), 10.
  - (23) Cornejo, J.; Katime, I. Caracterización de Hidrogeles Con Base de Ácido Itacónico Para La Liberación de Ciclosporina. *Rev. Iberoam. Polímeros*, **2013**, *14* (4), 143–152.
  - (24) Bajpai, A. K.; Giri, A. Water Sorption Behaviour of Highly Swelling (Carboxy Methylcellulose-g-Polyacrylamide) Hydrogels and Release of Potassium Nitrate as Agrochemical. *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53* (3), 271–279.
  - (25) Gulrez, S.K.H.; Al-Assaf, S.; O Phillips, G. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. *Prog. Mol. Environ. Bioeng. - From Anal. Model. to Technol. Appl.*, 2011.
  - (26) Antczak-Chrobot, A.; Bąk, P.; Wojtczak, M. The Use of Ionic Chromatography in Determining the Contamination of Sugar By-Products by Nitrite and Nitrate. *Food Chem.* **2018**, *240*, 648–654.
  - (27) Pfaff, J. D. *Determination of Inorganic Anions By Ion Chromatography*, 1993.
  - (28) Chakraborty, S.; Kumar, M.; Suresh, K.; Pugazhenthii, G. Influence of Organically Modified NiAl Layered Double Hydroxide (LDH) Loading on the Rheological Properties of Poly

- (Methyl Methacrylate) (PMMA)/LDH Blend Solution. *Powder Technol.* **2014**, *256*, 196–203.
- (29) Zhang, Y.T.; Zhi, T.T.; Zhang, L.; Huang, H.; Chen, H.L. Immobilization of Carbonic Anhydrase by Embedding and Covalent Coupling into Nanocomposite Hydrogel Containing Hydrotalcite. *Polymer*, **2009**, *50* (24), 5693–5700.
- (30) Shi, D.; Gao, Y.; Sun, L.; Chen, M. Superabsorbent Poly(Acrylamide-Co-Itaconic Acid) Hydrogel Microspheres: Preparation, Characterization and Absorbency. *Polym. Sci. Ser. A* **2014**, *56* (3), 275–282.
- (31) Pulat, M.; Eksi, H. Determination of Swelling Behavior and Morphological Properties of Poly(Acrylamide-Co-Itaconic Acid) and Poly(Acrylic Acid-Co-Itaconic Acid) Copolymeric Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (6), 5994–5999.
- (32) Zheng, Y.; Wang, A. Nitrate Adsorption Using Poly(Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride)/Polyacrylamide Hydrogel. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55* (9), 3494–3500.
- (33) Muñoz, G. A.; Zuluaga, F. Síntesis de Hidrogeles a Partir de Acrilamida y Ácido Alilmalónico y Su Utilización de La Liberación Controlada de Fármacos. *Rev. Acad. Colomb. Ciencias* **2009**, *XXXIII* (129), 539–548.

# **ANEXOS**

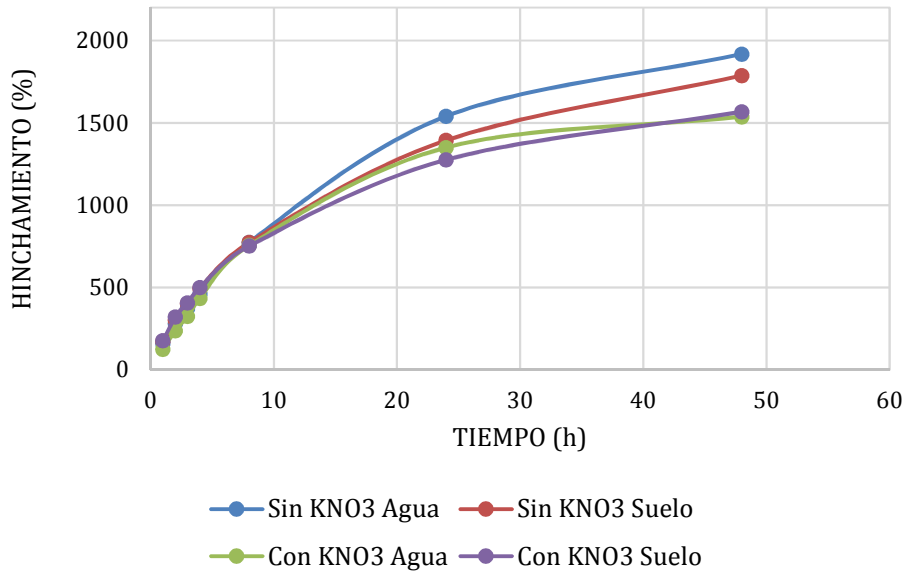
**ANEXO 1: RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS INDIVIDUALES DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES EN AMBOS MEDIOS.**

**1MBA/61%AM**

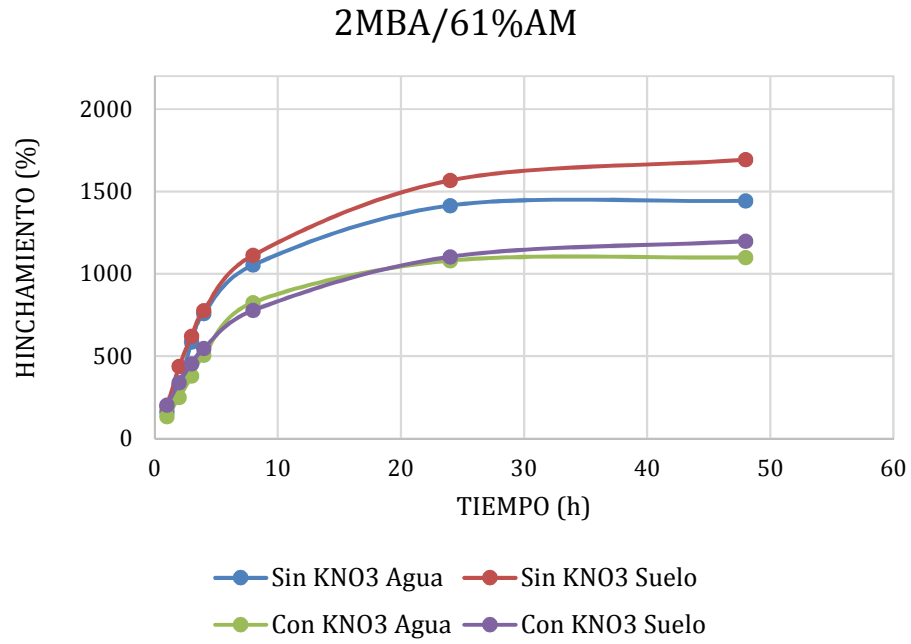


**Figura 39-** Grado de hinchamiento del hidrogel 1MBA/61%AM con/sin presencia de KNO<sub>3</sub> en agua y disolución simulada de suelo

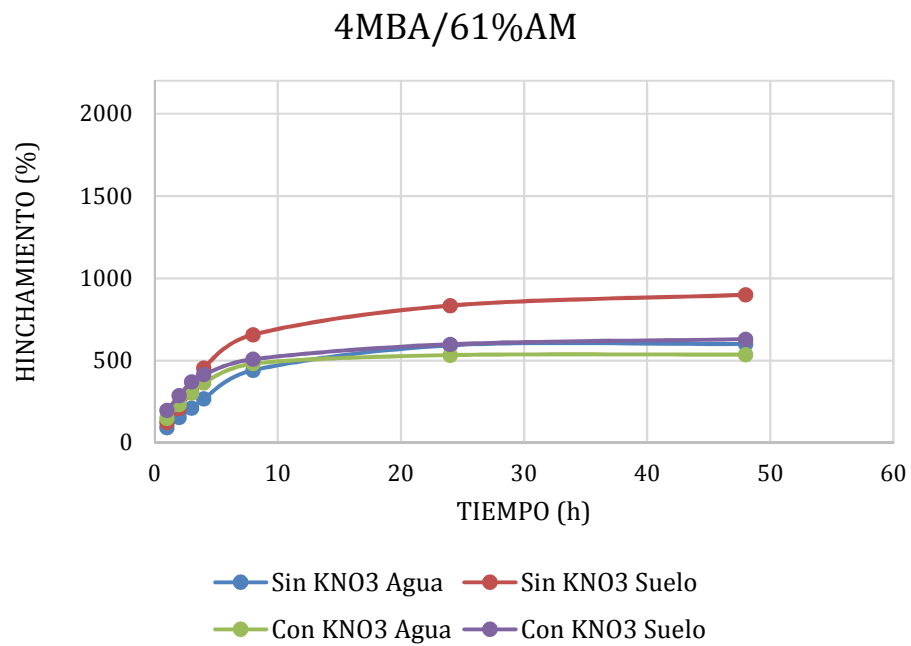
**1MBA/70%AM**



**Figura 40-** Grado de hinchamiento del hidrogel 1MBA/70%AM con/sin presencia de KNO<sub>3</sub> en agua y disolución simulada de suelo



**Figura 41-** Grado de hinchamiento del hidrogel 2MBA/61%AM con/sin presencia de  $\text{KNO}_3$  en agua y disolución simulada de suelo



**Figura 42-** Grado de hinchamiento del hidrogel 4MBA/61%AM con/sin presencia de  $\text{KNO}_3$  en agua y disolución simulada de suelo