

UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO

**DISEÑO DE UN HIDROGEL DE CARRAGENINA OPTIMIZADO PARA EL
RECUBRIMIENTO DE FERTILIZANTES NPK**

JOHANA KATHERINE ÁVILA VIATELA

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

BOGOTÁ, COLOMBIA

2017

**DISEÑO DE UN HIDROGEL DE CARRAGENINA OPTIMIZADO PARA EL
RECUBRIMIENTO DE FERTILIZANTES NPK**

JOHANA KATHERINE ÁVILA VIATELA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

M.Sc. Ciencias Ambientales

Director:

Gladys Rozo, Química, Msc.

Johanna Santamaría, Ciencias Ambientales, Ph.D.

Bogotá, Colombia

2017

CONTENIDO

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	5
4. MARCO TEÓRICO.....	7
4.1 Aspectos generales de los fertilizantes	7
4.2 Problemática ambiental del uso de fertilizantes.....	8
4.3 Fertilizantes de liberación controlada o lenta.....	8
4.3.1 Fertilizantes recubiertos	9
4.4 Generalidades de las Carrageninas	11
4.4.1 Síntesis de hidrogeles con carragenina	12
4.4.2 Características que debe tener un hidrogel de carragenina para ser usado como recubrimiento de fertilizantes.....	15
5. ESTADO DEL ARTE	16
6.1 Objetivo general.....	19
6.2 Objetivos específicos	19
7.1 Preparación de las formulaciones	20
7.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la formulación seleccionada	21
7.2.1 Espectroscopía Infrarroja (IR).....	22
7.2.2 Propiedades Mecánicas	22
7.2.3 Microestructura.....	23
7.2.4 Viscosidad	24
7.2.5 Punto de Fusión	25
7.2.6 Espesor	25
7.2.7 Capacidad de absorción de agua.....	25

7.3 Encapsulación del fertilizante en el hidrogel a base de carragenina.....	27
7.4 Evaluación cuantitativa de la migración de los nutrientes desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel hacia el medio acuoso.....	27
8. RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	29
8.1 Formulación seleccionada como recubrimiento del fertilizante NPK.....	29
8.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	31
8.3 Propiedades Mecánicas.....	33
8.4 Microestructura	35
8.5 Viscosidad.....	37
8.6 Punto de fusión.....	38
8.7 Espesor.....	39
8.8 Encapsulación del fertilizante en el hidrogel a base de carragenina.....	39
8.9.1 Efecto del pH.....	39
8.9.2 Interacción de las Soluciones Salinas vs pH	42
8.9.3 Absorción sobre los hidrogeles sin fertilizante vs con fertilizante	45
9. Liberación de nitratos hacia el medio	47
9.1 Migración de nitratos en la interacción de las Soluciones Salinas vs pH.....	47
9.2 Migración de nitratos desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel y el fertilizante desnudo hacia el medio acuoso	48
10. CONCLUSIONES.....	51
10. BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición y características fisicoquímicas de las carrageninas comerciales usadas en el presente trabajo.....	21
Tabla 2. Comparación de las tres formulaciones para cada una de las referencias comerciales de carrageninas utilizadas en los ensayos.....	30
Tabla 3. Estadística descriptiva de los datos de absorción respecto al tiempo sobre las capsulas del hidrogel, en agua destiladas y las soluciones salinas.	76
Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de la Ecuación de Segundo Orden, calculados con los datos de absorción sobre las capsulas del hidrogel.	78
Tabla 5. Análisis de Varianza para W_{∞} para las diferentes soluciones – pHs	80
Tabla 6. Prueba de Múltiple Rangos para W_{∞} por Solución.....	80
Tabla 7. Prueba de Tukey para W_{∞} por Solución.....	80
Tabla 8. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por pH	80
Tabla 9. Prueba de Tukey para W_{∞} por pH.....	80
Tabla 10. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Solución-pH	81
Tabla 11. Prueba de Tukey para W_{∞} por Solución-pH.....	81
Tabla 12. Análisis de Varianza para K por Solución	82
Tabla 13. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Solución	83
Tabla 14. Prueba de Tukey para K por Solución.....	83
Tabla 15. Pruebas de Múltiple Rangos para K por pH	83
Tabla 16. Prueba de Tukey para K por pH.....	83
Tabla 17. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Solución-pH.....	83
Tabla 18. Prueba de Tukey para K por Solución-pH	84

Tabla 19. Análisis de Varianza para W_{∞} por Cápsula.....	85
Tabla 20. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Cápsula	85
Tabla 21. Pruebas de Tukey para W_{∞} por Cápsula	86
Tabla 22. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por pH.....	86
Tabla 23. Pruebas de Tukey para W_{∞} por pH.....	86
Tabla 24. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Cápsula-pH.....	86
Tabla 25. Pruebas de Tukey para W_{∞} por Cápsula-pH.....	86
Tabla 26. Análisis de Varianza para K por Cápsula.....	87
Tabla 27. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Cápsula.....	87
Tabla 28. Pruebas de Tukey para K por Cápsula.....	87
Tabla 29. Pruebas de Múltiple Rangos para K por pH	87
Tabla 30. Pruebas de Tukey para K por pH.....	88
Tabla 31. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Cápsula-pH	88
Tabla 32. Pruebas de Tukey para K por Cápsula-pH.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de la carragenina, a. D-galactosa y b. 3,6-anhidro-galactosa	11
Figura 2. Estructura química de los tipos de carrageninas: a. Kappa, (tiene la misma estructura de Kappa II se diferencia en la concentración de SO_4 =) b. Iota y c. Lambda.	11
Figura 3. Esquema de comportamiento del hidrogel. a. carragenina y b. carragenina con el plastificante (glicerol, color azul).	14
Figura 4. Espectros IR a. carragenina comercial CARRAGEL MCH 5722 y b. hidrogel sintetizado con la formulación 3 (3% p/v).....	33
Figura 5. Curvas de perfil de textura para el hidrogel preparado con la formulación 3 (3% p/v).	34
Figura 6. Micrografía MEB (a) formulación 3 con glicerina en seco, (b) formulación 3 sin fertilizante en seco, (c) formulación 3 con fertilizante en seco y (d) con fertilizante hidratada... 37	37
Figura 7. Representación gráfica de los datos viscosimétricos del hidrogel constituido con la formulación 3% p/v. La línea azul indica el comportamiento ascendente y la roja descendente de la viscosidad en cps.	38
Figura 8. Encapsulación del fertilizante NPK sintetizado con la formulación 3 (3% p/v).....	39
Figura 9. Cinética de absorción de agua y soluciones salinas por el hidrogel formulación 3 (3% p/v) a diferentes pHs (4.5 - 5.5 - 6.5).....	41
Figura 10. Análisis ANOVA multifactorial, Peso infinito del hidrogel en relación a los pHs y las soluciones salinas (10mMol) sin fertilizante	43
Figura 11. Análisis ANOVA multifactorial, constante K del hidrogel en relación a los diferentes pHs y soluciones salinas (10mMol)	44

Figura 12. Análisis ANOVA multifactorial, peso infinito del hidrogel con y sin fertilizante en relación a los pHs en agua.....	45
Figura 13. Análisis ANOVA multifactorial, constante cinética K de hinchamiento del hidrogel con y sin fertilizante en relación a las diferentes soluciones y pHs	46
Figura 14. Cinética de liberación de nitratos en agua y soluciones salinas por el hidrogel formulación 3 (3%p/v) a diferentes pHs (4.5 -5.5 -6.5)	48
Figura 15. Cinética de liberación de nitratos desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel y el fertilizante desnudo hacia el medio acuoso en agua - soluciones salinas.....	49
Figura 16. Deformación vs. Esfuerzo del hidrogel fabricado con la formulación 3.....	73
Figura 17. Regresión lineal para el hinchamiento del hidrogel en agua con las tres repeticiones a pH (4.5).....	79

1. RESUMEN

Existe una creciente demanda de productos agrícolas para el consumo humano y para mejorar el rendimiento de los cultivos, se están aplicando grandes cantidades de fertilizantes que aportan tanto macronutrientes como micronutrientes para ayudar al crecimiento de las plantas. El problema de estas prácticas es que ocasionan daños ambientales como eutroficación y emisión de gases efecto invernadero hacia la atmósfera, resultado de la lixiviación y la volatilización de los nutrientes aportados por los fertilizantes que no son absorbidos por las plantas. El objetivo de este trabajo de investigación fue diseñar un hidrogel a base de carragenina para ser utilizado como recubrimiento de gránulos de fertilizante NPK, disminuyendo la velocidad con la que los nutrientes como los nitratos, entran en contacto con el medio. Los resultados mostraron que la concentración al 3% p/v carragenina respecto al agua y el tipo de método de síntesis utilizado de entrecruzamiento plastificado (10% p/p glicerol), fue favorable para el diseño del hidrogel. El análisis de espectroscopía de infrarrojo (IR) identificó diferentes grupos funcionales, principalmente las bandas que correspondían a los hidróxidos y las características de los carbohidratos presentes en esta estructura. En cuanto a las propiedades mecánicas el hidrogel presentó buena elasticidad, estabilidad y firmeza, logrando que no se deformatá fácilmente. Respecto a la viscosidad presentó un comportamiento tixotrópico y viscoelástico, mediante el análisis de microestructura (SEM) se observó una morfología homogénea. En cuanto a la capacidad de hinchamiento de los ensayos sintetizados, a partir de las variables empleadas: los diferentes pHs, las soluciones salinas y agua destilada, se evidenció que la capacidad de absorción en el hidrogel, presentó un comportamiento que corresponde a una cinética de difusión de segundo orden, se presentó un efecto de interacción entre el pH con la presencia de iones en solución. Finalmente, el hidrogel demostró que puede

liberar lentamente los nitratos y podría ser utilizado en la agricultura y la horticultura, reduciendo los costos de inversión por que se necesitan a una menor cantidad de fertilizante.

2. INTRODUCCIÓN

El uso a nivel mundial de fertilizantes que contienen nitrógeno, fósforo y potasio (NPK) es de aproximadamente 200 Mt (Malingreau *et al.*, 2012) y debido al incremento en la demanda de alimentos, se estima que la aplicación de estos insumos se triplicará con el crecimiento de la población humana en el planeta, la cual se cree va a sobrepasar los 9 billones de individuos para el 2050 (Zlotnik, 2009).

A pesar de que la implementación de los fertilizantes es necesaria para apoyar la producción agrícola y satisfacer la demanda de alimentos, su uso es ineficiente, ya que no todos los nutrientes aplicados son asimilados por el cultivo (Stewart, 2007). Esto no solo ocasiona reducciones en la producción de biomasa vegetal y en la pérdida de la fertilidad del suelo, sino que también genera contaminación ambiental, dado que el exceso de nutrientes que no son asimilados pueden llegar a los cuerpos de agua por lixiviación y escorrentia o a la atmósfera por volatilización (Ongley, 1997). Por ejemplo la papa, el segundo producto agrícola en Colombia de mayor demanda de fertilizantes inorgánicos, después del café, reporta consumos de 1.000 a 2.000 kg ha⁻¹ año⁻¹ de fertilizante compuesto con altas dosis de fósforo (P), nitrógeno (N) y potasio (K) (Martínez *et al.*, 2006; CCB, 2015). Estos fertilizantes representan más del 20% de los costos de producción, sin embargo el porcentaje de nutrientes absorbidos es menos del 50% del nitrógeno, menos del 10% del fósforo y cerca del 40% de potasio (Baligar *et al.*, 2001).

Adicional a la baja eficiencia del uso de fertilizantes, otro problema en el sector agrícola es la reducción de la humedad en los suelos. Los déficits hídricos pueden ser el resultado de las actividades de labranza, ya que estas promueven las pérdidas de humedad por evaporación (Altieri *et al.*, 2000) y también de disminución de la precipitación producida por eventos, climáticos como el fenómeno de El Niño cuando disminuye las lluvias genera potenciales hídricos bajos en el suelo

(Valladares *et al.*, 2004). En cualquiera de los dos casos la consecuencia es la disminución en la productividad.

Hoy en día una estrategia clave es desarrollar prácticas de manejo que aumenten la eficiencia del uso de nutrientes y la retención de humedad del suelo, para que se reflejen en incrementos en la productividad, en un aumento de la relación beneficio/costo para el agricultor y en la disminución del impacto negativo al ambiental. La adopción de fertilizantes de liberación lenta es considerada una estrategia prometedora, puesto que permiten la liberación de nutrientes gradualmente (Trenkel, 1997). Cuando estos fertilizantes de liberación lenta están recubiertos con hidrogeles también ayudan a conservar la humedad en el suelo (Hurtado *et al.*, 2007).

En Colombia, Rozo & Rozo (2008), desarrollaron un hidrogel superabsorbente con base en el polisacárido sulfatado lineal *Kappa* carragenina, aislado del alga roja *Hypnea musciformis*. Este hidrogel ha sido evaluado para la germinación de diferentes especies de plántulas en semilleros y ha demostrado una alta capacidad de absorción de agua y una buena fuerza de gel. Esto lo hace un buen candidato para ser evaluado como recubrimiento de fertilizantes para controlar la liberación de nutrientes y como acondicionador de suelo para que mejore su retención de humedad, cuando se requiera.

Por lo anterior el propósito de esta investigación es formular, sintetizar y evaluar fisicoquímicamente un hidrogel con alta capacidad de retención de agua a base de carragenina, que pueda ser utilizado como recubrimiento de fertilizantes NPK para garantizar la liberación lenta y continua de nutrientes al ambiente y que tenga el potencial de aumentar la eficiencia del uso del fertilizante.

3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

La actividad antrópica tiene efectos en el entorno que pueden implicar impactos ambientales. La dimensión de las consecuencias de la actividad humana sobre el ambiente está determinada en gran parte por el manejo responsable de la actividad productiva.

En el caso particular de la actividad agrícola, la eutrofización de los cuerpos de agua y la fuga de NO_x y NO_2^- que son gases efecto invernadero hacia la atmósfera, son impactos ambientales de grandes dimensiones causados por el uso excesivo de fertilizantes y la baja eficiencia de uso de los nutrientes contenidos en los fertilizantes por las plantas. A estos problemas se suma la pérdida de estructura del suelo causada por el laboreo que se refleja en una baja capacidad de retención de humedad de algunos suelos y que disminuye aún más cuando se presenta épocas secas. La fertilización y el laboreo no solo tienen impactos negativos en el ambiente sino que también comprometen la productividad sostenible del agro-ecosistema. Por lo tanto, es necesario diseñar estrategias de manejo que ayuden a disminuir el impacto negativo a nivel ambiental.

A través de este trabajo se quiere brindar una opción para la generación de estrategias ambientalmente responsables para los sistemas agrícolas.

El objetivo de este trabajo es aprovechar las propiedades de polímeros de origen natural en el diseño de fertilizantes de liberación controlada que primero, puedan disminuir el flujo de nutrientes aplicados a través de los fertilizantes hacia el ambiente y segundo, tengan el potencial de mejorar la retención de humedad del suelo.

Este trabajo propone la formulación, síntesis y caracterización mecánica y fisicoquímica de un hidrogel a base de carragenina para resolver las siguientes preguntas:

1. ¿Las características fisicoquímicas del hidrogel de carragenina formulado lo presentan como una buena opción usarlo como recubrimiento de fertilizante?
2. ¿El recubrimiento diseñado a partir de la carragenina tiene el potencial de retener humedad?

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Aspectos generales de los fertilizantes

Un fertilizante es un compuesto químico, natural o sintético, utilizado para enriquecer el suelo con nutrientes que favorece el crecimiento vegetal. Los fertilizantes son suministrados en forma directa o indirecta, incorporándose al suelo o aplicado a los vegetales para que puedan ser asimilados, ayudando a estimular el crecimiento, aumentando la productividad o mejorando la calidad de la producción (Arévalo *et al.*, 2009). La característica más importante de cualquier fertilizante es la solubilidad en agua, debido a que al contacto con el agua de riego el fertilizante entra en solución con el suelo y los nutrientes puedan ser absorbidos por la planta (FAO, 2002).

Los fertilizantes deben contener nutrientes primarios requeridos para el crecimiento del cultivo, tales como el nitrógeno, fósforo y potasio. El nitrógeno es esencial para el crecimiento de las plantas dado que forma parte de la estructura de biomoléculas clave en el proceso de la fotosíntesis. El fósforo participa en los procesos de almacenamiento y generación de energía que permiten el crecimiento y el potasio contribuye a evitar que organismos ataquen la planta (Chun *et al.*, 2015). Los fertilizantes también deben contener nutrientes secundarios tales como el azufre, calcio y magnesio y algunos fertilizantes pueden contener micronutrientes, que son aplicados cuando el suelo presenta déficits de elementos, como Manganeso, Zinc y Cobre, entre otros.

Una de las prácticas más comunes en agricultura, es la aplicación edáfica de gránulos de fertilizantes compuestos de NPK para aportar nutrientes a la planta a través de las raíces (García, 2003). Esto se hace porque la mayoría de los suelos no son lo suficientemente fértiles y requieren periodos de tratamiento con nutrientes primarios. Este tipo de fertilizante es de fácil aplicación, puesto que su presentación granular hace que sea manejable por su tamaño y textura.

Uno de los problemas asociados a los fertilizantes es que no todos los nutrientes agregados al suelo son asimilados por el cultivo. Se estima que la eficiencia del uso de los nutrientes en las plantas puede variar entre un 20 a 80% (Robinson *et al.*, 2012). Esto implica, que a través del agua de riego o en eventos de lluvia, aproximadamente el 80% de los nutrientes aportados al suelo puede perderse por escorrentía o lixiviación (Wang *et al.*, 2014; Qiao *et al.*, 2016).

4.2 Problemática ambiental del uso de fertilizantes

El exceso de nutrientes en un suelo producido por la aplicación de fertilizantes puede tener dos destinos. En el primero, estos nutrientes escapan hacia cuerpos de agua subterráneas por lixiviación o por escorrentía. La consecuencia son los problemas de eutroficación que se producen en cuerpos de agua como lagos, embalses o estanques que terminan en la proliferación de algas que suprimen otras plantas y animales (Ongley, 1997). En el segundo, los nutrientes van a parar a la atmósfera debido a la actividad metabólica de las bacterias denitrificadoras, que usan el nitrógeno en forma de nitrito como aceptor de electrones, lo convierten al nitrógeno molecular en óxidos de nitrógeno como el NO y el N₂O, los cuales son gases de efecto invernadero (Snyder *et al.*, 2005).

Otro problema asociado al uso de los fertilizantes es el incremento de la salinidad del suelo (Rodríguez *et al.*, 2009), la cual inhibe el crecimiento de la planta debido al bajo potencial osmótico de la solución del suelo, reduciendo la absorción de nutrientes, generando degradación y disminución de la producción agrícola (Meena *et al.*, 2016).

4.3 Fertilizantes de liberación controlada o lenta

Como respuesta a la baja eficiencia del uso de los nutrientes contenidos en los fertilizantes por parte de las plantas, se han desarrollado los fertilizantes de liberación lenta o controlada que se caracterizan porque suministran lentamente los nutrientes hacia el suelo, evitando pérdidas de

nutrientes y garantizando una fuente de nutrientes continua para las plantas (Senna *et al.*, 2015). La liberación de los nutrientes de este tipo de fertilizantes depende de la humedad del suelo, de la actividad microbiológica y de la temperatura (Trenkel, 2010).

Los fertilizantes de liberación controlada o lenta se pueden clasificar en tres grupos. Primero, fertilizantes orgánicos, que son residuos naturales de origen animal y vegetal de los que la planta puede obtener nutrientes. Por ejemplo, estiércol de animales, lodos, compost, humus de lombriz, entre otros (Azeem *et al.*, 2014). Segundo, fertilizantes nitrógenados de solubilidad lenta, tienen como base el nitrógeno y son sintetizados a partir de reacciones químicas de un componente nitrogenado que es soluble en agua y aldehídos (Rose *et al.*, 2004). Al aplicarse en el suelo se libera y se transforma lentamente en formas químicas disponibles para la planta. Un ejemplo de este fertilizante son los “urea-form”, que están compuestos por polímeros de gran tamaño que se obtienen a partir de la urea y el formaldehído. Su solubilidad regula la actividad microbiológica en el suelo y la liberación de nutrientes depende de la temperatura, humedad, pH y concentración de oxígeno (Ewen *et al.*, 2000) y tercero, fertilizantes recubiertos, son aquellos que están envueltos en una capa insoluble en agua en condiciones ambientales normales (Fujinuma, *et al.*, 2009). Su composición y grosor dependen de la velocidad a la cual se necesita la liberación de los nutrientes (Hanafi *et al.*, 2000).

4.3.1 Fertilizantes recubiertos

Los fertilizantes recubiertos han demostrado mejorar la disponibilidad de nutrientes durante el ciclo productivo evitando deficiencias o excesos de nutrientes (Azeem *et al.*, 2014), lo que permiten el ahorro de mano sin fraccionar las aplicaciones (Geng *et al.*, 2015), reducen las pérdidas de nutrientes por lavado (Li *et al.*, 2015), favorecen la eficiencia en la asimilación de nutrientes por parte de las plantas y disminuye la acumulación de sales en los suelos (Rashidzadeh

et al., 2014). Estas ventajas se obtienen a partir del uso del recubrimiento ya que este, disminuye la velocidad a la cual los nutrientes migran hacia el medio y entran en contacto con la solución del suelo, en comparación a los fertilizantes que no poseen recubrimientos.

La velocidad a la cual los nutrientes contenidos en el grano de fertilizante migran hacia el medio, depende del material con el que se fabrica el recubrimiento, su espesor, la humedad, la temperatura, el pH y la actividad microbiana (Shavit *et al.*, 1997). Estos recubrimientos pueden ser de diferentes materiales que incluyen minerales, aceites, ceras, azufres, plásticos, resinas y polímeros (Fujinuma *et al.*, 2009).

En el mercado existen fertilizantes recubiertos con minerales como azufre, polímeros orgánicos como almidón, polietileno y PVC, con sustancias de solubilidad baja como la urea formaldehído (Yang *et al.*, 2008). El inconveniente de estos recubrimientos es que algunos de ellos no son biodegradables o son sustancias tóxicas (Thompson *et al.*, 1993).

Esta es la razón por la cual en el presente trabajo se decidió desarrollar un recubrimiento utilizado carragenina, un polímero biodegradable no tóxico, extraído de diferentes algas rojas de la clase *Rhodophyceae*, de los géneros *Eucheuma*, *Chondrus* y *Gigartina*, (Prajapati *et al.*, 2014).

La carragenina es biodegradable, no tóxica y con ella se puede construir hidrogeles súper-absorbentes que no se solubilizan en agua en condiciones normales de temperatura, salinidad y pH. Hoy en día la carragenina es ampliamente utilizada en las industria alimentaria, médica y farmacéutica (Lin *et al.*, 2016). A pesar de que se han reportado ensayos en laboratorio (Wang *et al.*, 2012), aún no se reporta que la carragenina se haya utilizado como materia prima para la construcción de cubierta de fertilizantes a nivel comercial.

4.4 Generalidades de las Carrageninas

Las carrageninas son cadenas lineales de subunidades repetidas de D-galactosa con 3,6-anhidro-galactosa (3,6-AG) y unidas por enlaces glucosídicos del tipo α -1,3 y β -1,4 como se presenta en la Figura 1.

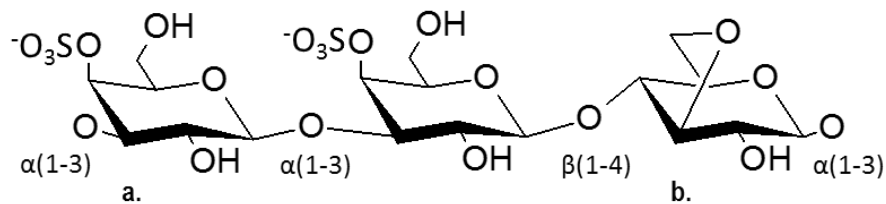


Figura 1. Estructura general de la carragenina, a. D-galactosa y b. 3,6-anhidro-galactosa

Estos polímeros son fuertemente aniónicos debido a la presencia de grupos éster sulfatos. La posición y el número de estos grupos así, como el contenido 3,6-AG, determinan las diferencias primarias entre los isómeros de carragenina. En el mercado colombiano se comercializan tres productos de carragenina denominadas Kappa, Iota y Lambda que corresponde a las estructuras químicas de los isómeros de la carragenina, se muestran en la figura 2 (REF).

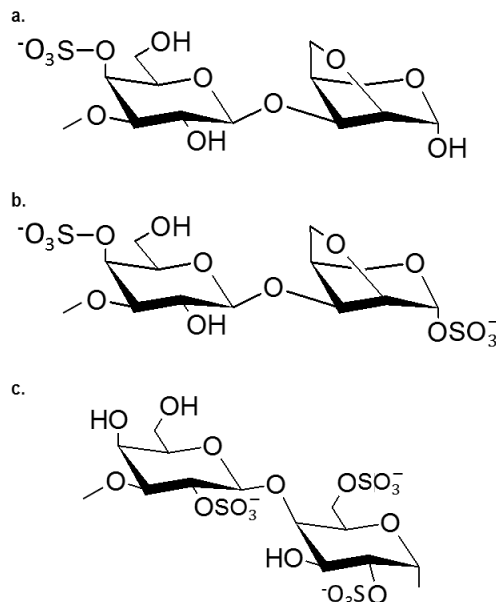


Figura 2. Estructura química de los tipos de carrageninas: a. Kappa I, (tiene la misma estructura de Kappa II se diferencia en la concentración de SO_4^-) b. Iota y c. Lambda.

- La carragenina Kappa I: posee un contenido éster-sulfato de 24 a 25% y de 35 a 40% de anhidro galactosa (AG).
- La carragenina Kappa II: esta carragenina se obtiene únicamente a partir de algas rojas de agua fría como la *Gigartina Skottsbergii* generalmente provenientes de Chile, posee un contenido de 25% a 28% de éster sulfato y 32% a 34% de 3,6 anhidro galactosa (AG).
- La carragenina Iota: posee un contenido entre 30% y 32% de éster sulfato y entre un 28% y un 32% de 3,6 AG.
- La carragenina Lambda: es la única carragenina que se hidrata a temperatura ambiente y tienen un contenido aproximadamente de 30% de éster sulfato y no tiene 3,6 anhidro galactosa.

Los sulfatos, le confieren a la carragenina la capacidad de reaccionar con otras moléculas a través de diversos mecanismos. Por ejemplo forman enlaces iónicos, puentes de hidrógeno y uniones por fuerzas de Van der Waals, donde dan lugar a estructuras complejas que usualmente implican cambios en las propiedades físicas del polisacárido (Campo, 2009).

4.4.1 Síntesis de hidrogeles con carragenina

La presencia de polisacáridos y sulfatos le permite a la carragenina formar hidrogeles. En estado de hidrogel, los polisacáridos se entrecruzan físicamente y forman redes tridimensionales que se hinchan en agua. Estos geles pueden absorber hasta diez mil veces su peso en agua, sin disolverse o perder su integridad.

La formación del hidrogel atraviesa por diferentes fases que involucran cambios estereoquímicos dentro de la molécula. En estado de solución, las moléculas de carragenina se presentan como cadenas simples y aleatorias, cuando aumenta la temperatura la estructura se

ordena como una doble hélice, que se va segregando con otras moléculas del polisacárido para formar una red tridimensional que da origen a un gel estable y firme. Adicionalmente, la concentración de 3,6 anhidrogalactosa favorece la condición de baja solubilidad y por lo tanto, se forma un gel, cuya textura se puede modificar adicionando cationes (Shewan, 2013).

Rhimetal 2013, mostraron que en la síntesis del hidrogel se requiere un agente entrecruzante, que genera radicales libres y permite la polimerización, formando una estructura reticulada. Esto admite la entrada de disolvente y posteriormente se da el hinchamiento del hidrogel. Se ha probado que tanto el grado, como la naturaleza del entrecruzamiento del polímero, en este caso la carragenina, son responsables de las características de hinchamiento del hidrogel y de la capacidad de absorción de agua. Además, se puede adicionar iones como el calcio, sodio etc, que modifican el grado de hinchamiento y las propiedades relacionadas con la fuerza de cohesión.

Para producir las redes de entrecruzamiento de los polímeros de carragenina que dan lugar a la formación del hidrogel se pueden utilizar dos técnicas: por *interacción iónica*, que consiste en la adición de iones a una solución de carragenina, por ejemplo sales de potasio o calcio, lo que provoca la formación de enlaces iónicos del ión del grupo sulfato del polímero utilizando un *agente entrecruzador*, que ayude a formar las redes entre las diferentes cadenas de polímeros a través de enlaces covalente (Rhim *et al.*, 2013). Cuando las soluciones de carragenina preparadas por cualquiera de las dos técnicas llegan a su punto máximo de calentamiento (75 °C), en agua y posteriormente se dejan enfriar, forman geles termorreversibles. Estos aumentan su rigidez con el paso del tiempo, logrando que la estructura de sus moléculas no pueda volver fácilmente a la estructura inicial, dado que se crea una red tridimensional (Souza *et al.*, 2011). Allí los polímeros quedan dispuestos en forma de doble hélice cuyos puntos de unión son el grupo éster-sulfato (Knill *et al.*, 2016).

El uso en la industria de estos hidrogeles depende básicamente de dos propiedades, la fuerza de gel, que representa la fuerza necesaria para realizar el proceso de corte de hidrogel. La capacidad de retención de agua, que se refiere a la cantidad de agua que el hidrogel puede almacenar en su estructura en condiciones de equilibrio. Por lo tanto, cuando se está diseñando un hidrogel es indispensable determinar cuál es la técnica de preparación que producirá un hidrogel con las propiedades que se requieren en los diferentes usos industriales (Ullah *et al.*, 2015).

En cuanto a los hidrogeles a base de carragenina es necesario tener en cuenta que los polisacáridos que los forman son altamente solubles en agua, inician su punto de fusión a los 70 °C y se funden absolutamente a los 80 °C. Son estables en pHs neutros y alcalinos pero en pH ácido son inestables a altas temperaturas, lo cual resulta en la disminución de la viscosidad y de la fuerza de gel, dando como resultado geles no tan rígidos ni compactos (Gelymar, 2005). La adición de productos termoplastificados como la glicerina o también llamados lubricantes, le permiten al polisacárido movilidad en sus cadenas y retardar la degradación, actuando como plastificante al formar geles suaves y uniformes. En la figura 3A se ilustra la movilidad de dos cadenas poliméricas con y sin glicerina, presentando una movilidad restringida porque existe un anclaje mecánico por los cationes K^+ que impide la movilidad, pero este tipo de material plastificante que es compatible con la carragenina por sus grupos polares permite la interacción del ión con la cadena polimérica, generando movilidad como se observa en la figura 3b (Meré, 2009)

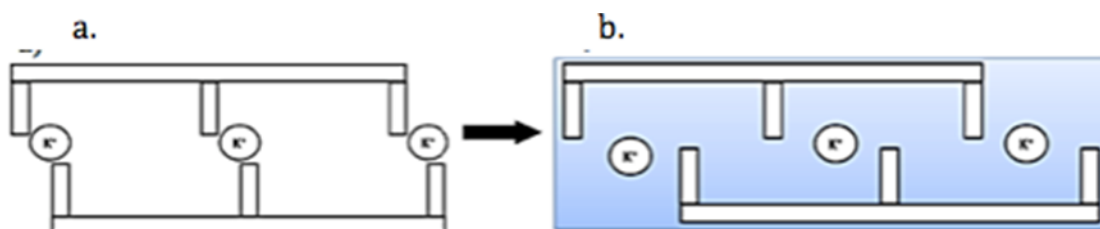


Figura 3. Esquema de comportamiento del hidrogel. a. carragenina y b. carragenina con el plastificante (glicerol, color azul).

4.4.2 Características que debe tener un hidrogel de carragenina para ser usado como recubrimiento de fertilizantes

El hidrogel formado a partir de carragenina, con el que se vayan a recubrir los fertilizantes debe ser poroso con tamaños de poro entre 100 nm y 1000 nm (Elbert, 2011), tener buena capacidad de retención de agua, poseer alta fuerza de gel (500 – 1200 g/cm) y tener un valor bajo de adhesividad. Estas características fisicoquímicas son indispensables porque con ellas se asegura que el recubrimiento permite la migración de los nutrientes hacia el medio. Además se debe garantizar que el recubrimiento permanezca húmedo por un largo periodo de tiempo y que se pueda fabricar una cápsula de hidrogel alrededor de los gránulos de fertilizante.

Para diseñar cápsulas de fertilizante fácilmente manipulables se requiere baja adhesividad, alta fuerza de gel y una unión estable con los nutrientes del fertilizante (Şen *et al.*, 2010). Esto se logra, optimizando la concentración del polímero para diferentes isómeros de la carragenina y seleccionando el catión de síntesis.

5. ESTADO DEL ARTE

Los fertilizantes recubiertos de polímeros se pueden preparar mediante el recubrimiento con diversos materiales como poliolefinas (Du, 2002), cloruro de polivinilo (Liang, 2006; Salman, 1989), polisulfona (Posey, 1994) y poliacrilamida (Rajsekharan, 1996; Tomaszewska, 2002). Esta metodología de recubrimiento exige un disolvente orgánico volátil que es contaminante para el medio ambiente y produce efectos negativos en la salud humana (Abraham, 1998; Yang, 2008).

Wu y Liu (2008), elaboraron y caracterizaron un fertilizante de liberación controlada NPK (8-8-7) utilizando quitosan como revestimiento interno y ácido poli acrílico co-acrilamida soluble en agua como revestimiento externo. Encontraron que con este producto la tasa de liberación de los nutrientes no excedió el 75% a los 30 días. Asimismo, la capacidad de retención de agua fue 70 veces su peso en 90 minutos. Se observó que el polímero es degradado en el suelo siendo, por lo que se dedujo que podía ser útil en aplicaciones agrícolas en ambientes áridos y semidesérticos.

Han y colaboradores (2009), evaluaron el almidón-polivinil alcohol (PVA) como recubrimiento de fertilizante granulado, encapsulado a través de membranas poliméricas para controlar la tasa de liberación de fertilizantes al reducir las pérdidas de fertilizantes y minimizar la contaminación ambiental. Se preparó una película de mezcla de almidón biodegradable / alcohol polivinílico (PVA) para recubrir el fertilizante granular soluble dando buenos resultados, ya que podía biodegradarse en suelo sin generar contaminación ambiental.

Rashidzadeh y Olad (2014), desarrollaron un fertilizante de liberación lenta NPK (10-5-5) encapsulado en alginato de sodio, ácido acrílico, acrilamida y montmorillonita. Determinaron que el recubrimiento puede liberar lentamente los nutrientes y que tiene buena capacidad de retención de agua, de esta manera se reduce la pérdida de fertilizantes y mejora el uso de agua en aplicaciones agrícolas.

En otro experimento se evaluó el fertilizante urea recubierto con lignina de sodio con la adición de compuestos hidrofóbicos y reticulantes a las dispersiones (anhídrido alqueno succínico) y una capa de revestimiento interno con alto contenido de materia seca. Se encontró que la lignina presentó un alto potencial como material de recubrimiento, aunque la incorporación de la urea en la capa de lignina dio como resultado un recubrimiento con baja resistencia al agua (Mulder, *et al.*, 2011).

Asimismo, He y colaboradores (2015), encapsularon y caracterizaron un fertilizante microbiano de *Raoultella planticola* Rs-2 con bentonita y alginato de sodio; las microcápsulas eran de forma esférica y su eficiencia de encapsulación fue de casi el 100% y aproximadamente el 88,9% de Rs-2 se mantuvo después de 6 meses de almacenamiento. La absorción del agua, la biodegradabilidad y la velocidad de liberación aumentaron con el contenido de alginato y disminuyeron con el contenido de bentonita.

En otro ensayo, se caracterizó un fertilizante de liberación controlada (N-P) a base celulosa-g de paja de trigo poli-ácido acrílico y polivinil. Los resultados mostraron que el efecto de los cationes en las propiedades de hinchamiento del hidrogel y de liberación de los fertilizantes están en el orden de $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ y para agua absorbió mayor volumen en pH de 6-9 (Xiaodi *et al.*, 2016).

Rozo y Rozo (2008) sintetizaron un gel superabsorbente por copolimerización de poliacrilamida y k-carragenina aislada del alga roja (*Hypnea musciformis*). Se encontró que el polímero es capaz de absorber sesenta veces su peso en agua y retiene hasta dos veces más agua en comparación con la turba. En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, mostró buena fuerza de gel, alta capacidad de absorción, lo que les permite proponerlo como un gel hidroretenedor para uso en suelos aridos.

Respecto a la selección de carragenina para encapsular fertilizante, los estudios de gelificación de este y otros polisacáridos muestran que las propiedades fisicoquímicas y variaciones en relación κ -carragenina / gelatina, muestran que el aumento de la concentración de κ -carragenano aceleraba la gelificación y conducía a un aumento significativo en los parámetros de viscosidad-elasticidad, fuerza de gel y temperatura de fusión de los geles modificados. La resistencia de los geles se caracterizó por el método de síntesis y concentración de κ -carragenina

Adicionalmente los complejos gelatina polisacárido se formaron por la interacción amino proveniente de la gelatina y sulfato del polisacárido con temperatura de fusión de 45 °C. La estructura de estos complejos estudiada por microscopia Electronica de Barrido MEB, se modifica debido a los cambios en la conformación de las macromoléculas que se puede inducir alterando la cantidad de la carragenina en la formulación (Derkach *et al.*, 2015)

Por último, en otro experimento se utilizó k-carragenina y alginato de sodio como recubrimiento interior y ácido poli-acrílico como recubrimiento exterior de un fertilizante granular de urea al 22%, dando como resultado que la incorporación de este producto en el suelo podría prevenir con eficacia su compactación. Además, mostró buenas propiedades de liberación lenta y de retención de agua presentando optimas aplicaciones potenciales para la agricultura (Wang *et al.*, 2012).

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Formular un recubrimiento para gránulos de fertilizante NPK, con base en el polímero carragenina que posea buena capacidad de retención de agua y que tenga el potencial de retardar la liberación de nutrientes hacia el medio exterior.

6.2 Objetivos específicos

1. Comparar tres tipos de hidrogeles sintetizados a partir de dos referencias comerciales de carragenina usando los métodos de síntesis entrecruzamiento e interacción iónica.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del hidrogel escogido para usarlo como recubrimiento del fertilizante NPK.
3. Demostrar que el hidrogel seleccionado permita recubrir el fertilizante NPK y liberar los NO_3^- lentamente al medio.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

La primera fase consistió en la caracterización de tres formulaciones de hidrogel seleccionando aquella con mayor facilidad de fabricación y manipulación. Luego se evaluaron las características fisicoquímicas de la formulación seleccionada. En la segunda fase, se encapsuló el fertilizante con la formulación seleccionada del hidrogel y se estudió la absorción e hinchamiento en agua en soluciones salinas a diferentes pHs. Por último, se midió la liberación de ión nitrato desde el fertilizante encapsulado hacia el medio acuoso. A continuación, se describen cada una de las fases.

7.1 Preparación de las formulaciones

Se seleccionaron dos referencias comerciales de carragenina de venta libre y ampliamente usados en la industria de alimentos. Estas fueron CARRASOL PGU 5339 y CARRAGEL MCH 5722. Estos productos son una mezcla de tipos de carragenina a diferentes proporciones (Tabla 1). Estos aspectos, confieren a cada una de las referencias propiedades fisicoquímicas particulares. A partir de estas dos referencias se prepararon tres formulaciones de hidrogel (ANEXO 1).

Formulación 1. La gelificación de la carragenina se hizo mediante el método de interacción iónica con el CARRASOL PGU 5339 en concentraciones del 2 y 3% (p/v) y utilizando soluciones salinas al 10% (p/v respecto a la carragenina) de CaCl_2 y NaCl .

Formulación 2. La gelificación de la carragenina se hizo mediante el método combinado entre interacción iónica y entrecruzamiento, utilizando la referencia comercial MCH 5722, en concentraciones del 3 y 4% (p/v), soluciones salinas al 10% (p/v con respecto a la carragenina) de NaCl , CaCl_2 y glicerina como agente entrecruzador.

Formulación 3. La gelificación de la carragenina se hizo mediante la técnica de entrecruzamiento, utilizando glicerina al 10% (p/v con respecto a la carragenina) como agente plastificante y el carragel MCH 5722 en concentraciones del 2, 3 y 4% (p/v).

Tabla 1. Composición y características fisicoquímicas de las carrageninas comerciales usadas en el presente trabajo.

Propiedades fisicoquímicas	Tipo de Carragenina	
	CARRASOL PGU 5339	CARRAGEL MCH 5722
Contenido de Kappa		*
Contenido de Iota	*	*
Sulfato (SO_4^{-2})	-----	15 - 40%
Aspecto	Polvo blanco crema	Polvo blanco crema
Tamaño de partícula	95% < 150 Micrones	95% < 74 Micrones
pH	(1.5% - 75 ° C) 7.0 – 10.0	(1.5% - 50 ° C) 7.0 – 10.0
Solubilidad	Dispensable en agua fría. Soluble en agua caliente	Dispensable en agua fría. Soluble en agua caliente
Viscosidad	30 – 70 cps	-----
Fuerza de gel en agua	-----	2% mas 0.2% KCl, 25 °C 470 -700 g/cm ²

* La ficha técnica de los productos menciona los tipos de carragenina contenidos, pero no sus proporciones.

Para las tres formulaciones, se determinó la temperatura de fusión, el tiempo de gelificación, fuerza de gel y facilidad para manipular. Con base en estos resultados se seleccionó la formulación adecuada.

7.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la formulación seleccionada

Con la formulación seleccionada en la sección 7.1, se determinó estructura física, grupos funcionales por espectroscopia de Infrarrojo, porosidad y microestructura por MEB, fuerza de gel y adhesividad por análisis de textura, espesor, viscosidad y capacidad de retención de agua del hidrogel.

El propósito de estos análisis fue asegurar que a partir de la formulación seleccionada se pueda sintetizar de manera reproducible el hidrogel. A continuación se describen cada una de las metodologías para caracterizar el hidrogel.

7.2.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica usada para identificar la estructura química, la conformación espacial y los grupos funcionales de una sustancia. Con este análisis se verificó que la formulación seleccionada a través del método descrito en la sección 7.1 haya modificado la estructura de la carragenina comercial después del proceso de gelificación.

La estructura química de la carragenina del hidrogel, se caracterizó usando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR. Los espectros se tomaron en la Universidad Jorge Tadeo Lozano en un equipo FTIR Agilent CARY 630 de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al Infrarrojo cercano. El espectro se tomó de CARRAGEL MCH 5722 en polvo seco. Para la formulación escogida se preparó una película delgada del gel y se dejó secar. Posteriormente se tomó el espectro de IR.

7.2.2 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas del hidrogel se determinaron a través de un procedimiento conocido como perfil de textura. Mediante este análisis se cuantificaron las variables de deformación en geles, la fuerza de gel, la adhesividad y la elasticidad, conocida también como módulo de young.

Con los resultados de este análisis se determina que tan fuerte y pegajoso es el hidrogel sintetizado, lo cual es un referente importante para determinar qué tan manipulable es este material. Con la elasticidad se puede caracterizar la tendencia del hidrogel a deformarse elásticamente según la dirección en la que se aplica una fuerza (Roudot, 2004).

Durante el ensayo, una probeta penetra la muestra realizando una fuerza sobre el gel que aumenta hasta el punto de máxima profundidad. A medida que la probeta penetra la muestra se gráfica una curva que describe esta fuerza. El valor de pico de fuerza (fuerza máxima) puede ser tomado como la firmeza a una profundidad especificada. La firmeza representa la cantidad total de la fuerza necesaria que se necesitó para realizar el proceso de corte de la muestra. Una muestra más firme, muestra un área positiva más grande en la curva. Durante el movimiento de retorno de la probeta se caracterizan las propiedades adhesivas del gel, que se cuantifican mediante la zona negativa de la gráfica de deformación vs esfuerzo. Los valores de adhesividad muestran las fuerzas de atracción entre la superficie del gel y la superficie de otros materiales.

El análisis de textura se llevó a cabo en el texturometro TA-XT-2i del laboratorio VISION OTRI de la Universidad de la Sabana. Una cápsula de hidrogel de 7 mm de grosor, se colocó en el porta muestra y se realizó una prueba de compresión relajación con una probeta cilíndrica SM SP/25. El módulo de Young se calculó a través de la pendiente de la gráfica de deformación vs. esfuerzo que corresponde a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Deformación} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área trasnversal de la probeta}} \quad \text{Ecuación 1.}$$

$$\text{Esfuerzo} = \frac{\text{Distancia de comprensión}}{\text{Grosor de la muestra}} \quad \text{Ecuación 2.}$$

7.2.3 Microestructura

El análisis de microestructura se realizó, para determinar la presencia de poros que permitan el intercambio de iones y agua, y para determinar si la topografía del hidrogel es homogénea y así asegurar que la distribución de la carragenina es igual en toda la masa del hidrogel. Esto es importante porque de no ser así, la difusión de iones hacia dentro y hacia fuera del hidrogel tendría comportamientos diferentes en las diferentes regiones del hidrogel.

Se realizó un estudio de microestructura del hidrogel preparado con la formulación escogida, sin fertilizante y con fertilizante. Este se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL, modelo JSM 6490-LV de última generación que opera en modos de alto y bajo vacío, con cuatro detectores integrados, los ensayos se realizaron en el del Laboratorio de Caracterización AFM-CONFOCAL de la Universidad de los Andes.

Se tomaron muestras de hidrogel seco e hidratado en modo de alto y bajo vacío. Para la muestra de gel húmedo se hizo un corte transversal, este se fijó en la platina de observación, se hizo bajo vacío (presión de 40Pa) y se tomaron las imágenes.

El análisis de la morfología del hidrogel, corresponden a tres muestras del hidrogel seleccionado que se secó a temperatura ambiente sin encapsular el fertilizante y otra con la formulación seleccionada peso con fertilizante encapsulados e hidratada.

Para la muestra seca se preparó una película delgada del gel y se dejó a temperatura ambiente permitiendo que la película se deshidratará totalmente. Posteriormente se realizaron cortes trasversales y se fijaron (73.8 bar y 31 °C). Por último, estos cortes, se llevaron a la cámara de recubrimiento donde una película fina de material conductor se colocó sobre la muestra en condiciones de baja presión (10^{-4} Torr). Una vez recubierta la muestra, se llevó al microscopio y se estudió la superficie seleccionada registrando las imágenes con la cámara del microscopio.

7.2.4 Viscosidad

La medición de la viscosidad se lleva a cabo para determinar el comportamiento de fluidez del hidrogel y para verificar el tamaño de las moléculas del hidrogel ya que la viscosidad del polímero fundido está relacionada con el tamaño (peso molecular) de la carragenina.

La viscosidad se midió en el hidrogel. Con un viscosímetro Viscometer RV, DV-11+pro, Brookfield, ubicado en el Laboratorio de Instrumental de la Universidad Jorge Tadeo Lozano. El análisis se llevó a cabo en un baño termostático a 70 °C para evitar el efecto de la gelificación.

7.2.5 Punto de Fusión

La técnica para evaluar el punto de fusión en un gel, se basa en la determinación a la cual la solución-gel se hace líquida.

Las temperaturas de gelificación y fusión del hidrogel se midieron en baño de agua programable. Dentro del baño un tubo de ensayo que contenía el hidrogel y sobre el se colocó una esfera de cristal acorde con el método de (Senff *et al.*, 1999), con un diámetro de aproximadamente 1 mm. El punto de fusión fue determinado por la temperatura a la que la esfera comenzó a deslizarse hacia el fondo del tubo.

7.2.6 Espesor

Para determinar el máximo espesor del hidrogel, que formará la cápsula donde se colocaron los gránulos del fertilizante. Se preparó una cápsula de hidrogel con forma cilíndrica de 1.3 cm de diámetro y 1 cm de altura y se colocó en un vaso de precipitado con agua destilada, sus dimensiones se registraron cada 5 minutos por un total de 60 minutos utilizando un calibrador digital Vernier. Esta evaluación se realizó por triplicado.

7.2.7 Capacidad de absorción de agua

Para medir la capacidad de absorción de agua del hidrogel sintetizado se utilizó el método reportado de Pourjavadi *et al.*, (2004) modificado por Buchholz (2012). Se preparó un cilindro de hidrogel de 1.25 cm³, utilizando la carragenina con el método de preparación seleccionado en la sección 6.2. Este cilindro, de aproximadamente 1 g de peso, se colocó en un vaso de precipitado

que contenía 50 mL de la solución acuosa durante cinco minutos hasta que la red de polímeros, que conforman el hidrogel, alcanzó el equilibrio con el agua del medio. Posteriormente, se retiró la cápsula de hidrogel del vaso de precipitado, se secó con papel absorbente y se pesó rápidamente. De nuevo la cápsula se colocó en la solución, se dejó en reposo por 5 min y se volvió a pesar. Este procedimiento se repitió por triplicado durante una hora dejando la cápsula en el vaso de precipitado por cinco minutos.

La capacidad de absorción de agua del hidrogel con y sin fertilizante se determinó en las siguientes soluciones:

- solución 10 mM de NaCl a pH 4.5, 5.5 y 6.5
- solución 10 mM de CaCl₂ a pH 4.5, 5.5 y 6.5
- solución 10 mM de KCl a pH 4.5, 5.5 y 6.5

Con el propósito de comparar se realizaron las mismas determinaciones en agua destilada a pH 4.5, 5.5 y 6.5.

Estos ensayos se hicieron para determinar la de capacidad de absorción de agua del hidrogel en soluciones de diferentes sales a una concentración osmótica diferente a la del agua pura pero igual o similar a la salinidad del suelo que típicamente se puede representar por soluciones 10mM (Flores *et al.*, 2005).

Para el cálculo del equilibrio de hinchamiento se tuvieron en cuenta las siguientes ecuaciones.

$$W = \frac{W_t - W_0}{W_t} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.}$$

Dónde W es capacidad de hinchamiento, W_t es el peso del material en el tiempo t y W₀ es el peso inicial de la cápsula.

Las diferencias en la capacidad de absorción y retención de agua del hidrogel en las soluciones se determinaron a través de un análisis de varianza multifactorial. Los valores promedio de capacidad de hinchamiento del gel en cada una de las soluciones evaluadas, fueron comparados utilizando la prueba de mínima diferencia significativa de Tukey. Los valores fueron considerados diferentes con un nivel de significancia de $P < 0.05$. Los datos fueron analizados con el programa estadístico Statgraphics Centurión XVII (Versión 17.0.16, Statpoint, 2009).

7.3 Encapsulación del fertilizante en el hidrogel a base de carragenina

Para el recubrimiento del fertilizante con el hidrogel, se diseñó y construyó un molde de teflón con cavidades en forma de cilindro de 1.5 cm^3 . En cada cavidad se adicionó y distribuyó de manera uniforme el hidrogel que debía estar a una temperatura mínima de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, cuando el gel es aún un fluido. Posteriormente, se adicionó el fertilizante NPK previamente pesado hasta obtener una cápsula en la que el fertilizante quedó al 14% respecto al peso del hidrogel, es decir 0.2 g de fertilizante recubiertos con 1.4163 g del hidrogel, la relación peso de fertilizante / peso de la cápsula de hidrogel, se estableció teniendo en cuenta que todo el fertilizante debe quedar recubierto y ocupar el centro de la cápsula.

7.4 Evaluación cuantitativa de la migración de los nutrientes desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel hacia el medio acuoso

Se prepararon cápsulas con concentraciones de fertilizante al 14% p/p respecto al peso de la carragenina, para verificar la migración de nutrientes hacia el medio acuoso se evaluó la concentración de nitratos (NO_3^-) en el medio acuoso con un electrodo selectivo para nitratos marca Vernier (ANEXO 2). En todos los casos la cápsula con fertilizante se depositó en la solución y con agitación constante se leyó la concentración de nitratos durante 120 minutos.

La medida de la liberación del (NO_3^-) desde los gránulos encapsulados en el hidrogel hacia el medio acuoso, se llevó a cabo en las siguientes soluciones acuosas a los valores de pH indicados y por triplicado.

- 10 mM de NaCl a pH 4.5, 5.5 y 6.5
- 10 mM de KCl a pH 4.5, 5.5 y 6.5
- Agua destilada a pH 4.5, 5.5 y 6.5

Adicionalmente, se evaluó la de la liberación del (NO_3^-) en agua destilada para el fertilizante sin recubrimiento.

8. RESULTADO Y DISCUSIÓN

8.1 Formulación seleccionada como recubrimiento del fertilizante NPK

A partir de las tres formulaciones (tabla 2) se evaluó cualitativamente el mejor recubrimiento como se presenta a continuación:

Formulación 1: los resultados mostraron que esta formulación (tabla 2) tenía como características geles muy frágiles que tardaban bastante tiempo en gelificarse aproximadamente 30 minutos y la temperatura de fusión se encontraron entre 60 – 70 °C. Este tiempo de gelificación sería muy difícil de manejar en síntesis de altas cantidades de fertilizantes por tanto se descartó.

Formulación 2: se obtuvieron geles frágiles, que tardaban en gelificarse y temperaturas de fusión entre 60 – 70 °C. Estos resultados permitieron descartar la síntesis de cápsulas con tratamientos iónicos (tabla 2). Los geles frágiles son difíciles de manipular y de trasportar, por lo tanto, no es un procedimiento óptimo para sintetizar fertilizantes recubiertos para un cultivo.

Formulación 3: la formulación al 2% p/v presentó un gel resistente con más de 30 minutos de gelificación, mientras que la concentración al 3% p/v mostró un gel más estable, con menos tiempo de gelificación (aproximadamente 15 minutos), con mayor fuerza de gel, en comparación con la fórmula al 4% p/v que se gelificó en menos tiempo (aproximadamente 10 minutos) y mostró mayor resistencia.

Ante la comparación de las tres formulaciones al 2 – 3 y 4% p/v. La formulación 3, mostró geles con características óptimas, con bajos tiempos de gelificación (tabla 2). Se busca un gel que no gelifique rápido porque no se podría adicionar el fertilizante. De otro lado se prefiere un gel que gelifique para mantener el fertilizante en el centro dejándose manipular fácilmente.

Tabla 2. Comparación de las tres formulaciones para cada una de las referencias comerciales de carrageninas utilizadas en los ensayos

Formulación	Método de síntesis	Referencia de carragenina con la que se hicieron los ensayos	Solución iónica usada (10% respecto a la carragenina)	Concentración de carragenina (%p/v)	Criterios fisicoquímicos de evaluación			
					Temperatura de fusión °C	Tiempo de gelificación	Fuerza de gel	Facilidad para manipular
1	Interacción iónica	CARRASOL PGU 5339	CaCl ₂	2	60 – 70	más de 30 minutos	muy frágiles	poco consistente
			CaCl ₂	3	60 – 70	más de 30 minutos	muy frágiles	poco consistente
			NaCl	2	60 – 70	más de 30 minutos	muy frágiles	poco consistente
			NaCl	3	60 – 70	más de 30 minutos	muy frágiles	poco consistente
2	Método combinado Interacción iónica/entrecruzamiento con glicerina	CARRAGEL MCH 5722	NaCl	3	60 – 70 °C	más de 30 minutos	frágiles	poco consistente
			NaCl	4	60 – 70 °C	más de 30 minutos	frágiles	poco consistente
3	Entrecruzamiento usando glicerina plastificante	CARRAGEL MCH 5722	(N/A)	2	60 – 75 °C	más de 30 minutos	resistente	consistente
			(N/A)	3	60 – 75 °C	aproximadamente 15 minutos	resistente	consistente
			(N/A)	4	60 – 75 °C	aproximadamente 10 minutos	muy resistente	muy consistente

8.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Se estudiaron los grupos funcionales del hidrogel preparado con la formulación 3 comparándolo con la muestra de carragenina comercial en polvo MCH 5722, a partir del cual se preparó esta formulación.

En el espectro infrarrojo del polvo CARRAGEL MCH 5722 (figura 4a), se observa una banda de absorción entre $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ que se debe a tensiones de enlaces O–H, indicando la presencia de grupos hidroxilo. Las pequeñas bandas en 2920 cm^{-1} corresponden a enlaces C–H alifáticos, la comprobación de la asignación de estas bandas se presentan entre $1493\text{--}1429\text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$, al igual que para $-(\text{CH}_2)_n$ entre $790\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Las bandas en $1754\text{--}1624\text{ cm}^{-1}$ corresponden a enlaces carbonilo C=O. Los resultados muestran señales en el IR medio entre 1200 y 900 cm^{-1} , allí cada banda de absorción involucra más de una vibración o movimiento, lo cual determina la presencia de anillos de carbohidratos.

Adicionalmente, hay bandas de tensión que corresponden a los enlaces C–O y C–OH alrededor de $1040\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, también se presentan bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del S–O en 1225 cm^{-1} . En cuanto al grupo C–O–C que corresponde al estiramiento en 3,6-anhydrogalactosa se observó una señal que alrededor de 920 cm^{-1} , y banda clara en $845\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento C–O–S de la α (1-3)-D-galactosa. Por último se encontró una banda alrededor de los 805 cm^{-1} que se puede asignar a la vibración del grupo anhidrogalactosa-2-sulfato.

En cuanto al espectro del hidrogel preparado con la formulación 3 (figura 4b), se observa una banda característica del grupo hidroxilo a $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$. Acorde con Vázquez (2012) y Mazo (2011) las bandas que se encuentran entre 1300 y 1400 cm^{-1} confirman la presencia de este grupo.

Al comparar los espectros a y b de la figura 4, se pueden determinar los grupos funcionales del hidrogel, y sus diferencias con los grupos del CARRAGEL MCH 5722. Por ejemplo, la magnitud de la banda O-H en la región de $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, la cual es más amplia y alargada en el hidrogel (figura 4b), debido a que los O-H asociados a la estructura del glicerol. Mientras que la de CARRAGEL MCH 5722 (figura 4a), tiene una banda más corta debido a una menor cantidad de grupos hidroxilos. En cuanto a los otros grupos funcionales de los dos espectros hay similitud en la magnitud de las bandas.

Los espectros obtenidos son similares a carrageninas de este tipo Kappa-Iota. Por ejemplo los encontrados en diferentes estudios que evalúan Barahona *et al.*, (2015) y Paula *et al.*, (2015), quienes determinaron bandas características de esta estructura en las mismas regiones del espectro. La banda ancha en $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a la vibración y estiramiento asociado con grupos hidroxilo, en 1024 cm^{-1} con enlaces glicosídicos, 1240 cm^{-1} para el sulfato, 930 cm^{-1} para 3,6-anhidrogalactosa y 840 cm^{-1} para sulfato en C-4 de galactosa.

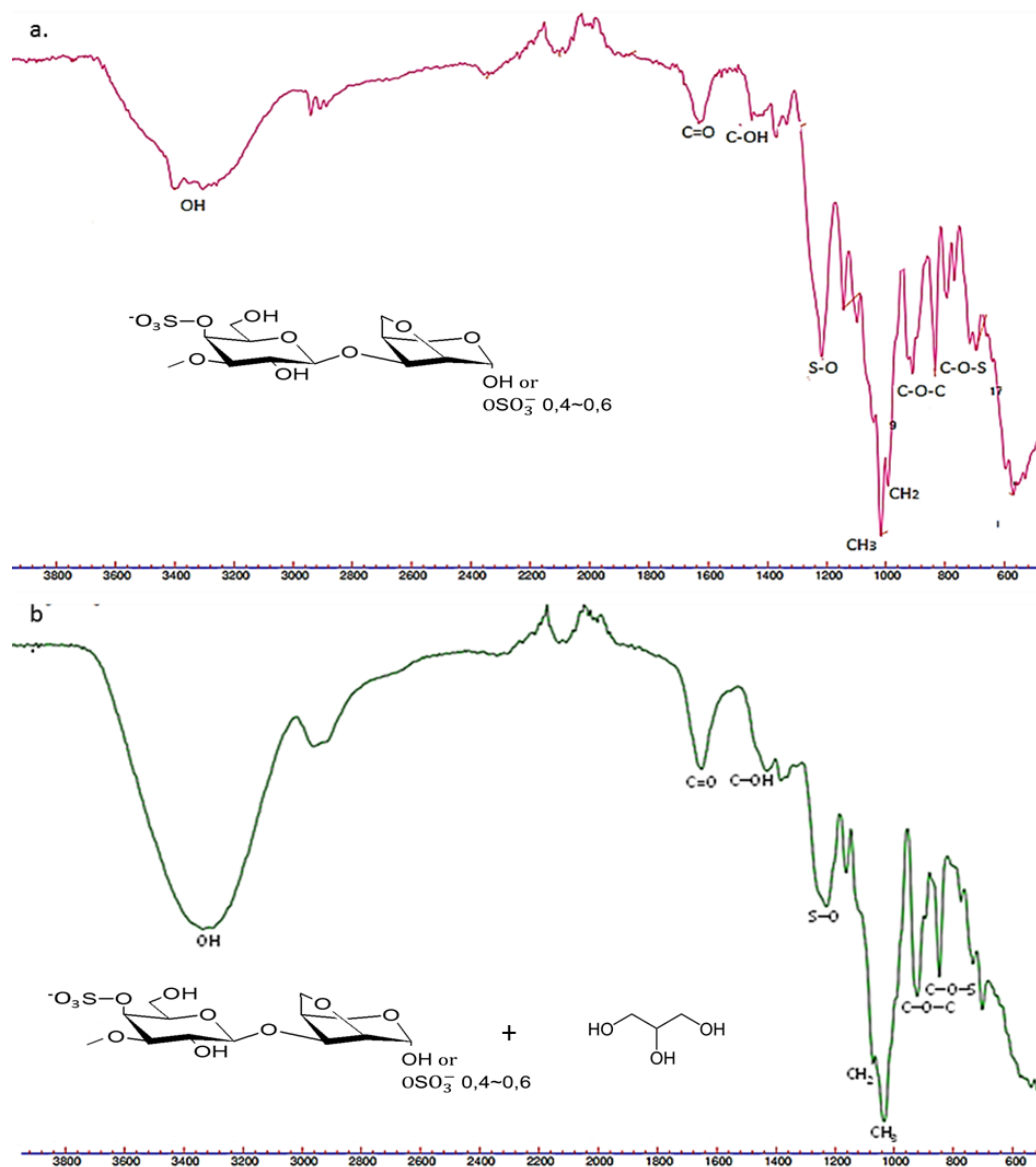


Figura 4. Espectros IR a. polvo de CARRAGEL MCH 5722 y b. hidrogel sintetizado con la formulación 3 (3%p/v)

8.3 Propiedades Mecánicas

Para el gel preparado con la formulación 3 se determinó la deformación vs esfuerzo (figura 5), allí se muestra que la relación tiempo y velocidad de la aplicación de fuerzas, presentó la fuerza máxima y el límite de elasticidad (figura 5), en 12.293 N. Estos indican la máxima resistencia que soportó el hidrogel antes de romperse. Adicionalmente, a lo largo de la curva hay diferentes puntos

que determinan características del hidrogel. El punto (a) representa la zona de deformación elástica; (b) corresponde al punto de cedencia, donde los enlaces moleculares empiezan a separarse de forma permanente, de tal manera que al dejar de ejercer el esfuerzo sobre el hidrogel este no regresa a su longitud original; (c) esfuerzo máximo donde la deformación es completamente plástica y el hidrogel comienza a ceder; (d) región de ablandamiento del hidrogel; (e) región de endurecimiento, en este punto el hidrogel empieza a generar microfrazuras, (f) punto de fractura, el hidrogel cede de esfuerzo por completo y presenta una fractura a nivel macroscópico y (g) representa el módulo de elasticidad o módulo de Young .

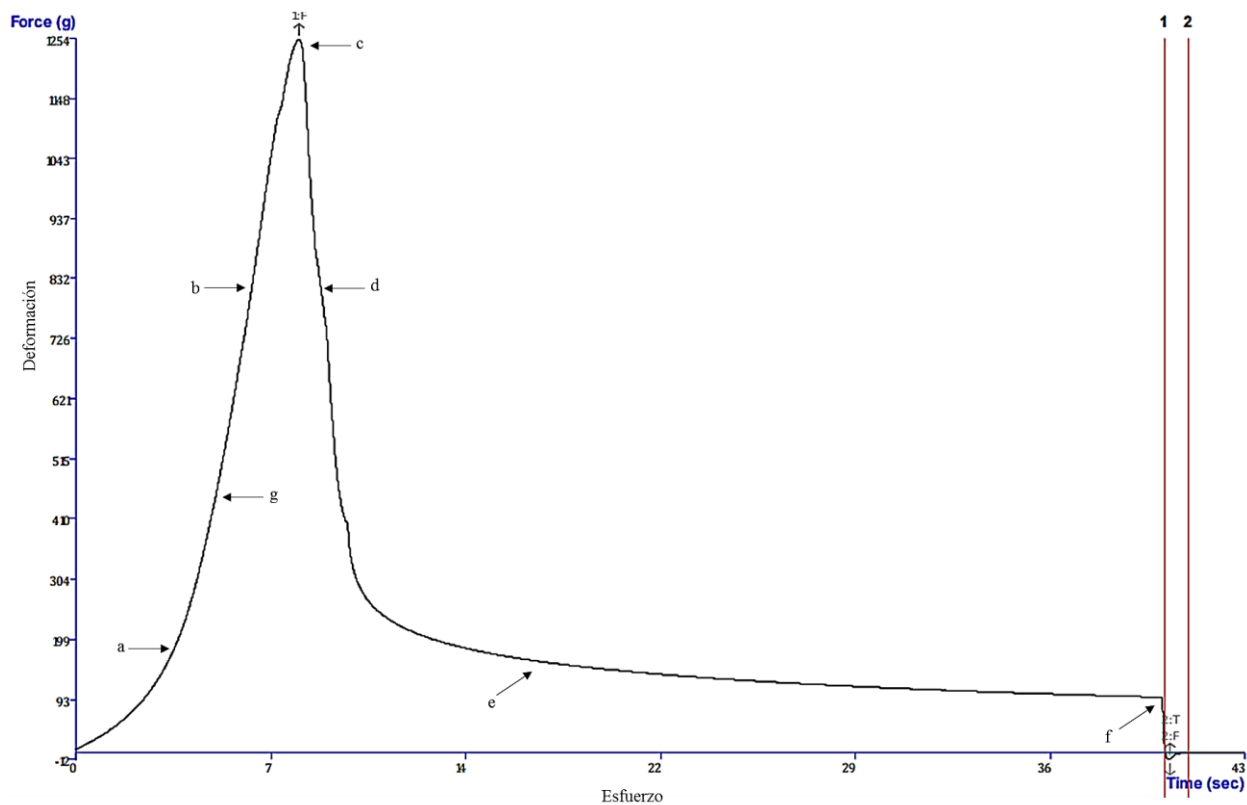


Figura 5. Curvas de perfil de textura para el hidrogel preparado con la formulación 3 (3% p/v).

La fuerza de adhesividad fue de -0.121 N y la adhesividad medida de -0.044 N/sec. Estas fuerzas son productos de la atracción entre la superficie del gel y las fuerzas intermoleculares de la red del hidrogel. El hidrogel presentó resistencia y deformación baja en el punto de fractura. Esto puede deberse a la cantidad de plastificante que permitió la reducción de fuerzas intermoleculares, tales como los puentes de hidrógeno. Este comportamiento es comparable con lo reportado por Avilés, R. (2006), quien obtiene y caracterizan un polímero biodegradable de almidón, modificado con glicerina y agua como plastificantes. En este encuentra que las fuerzas intermoleculares se reduzcan en los puentes de hidrogeno y por lo tanto, el material presentó mayor flexibilidad y resistencia.

La fuerza de adhesividad muestra que el hidrogel no tiene una textura pegajosa. Adicionalmente el módulo de Young (Pa) representado (ANEXO 3, figura 16) muestra un valor de 72244 Pa, que evidencia que se requiere una fuerza grande para causar deformación en el gel. El modulo Young tiene valores en intervalos entre $92 - 689.7$ MPa, para hidrogeles blandos y maleables, que favorecen la encapsulación del fertilizante.

La formulación 3 presenta un comportamiento similar en lo reportado por Farhan *et al.*, (2017) donde hay una fuerte interacción entre polímero-plastificante formada por enlaces hidrógeno de las cadenas de la matriz de carragenina, dando flexibilidad y capacidad de estiramiento, teniendo un módulo de Young de 45 a 83 MPa. Con este trabajo se evidencio que la adición de plastificantes mejora las propiedades mecánicas en los polímeros.

8.4 Microestructura

Se estudió la microestructura del hidrogel preparado con la formulación 3, a partir de cuatro tipos de muestras (figura 6): formulación 3 con glicerina en seco (figura 6a), formulación 3 sin

fertilizante en seco (figura 6b), formulación 3 con fertilizante en seco (figura 6c) y con fertilizante hidratada (figura 6d).

En la (figura 6a), la superficie es irregular y un poco homogénea debido al método de síntesis que se utilizó, mientras que en la micrografía (figura 6b) la superficie es más lisa y presenta poca rugosidad en comparación con la micrografía (figura 6a), además se puede apreciar que en el centro de la micrografía (figura 6a) y en los lados de la micrografía (figura 6b) hay partículas blancas sobre la superficie correspondientes a grumos de carragenina que no quedaron totalmente disueltos en el momento de la preparación del hidrogel.

Para la micrografía (figura 6c) que contiene fertilizante, se pueden observar filamentos gruesos de diferentes longitudes, puede ser a causa de los nutrientes de NPK que se depositan de forma homogénea en las paredes del hidrogel mientras que para la micrografía de la figura 6d, que también contiene fertilizante, pero con la muestra hidratada, se observa que la estructura es compacta, con espacios “intersticios” que hacen propicio la liberación de los nutrientes (NPK) contenidos en el fertilizante, permitiendo la difusión de los iones hacia dentro y fuera en el hidrogel.

Las micrografías obtenidas son similares a la presentada por Rashidzadeh *et al.*, (2014), en donde se muestran las características de la superficie de un gel superabsorbente con fertilizante encapsulado. En ellos se observa como el fertilizante NPK se deposita de forma homogénea sobre las paredes del gel.

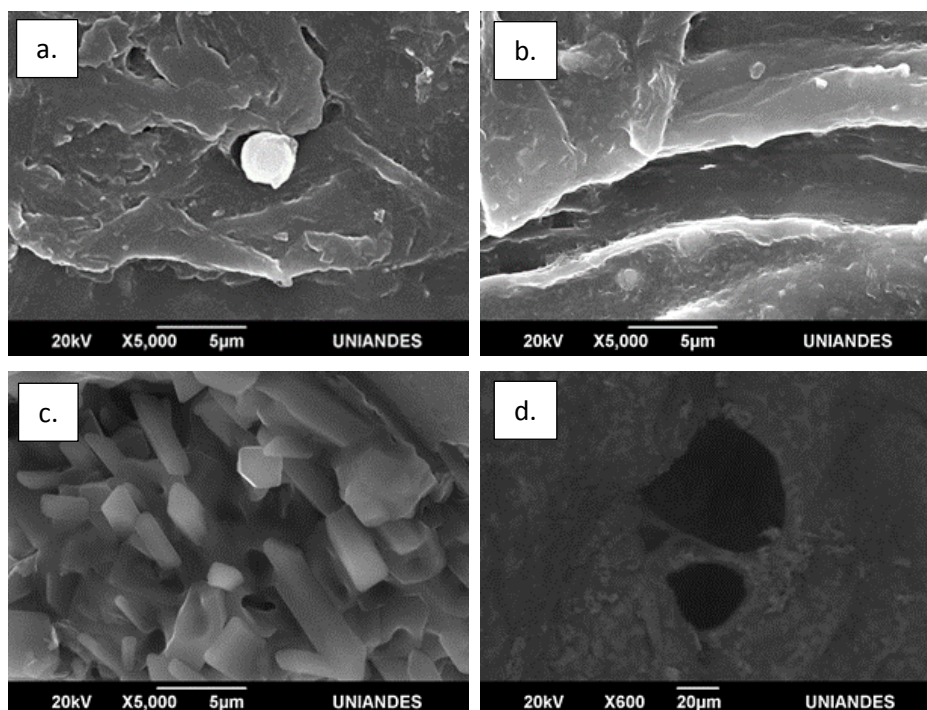


Figura 6. Micrografía MEB (a) formulación 3 con glicerina en seco, (b) formulación 3 sin fertilizante en seco, (c) formulación 3 con fertilizante en seco y (d) con fertilizante hidratada.

8.5 Viscosidad

El comportamiento del gel en la lectura de viscosidad presenta un reograma (figura 7) ascendente en un rango de 7.112 a 59.187 cps en relación a la máxima velocidad de giro y posteriormente desciende entre 59.187 a 32.7 cps (ANEXO 4).

Asimismo, la tensión de corte necesaria para superar la resistencia viscosa en la rotación del hidrogel fue en promedio del 52%, lo que permite clasificarlo como un comportamiento de fluido viscoelástico y tixotrópico, que al aplicarle un esfuerzo presenta un cambio en su estructura interna, demorándose en recuperar su forma estable.

Los resultados también muestran que la viscosidad cambia en función del tiempo cuando se somete el hidrogel a esfuerzos en la tensión de corte, tardándose tiempo para alcanzar el equilibrio. Pequeñas variaciones a temperatura de 65°C pueden modificar notablemente el comportamiento reológico del hidrogel.

Este resultado es similar a los estudios de Derkach *et al.*, (2015), donde el comportamiento reológico del hidrogel de gelatina modificada por κ -carragenina, presentó propiedades viscoelásticas a temperatura 71°C, dependiendo principalmente la concentración y temperatura, logrando propiedades gelificante durante el enfriamiento.

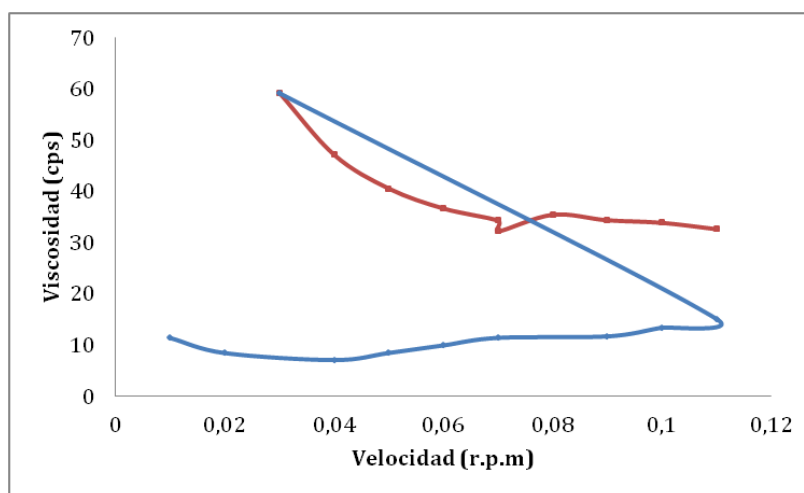


Figura 7. Representación gráfica de los datos viscosimétricos del hidrogel constituido con la formulación 3% p/v. La línea azul indica el comportamiento ascendente y la roja descendente de la viscosidad en cps.

8.6 Punto de fusión

El punto de fusión del hidrogel sintetizado con la formulación 3 fue de 65.3 °C. Tuvo un balance de transición entre los dos estados en el que intervienen las fuerzas intermoleculares, del hidrogel. Lo anterior indica que a esta temperatura la estructura de red desaparece por el calentamiento que se dio lentamente hasta el estado final de fusión en el que se alcanza la termo-

estabilidad del sistema del hidrogel. Estos resultados coinciden con el estudio realizado por Derkach *et al.*, (2015) donde se muestra la reología de los hidrogeles modificada con κ -carragenina / gelatina, en el cual la temperatura de fusión aumenta hasta 45 °C, presentando cambio de las fuerzas intermoleculares del gel.

8.7 Espesor

El espesor inicial en la cápsula del hidrogel medida inmediatamente después de sintetizarlo fue de $0.933 \pm 0,0288$ cm de alto por $1.317 \pm 0,0288$ cm de ancho y luego de realizar el proceso de hinchamiento en agua destilada durante una hora, se obtuvo un espesor máximo de 1.258 ± 0.0144 cm de alto por $1.617 \pm 0,0577$ cm de ancho.

8.8 Encapsulación del fertilizante en el hidrogel a base de carragenina

El fertilizante encapsulado con la formulación 3, tenía un máximo del 14% p/p de formula compuesta de NPK, de tal manera que todos los gránulos estaban cubiertos completamente por el hidrogel, como se presenta en la figura 8.



Figura 8. Encapsulación del fertilizante NPK sintetizado con la formulación 3 (3% p/v)

8.9 Capacidad de absorción de agua

8.9.1 Efecto del pH

La figura 9 muestra los resultados del estudio cinético, en donde se diferenciaron tres etapas de absorción en las curvas. Una primera etapa de absorción rápida del agua en el hidrogel, que determina la velocidad de hinchamiento, a un tiempo de contacto entre 0 y 10 minutos (E1); una segunda fase, correspondiente al periodo entre 10 y 20 minutos de sumergido el gel, en donde el

agua ingresa al interior del polisacárido, evidenciándose un aumento de volumen en relación a los bordes (espesor) del hidrogel (E2). Por último, una tercera etapa en donde se alcanza el equilibrio, la absorción de agua por el hidrogel es más lenta debido a que la estructura se encuentra saturada. Esta etapa se alcanza después de 20 minutos (E3), con una desviación muy baja ($\sigma < 0.050$) (ANEXO 5).

En la figura 9 (b, c y d) se observa, que el pH y la fuerza iónica del medio también afectaron el hinchamiento de los hidrogeles, ya que esta depende del volumen libre de la matriz del polímero expandido, la relajación de la cadena del polímero y la disponibilidad de grupos ionizados, en este caso K^+ , Na^+ , Cl^- y Ca^{+2} , por las sales utilizadas. Debido a que estas sales están completamente ionizadas, la presión osmótica aumenta y la conducción de más moléculas de agua hacia los hidrogeles cambia en función de su concentración.

Los cationes Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , contenidos en los medios de inmersión por la adición de las soluciones salinas, producen un “efecto de carga de blindaje”; es decir los iones se rodean de moléculas de agua, lo que debilita las interacciones electrostáticas de repulsión en el hidrogel. Por esta razón, la capacidad de hinchamiento disminuyó cuando los valores de pH aumentaron o que

el agua absorbida por las cápsulas de hidrogel depende de la fuerza iónica del medio.

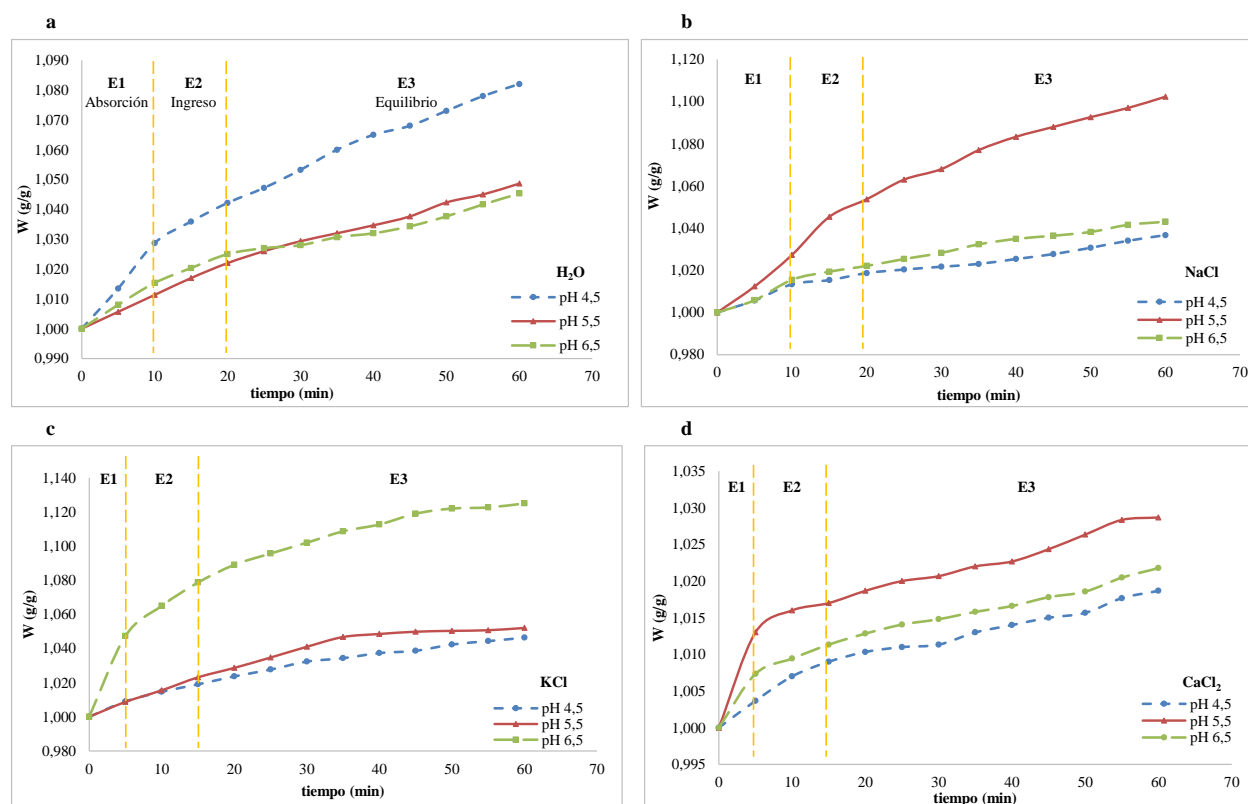


Figura 9. Cinética de absorción de agua y soluciones salinas por el hidrogel formulación 3 (3%p/v) a diferentes pHs (4.5 - 5.5 - 6.5)

En cuanto a la comparación de las tres soluciones salinas, el orden de hinchamiento en el equilibrio fue $KCl > NaCl > CaCl_2$, mostrando que la sensibilidad de los hidrogeles para captar agua depende de la osmolaridad. Las soluciones salinas monovalentes reducen la presión osmótica entre las redes de gel y el medio de hinchamiento que contiene la sal. Para la solución que contiene cationes divalentes, los sitios iónicos del hidrogel pueden formar complejos con cationes del medio. Esto reduce las cargas negativas en los grupos sulfatos de las cadenas poliméricas, originando una red de reticulación más densa, por efecto de apantallamiento de cargas. Lo anterior origina, la desaceleración de penetración de agua y la reducción de retención de agua en el equilibrio (Fase E3).

Por otra parte, las tres etapas en la curva cinética de absorción de agua indican que el proceso de absorción se produce por difusión.

Los coeficientes de correlación 0.999 para las curvas t/w_t vs t indican que las cinéticas del hidrogel se ajustan al modelo de segundo orden (ANEXO 6), en donde la constante cinética (K) es directamente proporcional al cuadrado de la capacidad de hinchamiento (W_∞), como se indica en la ecuación 3 (Qiao *et al.*, 2016).

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

Donde: t es el tiempo

w_t : agua absorbida en un tiempo t

K : constante cinética de proceso

W_∞ : capacidad máxima de absorción de agua en el equilibrio

8.9.2 Interacción de las Soluciones Salinas vs pH

La figura 10 muestra la capacidad máxima de absorción (W_∞) para alcanzar el equilibrio en diferentes soluciones salinas y en agua destilada, estudiadas en varios pHs, para el caso de las cápsulas sin fertilizante alcanzan un punto máximo de hinchamiento para agua destilada a pH 4.5 (1.0880 ± 0.0036) que se relaciona con que a este pH se produce mayor relajación de la cadena del polímero y aumenta el volumen libre de la matriz del polímero que puede llegar a ser expandida. Se evidencia que la presencia de iones adicionales puede conducir a una capacidad de hinchamiento lento, es decir los cationes de las soluciones salinas generan un efecto de apantallamiento, ocasionado la disminución de la absorción. De otro lado, los iones monovalentes como Na^+ (pH 5.5, 1.1105 ± 0.0053) – K^+ (pH 6.5, 1.1332 ± 0.0240) presentan mayor absorción, porque el radio de hidratación del ión K^+ es mayor que el ion Na^+ haciendo más lenta la absorción

de las moléculas de agua que penetran en el interior del hidrogel. Mientras que el ión divalente Ca^{2+} en los tres pHs presenta menor capacidad de absorción (1.0196 ± 0.0015).

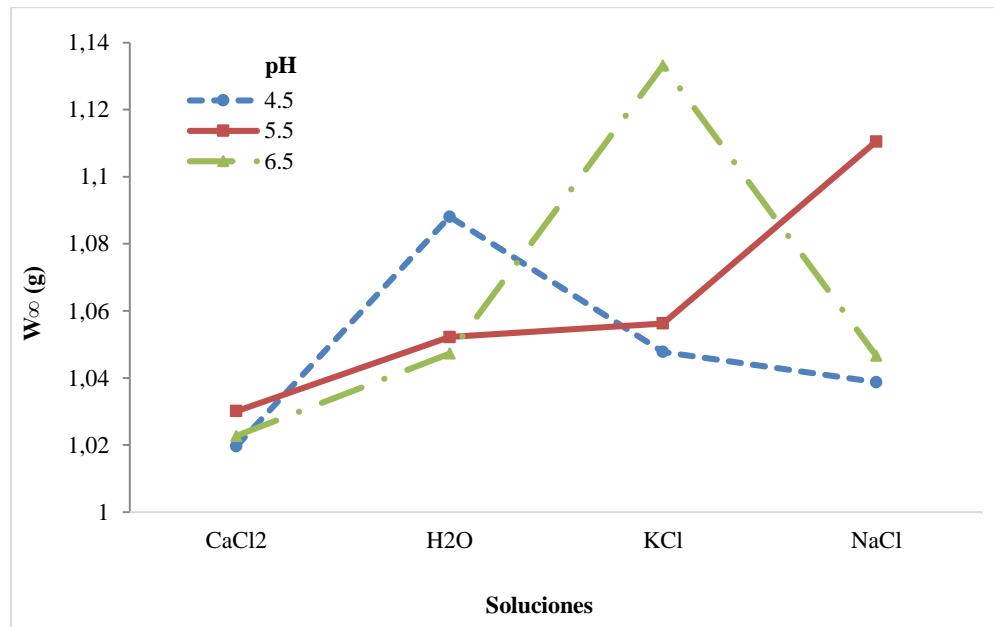


Figura 10. Análisis multifactorial, Peso infinito del hidrogel en relación a los pHs y las soluciones salinas (10mMol) sin fertilizante

Al realizar el análisis de varianza ANOVA multivariado para W_{∞} y para K respecto a las soluciones y los pHs, se encontraron diferencias significativas ($P < 0.05$), donde la capacidad de absorción de agua depende de la concentración de los iones Ca^{2+} , Na^{+} y K^{+} y el tipo de ión (ANEXO 7, tabla 5 y 12).

Utilizando la comparación múltiple para W_{∞} y para K (ANEXO 7, tabla 6 y 13), se identificaron 2 grupos homogéneos, que muestran diferencias significativas entre la solución de CaCl_2 respecto a las demás soluciones.

Al realizar la Prueba de Tukey para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras (ANEXO 7, tabla 7 y 14), se encontraron diferencias significativas entre la

solución de CaCl_2 con respecto a las demás soluciones para W_∞ y para K , con un nivel de confianza del 95,0% (ANEXO 7, tabla 11 y tabla 18).

En cuanto a la constante cinética (K), se observa que los mayores valores corresponden a las soluciones de CaCl_2 en los diferentes pHs (5.8405 ± 1.4844). (Figura 11) debido a que la presión osmótica que disminuye con el aumento de la concentración salina. Un mayor K indica menor afinidad de absorción por los iones divalentes. Mientras que la absorción del agua a pH (4.5) aumenta, la constante disminuye (1.4856 ± 0.6479). A valores de pH ácidos la absorción de agua es mayor. En cuanto al KCl hay una interacción en la constante para pH, 4.5 y 5.5, disminuyendo a mayor pH (6.5, 1.5170 ± 0.5938). Por último para el NaCl la constante disminuye a pH 5.5 (1.0594 ± 0.1142) y un aumento en los pH 4.5 - 6.5, debido a que son monovalentes.

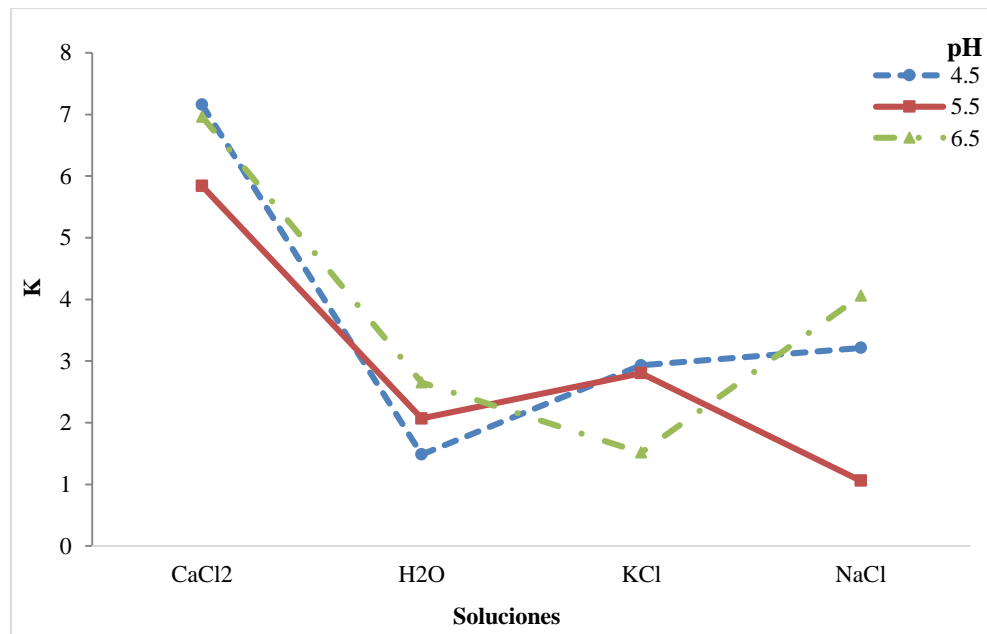


Figura 11. Análisis multifactorial, constante K del hidrogel en relación a los diferentes pHs y soluciones salinas (10mMol)

Al parecer valores de pH ácidos inciden la estructura misma de la carragenina, los efectos son complejos porque puede ocurrir una hidrólisis del polisacárido o una separación de las cadenas poliméricas. Derkach *et al.*, (2015).

Las figuras 10 y 11 permitieron concluir que la absorción de agua por el gel depende drásticamente y simultáneamente de las dos variables pH y solución salina. Hay efectos sobre la estructura de la carragenina y los iones modifican la movilidad del agua de acuerdo con el radio de hidratación.

8.9.3 Absorción sobre los hidrogeles sin fertilizante vs con fertilizante

En la figura 12 se muestra que en los hidrogeles, hay mejor absorción de agua cuando la cápsula no tiene fertilizante a pH 4.5 (1.0880 ± 0.0036), puesto que en el interior del hidrogel no hay iones que impidan el ingreso del agua, por el contrario, en la cápsula con fertilizante, los nutrientes NPK ocupan espacios y no permite la entrada de más moléculas de agua. Sin embargo a pH 5.0 se absorbe la misma cantidad de agua. A pH 5.5 en la cápsula con fertilizante hay una máxima absorción (1.0741 ± 0.0193), mientras que para ambos hidrogeles se presenta la misma capacidad de hinchamiento a pH 6.5 lo que podría indicar que al aumentar el pH se disminuye la capacidad de hinchamiento (1.0452 ± 0.0112) (ANEXO 7, tabla 19-21).

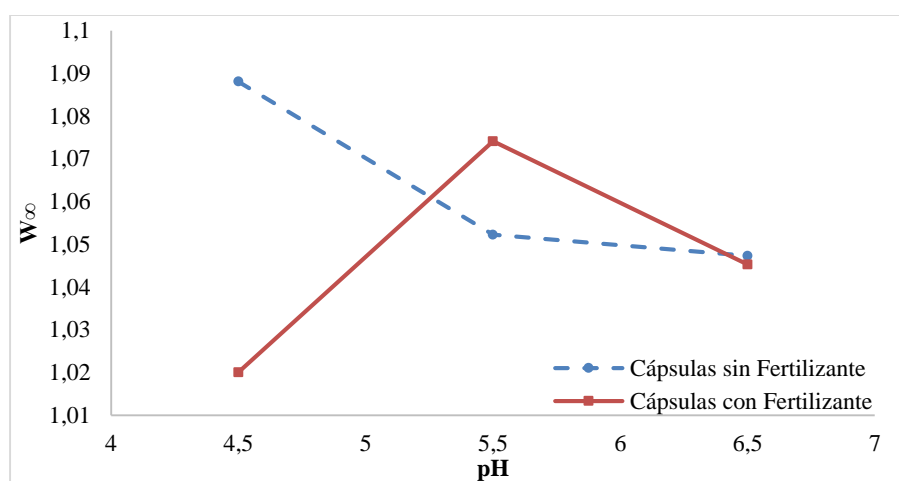


Figura 12. Análisis multifactorial, peso infinito del hidrogel con y sin fertilizante en relación a los pHs en agua.

En cuanto a K que es la constante cinética a la que el hidrogel se hincha (figura 13), depende de las características estructurales de la matriz polimérica de las cápsulas, para la cápsula sin fertilizante a pH 4.5 fue más alta la absorción (8.4226 ± 5.2879), indicando que a mayor K menor es la afinidad de absorción por la moléculas de agua. En cuanto al pH 5.5 (1.4974 ± 0.3811) es menor esta constante lo que indica que mayor va ser su afinidad para absorber agua. Además se presenta interacción entre la cápsula con fertilizante y sin fertilizante en relación al pH 5.5 (ANEXO 7, tabla 25) donde se evidencian diferencias significativas entre estos valores. Para el pH 6.5 (4.4201 ± 0.9555) la K presenta un aumento. Para la cápsula sin fertilizante, la constante K no presenta mayor variación en relación a los pHs (1.4856 ± 0.6479), ya que al no tener los iones del fertilizante no hay competencia por los espacios en el hidrogel, presentando mayor absorción en relación a la cápsula con fertilizante.

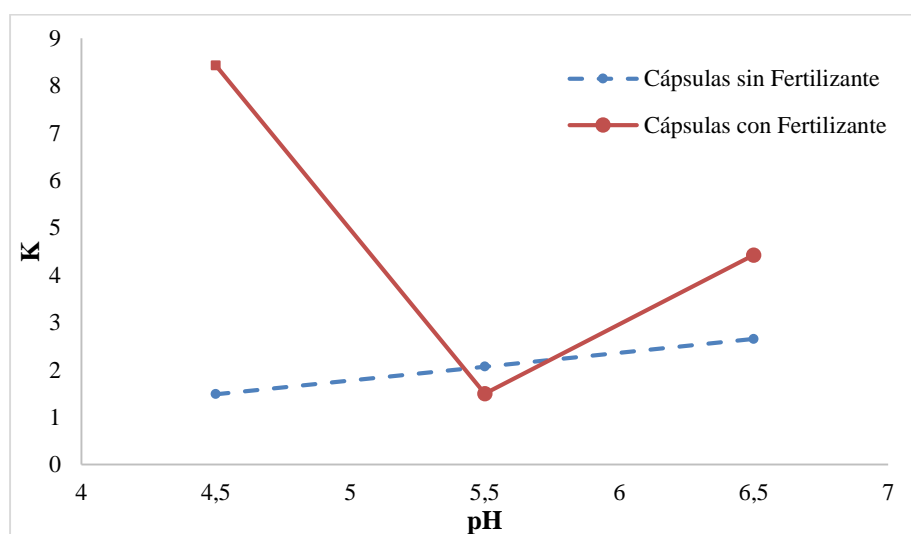


Figura 13. Análisis multifactorial, constante cinética K de hinchamiento del hidrogel con y sin fertilizante en relación a las diferentes soluciones y pHs

Al realizar el análisis de varianza ANOVA para W_{∞} y para K respecto a las cápsulas (sin y con fertilizante) y los pHs, se encontraron diferencias significativas puesto que el valor-P es menor a 0.05, con un nivel de confianza de 95,0% (ANEXO 7, tabla 19 y 26).

Nuevamente, tanto la absorción de agua como la K se vieron afectadas por los iones presentes dentro del gel, el pH modificó la capacidad de absorción porque se establece un balance entre los iones en solución y los iones de NPK que pueden estar disueltos dentro de la red polimérica.

9. Liberación de nitratos hacia el medio

9.1 Migración de nitratos en la interacción de las Soluciones Salinas vs pH

En las curvas de liberación de nitratos en las tres soluciones (figura 14) se observa la etapa inicial sin la liberación de nitrato, una segunda etapa de liberación rápida y finalmente la liberación reducida a velocidad constante. Para la cinética de agua (figura 14a) a pH 6.5 se presenta una mayor liberación debido al aumento del pH reduce la repulsión electrostática entre el sulfato y nitrato, lo que conduce a mayor liberación de nitratos. En relación a pH 4.5 y 5.5, se produce una baja liberación que se debe a un efecto de rebasamiento en el que la extensión de la red del polímero en solución depende principalmente de la penetración del agua que condujo a un mayor grado de reticulación, generando una menor capacidad de liberación.

En cuanto las soluciones de NaCl y KCl (figura 14 b-c) hay mayor liberación de nitratos a pH 4.5 y 6.5, indicando que la velocidad de liberación de nitratos se incrementó con el aumento en la concentración de iones y el pH, debido a la interacción que se da entre los cationes (Na^+ y K^+) y los iones de nitratos al ser liberados. Como se observó en las figuras 14 a - b y c a pH 5.5 la liberación fue más lenta debido a que la carragenina contiene grupos sulfatos, a estos pH alcanza una estructura de red más densa en solución reduciendo la liberación de cantidad de nitratos.

Además, a pH 5.5 hay una repulsión electrostática entre los iones sulfatos de la carragenina y los cationes de las soluciones, causando el efecto de apantallamiento de carga entre la red interna y la solución externa, lo que reduce la cantidad de nitratos liberados.

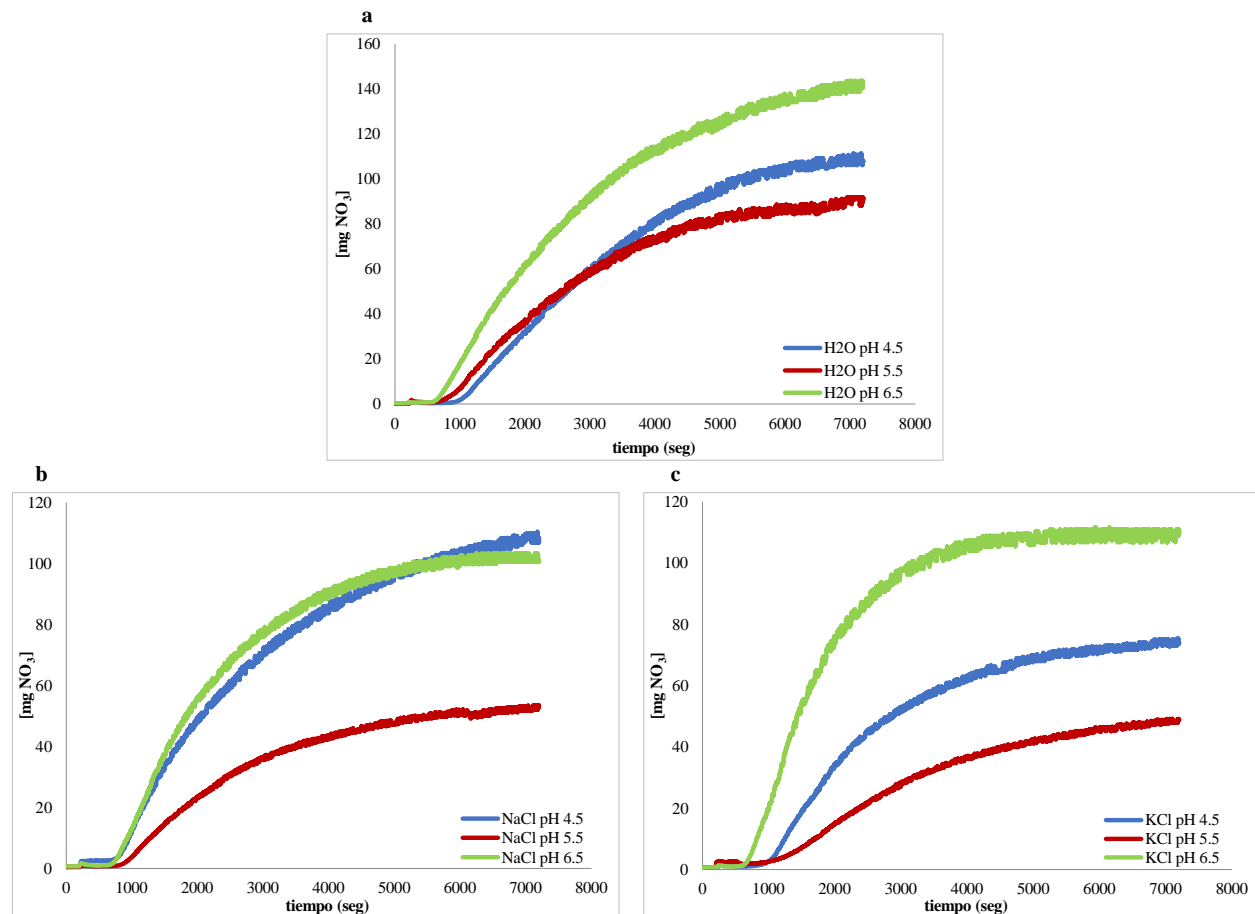


Figura 14. Cinética de liberación de nitratos en agua y soluciones salinas por el hidrogel formulación 3 (3%p/v) a diferentes pHs (4.5 -5.5 -6.5)

9.2 Migración de nitratos desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel y el fertilizante desnudo hacia el medio acuoso

En la figura 15, se observa la liberación del nitrato en agua desionizada, donde el fertilizante desnudo libera el nutriente con mayor velocidad, como era de esperarse al no estar recubierto, ya que el nitrato se encontraba expuesto al medio y por ello se disolvieron y

liberaron con mayor facilidad, mientras que para el fertilizante recubierto la liberación fue controlada debido a que los nutrientes tenían que atravesar la cápsula del hidrogel para poder salir al medio, dando valores muy bajos de concentración de nitratos con respecto al fertilizante desnudo.

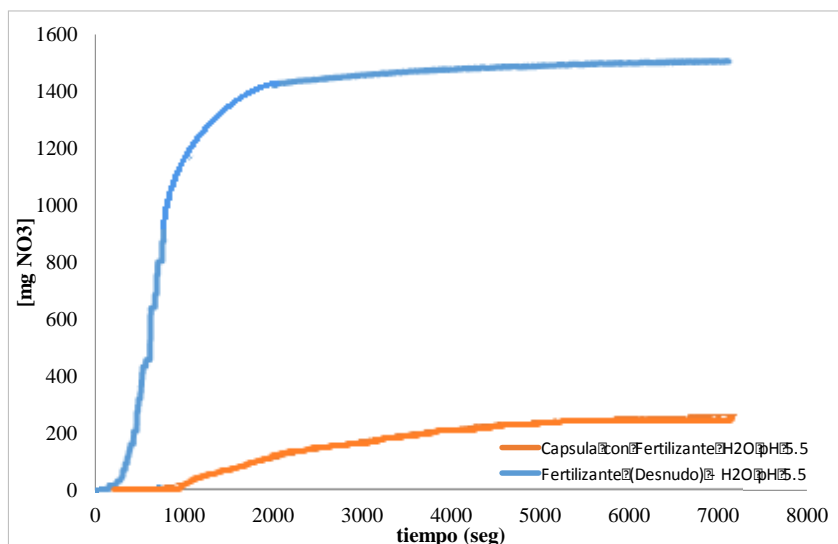


Figura 15. Cinética de liberación de nitratos desde el gránulo de fertilizante encapsulado en el hidrogel y el fertilizante desnudo hacia el medio acuoso en agua - soluciones salinas

Los estudios realizados por Essaw *et al.*, (2016) donde diseñaron hidrogeles a base de polisacáridos para su aplicación en la agricultura como acondicionador del suelo y portador de nutrientes y los de Li *et al.*, (2015), quienes caracterizaron la hinchazón y liberación lenta en las propiedades de un nuevo fertilizante de liberación controlada a base de trigo, muestran que el grado de liberación puede controlarse mediante la variación de la composición, pH y la fuerza iónica de las soluciones que se presenta en el medio. Es decir, la fuerza iónica y el pH de las soluciones puede afectar el grado de liberación de nutrientes logrando un desequilibrio de la presión osmótica a causa de las concentraciones de iones monovalentes como el Na^+ y K^+ , compitiendo estos

cationes presentes en las sales con los iones de los nutrientes por los sitios activos dentro de la estructura de hidrogel para liberarse al medio.

10. CONCLUSIONES

La formulación más efectiva para encapsular el fertilizante fue: Síntesis del hidrogel usando Referencia comercial CARRAGEL MCH 5 - 722 en un reacción de entrecruzamiento con glicerina como agente plastificante con concentración de carragenina al 3% p/v y 0.3 g de glicerol.

Las propiedades fisicoquímicas permitieron caracterizar al hidrogel, como buen candidato para el recubrimiento del fertilizante. En el análisis de espectroscopía de infrarroja (IR) se identificaron los diferentes grupos funcionales presentes en la estructura del hidrogel comparándolo con el espectro obtenido en polvo CARRAGEL MCH 5722, presentando diferencias en cuanto a la magnitud de la banda O-H por el proceso de gelificación. Respecto a los demás grupos funcionales el espectro muestra las bandas características de la estructura del hidrogel.

Las propiedades mecánicas de la formulación seleccionada, dieron buenos resultados en cuanto a la estabilidad, elasticidad y firmeza del hidrogel, ya que no se deformaba tan fácilmente por la fuerza de gel (12.293 N) y módulo young (72244 Pa). Además el hidrogel no dio un aspecto pegajoso, debido a que no presento gran rigidez ni adhesividad.

En cuanto al análisis de microestructura (SEM), se observó en las micrografías la morfología del hidrogel de la muestra sin fertilizante fue poco homogénea e irregular, mientras que en la muestra con fertilizante NPK, en la que se depositan los gránulos de forma homogénea sobre las paredes del hidrogel.

Para la viscosidad el comportamiento de fluidez del hidrogel fue tixotrópico y viscoelástico característico de los polímeros y su punto de fusión (65.3 °C) alcanzando la termo-estabilidad del sistema. Con estas buenas propiedades como el tamaño del hidrogel (0.933 ± 0.0288 cm de alto

por 1.317 ± 0.0288 cm de ancho) se logró encapsular el fertilizante NPK, permitiendo la migración lenta de nutrientes desde el gránulo del fertilizante hacia el medio.

La capacidad de absorción de agua de los geles corresponde a una cinética de difusión de segundo orden. Adicionalmente se observó que cuando el pH variaba, el hidrogel cambiaba su capacidad al absorber agua, como en el hidrogel con fertilizante a pH 5.5 teniendo W_{∞} (1.0522) - K (2.0686) y sin fertilizante al mismo pH su W_{∞} (1.0741) - K (1.4974), debido a la presencia de cationes monovalentes que cambian la absorción de agua del hidrogel en función de su radio de hidratación y por cationes divalentes haciendo menos favorable la capacidad de absorción de agua. En cuanto a la constante cinética vario porque hay un efecto de interacción entre el pH y la presencia de iones en solución.

El hidrogel demostró ser un buen sustrato de liberación lenta en relación con los nutrientes de NO_3^- , además de su buena capacidad de retención de agua, teniendo concentración máxima de nitratos en agua con el fertilizante desnudo (1450 mg) y concentración máxima con el fertilizante recubierto (250 mg) a pH 5.5, demostrando que el hidrogel encapsulado logra liberar los nutrientes gradualmente. Ante estos resultados este hidrogel podría ser utilizado en la agricultura y la horticultura, especialmente en las regiones propensas a la sequía, donde el agua es limitada, además de mejorar la disponibilidad de fertilizantes y de los recursos hídricos de los cultivos.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, J., & Rajasekharan, V. (1998). Membrane-encapsulated controlled-release urea fertilizers based on acrylamide copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 2347–2351. doi: 10.1002 / (SICI) 1097-4628 (19960627) 60:13 <2347 :: AID-APP6> 3.0.CO; 2-E
- Altieri, M., & Nicholls, C. (2000). Teoría y práctica para una agricultura sustentable. *Serie Textos Básicos para la Formación Ambiental. PNUMA. Red de Formación Ambiental para América Latina y el Caribe. México, 235.*
- Arévalo, G., & Castellano, M. (2009). Manual de Fertilizantes y Enmiendas. Programa para la Agricultura Sostenible en Laderas de América Central. Carrera de Ciencia y Producción Agropecuaria. Escuela Agrícola Panamericana, El Zamorano, Honduras. 57.
- Avilés, R. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia/ ing. cienc.*, 2(4), 5-28. recuperado de <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/ingciencia/article/view/457>
- Azeem, B., KuShaari, K., Man, B., Basit, A., & Thanh, T. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181, 11-21. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- Baligar, C., Fageria, K., & He, Z. L. (2001). Nutrient use efficiency in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32(7-8), 921-950 doi: <http://dx.doi.org/10.1081/CSS-100104098>
- Barahona, T., Prado, J., Bonelli, R., Cukierman, L., Fissore, L., Gerschenson, N., & Matulewicz, M. C. (2015). Cationization of kappa-and iota-carrageenan—Characterization and properties of amphoteric polysaccharides. *Carbohydrate polymers*, 126, 70-77. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.053>

- Campo, L., Kawano, F., Silva, B., & Carvalho, I. (2009). Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis—A review. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 167-180. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.020>
- Cámara de Comercio de Bogotá CCB. (2015). Manual de papa. Programa de apoyo agrícola y agroindustrial vicepresidencia de fortalecimiento empresarial, *Núcleo Ambiental S.A.S.*
- Chun, J., Kim, S., Arasu, V., Al-Dabi, N., Chung, Y., & Kim, J. (2015). Efecto combinado de nitrógeno, fósforo y potasio fertilizantes en el contenido de glucosinolatos en ensalada de rúcula (*Eruca sativa* Mill.). *Arabia Diario de Ciencias Biológicas*. Recuperado de [http://www.cenicafe.org/es/publications/arc054\(03\)242-257.pdf](http://www.cenicafe.org/es/publications/arc054(03)242-257.pdf)
- Derkach, R., Ilyin, O., Maklakova, A., Kulichikhin, G., & Malkin, Y. (2015). The rheology of gelatin hydrogels modified by κ -carrageenan. *LWT-Food Science and Technology*, 63(1), 612-619. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.024>
- Du, C., & Zhou, J. (2002). Advance in controlled release fertilizers. *Soils*, 3, 12–133. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113\(01\)71011-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113(01)71011-5)
- Elbert, D. (2011). Liquid–liquid two-phase systems for the production of porous hydrogels and hydrogel microspheres for biomedical applications: *A tutorial review*. *Acta Biomaterialia*, 7(1), 31-56. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.07.028>
- Essawy, H. A., Ghazy, M. B., El-Hai, F. A., & Mohamed, M. F. (2016). Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *International journal of biological macromolecules*, 89, 144-151. doi: 10.1016 / j.ijbiomac.2016.04.071
- Ewen, H., & Jahns, T. (2000). Bacterial degradation of methyl-eneureas used as slow-release fertilizer. *Recent Research Developments in Microbiology*. vol. 4, 537-546.

- Fao. (2002). Los fertilizantes y su uso. ifa. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación asociación internacional de la industria de los fertilizantes. 4^{ta} edición.
- Fao, W. F. P. (2012). IFAD. 2012. The state of food insecurity in the world, 1-63.
- Farhan, A., & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, 64, 48-58.
- Flórez, L., Miranda, D., & Chaves, B. (2008). Dinámica de nutrientes en la fase vegetativa del cultivo del lulo (*Solanum quitoense* Lam.), en respuesta a salinidad con NaCl. *Agronomía Colombiana*, 26(2), 205-216.
- Fujinuma, R., Balster, J., & Norman, M. (2009). An improved model of nitrogen release for surface-applied controlled-release fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, 73(6), 2043-2050. doi:10.2136 / sssaj2009.0085
- García, F. (2003). Agricultura sustentable y materia orgánica del suelo: siembra directa, rotaciones y fertilidad. In *CONGRESO NACIONAL DE LA CIENCIA DEL SUELO* (Vol. 3, 2003). Recuperado de http://www.produccion-animal.com.ar/sustentabilidad/13-agricultura_sustentable_y_materia_organica.pdf
- Gelymar. (2005). Carrageninas. (Disponible en: www.gelymar.com).
- Geng, J., Ma, Q., Zhang, M., Li, C., Liu, Z., Lyu, X., & Zheng, W. (2015). Synchronized relationships between nitrogen release of controlled release nitrogen fertilizers and nitrogen requirements of cotton. *Field Crops Research*, 184, 9-16. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fcr.2015.09.001>

- Han, X. Chen, S. & Hu, X. (2009). Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination* 240, 21–26. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.047>
- Hanafi, M., Eltaib, M., & Ahmad, B. (2000). Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertiliser. *European polymer journal*, 36(10), 2081-2088. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00004-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00004-5)
- He, Y. Wu, Z. Tu, L. Han, Y. Zhang, G. Li, C. (2015). Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate, *Applied Clay Science*, V. 109–110, pp. 68-75. DOI: 10.1016 / j.clay.2015.02.001
- Hurtado, M., Díaz, M., Martell, D., Briones, J., Acosta, C., González, E., & Sardiña, C. (2007). Síntesis y comportamiento de un material polimérico aplicado como recubrimiento en un fertilizante de liberación controlada. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(4), 275-286. Recuperado de <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/SEP07/gonzalez.pdf>
- Knill, J., & Kennedy, F. (2016). Alícia Foundation A Chef's Guide to Gelling, Thickening, and Emulsifying Agents 2015 CRC Press/Taylor & Francis Boca Raton, FL xviii+ 339, 31.99; ISBN: 1-4665-6507-4. *Carbohydrate Polymers*, 137, 747.
- Liang, R. Liu, M. (2006). Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 1392–1398. doi: Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention
- Li, X., Li, Q., Xu, X., Su, Y., Yue, Q., & Gao, B. (2015). Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60, 564-572. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.027>

- Lin, H., Liang, W., & Chang, H. (2016). Effect of starch source on gel properties of kappa-carrageenan-starch dispersions. *Food Hydrocolloids*, *60*, 509-515. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.024>
- Malingreau, J., Eva, H. & Miranda, E. (2012). Brazilian Amazon: a significant five year drop in deforestation rates but figures are on the rise again. *Ambio*, *41*(3), 309-314. doi: 10.1007 / s13280-011-0196-7
- Martínez, H., Pinzón, N., & Barrios, C. (2006). La cadena de la papa en Colombia. Una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005. *Documento de trabajo*, (54), 1-28.
- Mazo, P., Yarce, O., & Rios, L. (2011). Síntesis de espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento por microondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, *21*(1), 59-66. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000006>
- Meena, D., Joshi, K., Jat, S., Chinchmalatpure, R., Narjary, B., Sheoran, P., & Sharma, K. (2016). Changes in biological and chemical properties of saline soil amended with municipal solid waste compost and chemical fertilizers in a mustard–pearl millet cropping system. *CATENA*, *140*, 1-8. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.009>
- Meré, J. (2009). Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente. (Bachelor's thesis)
- Mulder, W., Gosselink, R., Vingerhoeds, M., Harmsen, P., & Eastham, D. (2011). Lignin based controlled release coatings. *Ind. Crops Prod.* *34*, 915–920. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.011>
- Qiao, D., Liu, H., Yu, L., Bao, X., Simon, P., Petinakis, E., & Chen, L. (2016). Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent

- polymer. *Carbohydrate polymers*, 147, 146-154. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010>
- Ongley, E. D. (1997). *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos* (No. 55). Food & Agriculture Org.
- Paula, A., Benevides, M., Cunha, P., Pinto, M., Morais, S., & Azeredo, M. (2015). Development and characterization of edible films from mixtures of κ -carrageenan, ι -carrageenan, and alginate. *Food Hydrocolloids*, 47, 140-145. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.004>
- Prajapati, D., Maheriya, M., Jani, K., & Solanki, K. (2014). Carrageenan: a natural seaweed polysaccharide and its applications. *Carbohydrate polymers*, 105, 97-112. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.067>
- Posey, T. & Hestar, R. (1994). Developing a biodegradable film for controlled release of fertilizer. *Plast. Eng.*, 1, 19–21. Recuperado de
<https://www.thefreelibrary.com/Developing+a+biodegradable+film+for+controlled+release+of+fertilizer.-a015150000>
- Pourjavadi, A., Harzandi, A., Hosseinzadeh, H. (2004). Modified carrageenan synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto Kappacarrageenan in air. *European Polymer Journal*. 40, 1363-1370
- Rajsekharan, A. & Pillai, V. (1996). Membrane-encapsulated controlled-release urea fertilizers based on acrylamide copolymers. *Appl. Polym. Sci.*, 60, 2347–2351. doi: 10.1002 / (SICI) 1097-4628 (19960627) 60:13 <2347 :: AID-APP6> 3.0.CO; 2-E

- Rashidzadeh, A. & Olad, A. (2014). Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, V. 114, 19. 269-278. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.010>
- Rhim, J., & Wang, L. (2013). Mechanical and water barrier properties of agar/ κ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films. *Polímeros de carbohidratos*, 96 (1), 71-81. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.03.083
- Robinson, C., & Galán, V. (2012). *Plátanos y bananas*. Editorial Paraninfo.
- Rodríguez, A., Barrios, D., Contreras, C., & González, C. (2009). Situación actual del recurso suelo. *Synthesis*, 49.
- Roudot, A. (2004). Reología y análisis de la textura de los alimentos. Acribia. *Zaragoza, España*
- Rose, R., Haase, D. L., & Arellano, E. (2004). Fertilizantes de entrega controlada: potencial para mejorar la productividad de la reforestación. *Bosque (Valdivia)*, 25(2), 89-100. doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-92002004000200009>
- Rozo, G. & Rozo, C., (2008). Síntesis de un gel superabsorbente por copolimerización de poliacrilamida-Kappa carragenina y ensayo del sobre el crecimiento de *Croton funcckianus*. *Senalmar*.
- Sánchez, D., Ligarreto, A., & Leiva, R. (2011). Spatial variability of soil chemical properties and its effect on crop yields: a case study in maize (*Zea mays* L.) on the Bogota Plateau. *Agronomía Colombiana*, 29(2):265-274. Recuperado de <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/agrocol/article/view/30212>
- Salman, O. (1989). Polyethylene-coated urea. 1: Improved storage and handling properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 630–632. doi: 10.1021 / ie00089a021

- Shavit, U., Shaviv, A., Shalit, G., & Zaslavsky, D. (1997). Release characteristics of a new controlled release fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 43(2), 131-138. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-3659\(96\)01478-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-3659(96)01478-2)
- Shewan, M., & Stokes, R. (2013). Review of techniques to manufacture micro-hydrogel particles for the food industry and their applications. *Journal of Food Engineering*, 119(4), 781-792. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.046>
- Senff, H., & Richtering, W. (1999). Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres. *The Journal of chemical physics*, 111(4), 1705-1711. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.479430>
- Senna, A., Carmo, J., Silva, J., & Botaro, V. (2015). Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 996-1002. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.008>
- Şen, M., & Erboz, E. (2010). Determination of critical gelation conditions of κ -carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses. *Food research international*, 43(5), 1361-1364. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.03.021>
- Snyder, C., Bruulsema, T., & Jensen, T., (2005). Mejores Prácticas de Manejo para Minimizar las Emisiones de Gases de Efecto Invernadero asociadas con el Uso de los Fertilizantes.
- Statpoint, T. (2009). Statgraphics Centurión XVII, Statpoint Technologies, INC. Madrid, Statgraphics.Net; consulta: Julio 2016.
- Stewart, M. (2007). Consideraciones en el uso eficiente de nutrientes. *Informaciones Agronómicas*, 67, 1-7

- Souza, K., Hilliou, L., Bastos, M. & Gonçalves, M. (2011). Effect of molecular weight and chemical structure on thermal and rheological properties of gelling κ/ι -hybrid carrageenan solutions. *Carbohydrate Polymers*, 85(2), 429-438. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.006>
- Trenkel, M. (1997). Improving Fertilizer Use Efficiency: Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. Paris: *International Fertilizer Industry Association*.
- Trenkel, M. (2010). *Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. IFA, International fertilizer industry association.
- Thompson, E., & Kelch, A. (1993). *U.S. Patent No. 5,186,732*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A. & Karakulski, K. (2002). Physical and chemical characteristic of polymer coatings in CRF formulation. *Desalination*, 146, 319–323. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00501-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00501-5)
- Ullah, F., Othman, M., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Valladares, F., Vilagrosa, A., Peñuelas, J., Ogaya, R., Camarero, J., Corcuera, L., & Gil-Pelegrín, E. (2004). Estrés hídrico: ecofisiología y escalas de la sequía. *Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante*, 163-190.
- Vázquez, J. (2012). Modificación de ácido poliláctico por medio de comonomeros y nanopartículas obtenidas por el método sol-gel. *Tesis maestría en tecnología avanzada*, Instituto Politécnico Nacional de Altamira, México, 47-50.

- Wang, Y. Liu, M. Ni, B. & Xie, L. (2012). k-Carrageenan - Sodium Alginate Beads and Superabsorbent Coated Nitrogen Fertilizer with Slow-Release, Water-Retention, and Anticompaction Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 1413–1422. doi: 0.1021 / ie2020526
- Wang, J., Wang, D., Zhang, G., Wang, Y., Wang, C., Teng, Y., & Christie, P. (2014). Nitrogen and phosphorus leaching losses from intensively managed paddy fields with straw retention. *Agricultural Water Management*, 141, 66-73. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2014.04.008>
- Wu, L. & Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydr. Polym.* 72, 240–247. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>
- Xiaodi, L. Qian, Li. Xing, Xu. Yuan, Su. Qinyan, Yue, & Baoyu, Gao. (2016). Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 564-572. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.027>
- Yang, X. Cao, & Jiang, R. (2008). Effect of atomization on membrane structure and characteristics during manufacture of polymer coated controlled-release fertilizer. *Chin. J. Chem. Eng.*, 59 (3), 778–784.
- Zlotnik, H. (2009). World population to exceed 9 billion by 2050. Population Division, United Nations.

ANEXOS

ANEXO 1

Preparación de las formulaciones como recubrimiento del fertilizante NPK

Materiales	Reactivos
- Balón aforado	- Agua destilada 100 ml
- Balanza analítica	- NaCl, CaCl ₂ (10% p/p)
- Micropipeta	- Glicerina (10% p/p)
- Termómetro	- Tipo de carragenina CARRASOL PGU 5339 (2 – 3- 4% p/v)
- Vidrio de reloj	- Tipo de carragenina CARRAGEL MCH 5722 (2 - 3 - 4% p/v)
- Agitador	
- Vaso precipitado	
- Microespátula	
- Molde	

Formulación 1: Método de síntesis (Iónica) - Referencia comercial CARRASOL PGU 5339

Protocolo

- ✓ Se pesó la carragenina y la sal correspondiente NaCl-CaCl₂, en un vidrio de reloj, dependiendo de la concentración deseada, es decir:
 - Para la concentración al 2% p/v respecto al agua, se utilizó 2 g de carragenina más 0.2 g de la sal correspondiente.
 - Para la concentración al 3% p/v respecto al agua, se utilizó 3 g de carragenina más 0.3 g de la sal correspondiente o glicerol
 - Para la concentración al 4% p/v respecto al agua, se utilizó 4 g de carragenina más 0.4 g de la sal correspondiente o glicerol

- ✓ Las anteriores concentraciones se prepararon con respecto al volumen, es decir en 100 mL de agua destilada
- ✓ Posteriormente, se pasó a un vaso precipitado la mezcla pesada de carragenina y sal utilizada.
- ✓ Se predisolvieron estos solutos en 20 mL de agua destilada y luego de disueltos se completó el volumen a 100 mL
- ✓ El vaso precipitado se colocó en la plancha de calentamiento hasta que alcanzo 70°C medidos con termómetro.
- ✓ Cuando alcanzo la temperatura, se colocó el agitador y se dejó a 300 rpm
- ✓ Se esperó hasta que la mezcla hubiera quedado sin grumos y se mantuvo la temperatura. Cuando la solución se homogenizó y con la ayuda de la micropipeta se llenaron los moldes, rápidamente.
- ✓ Se llevó el molde a la nevera y se esperó 20 minutos
- ✓ Finalmente con la ayuda de una microespátula se sacaron las cápsulas suavemente para no dañar la estructura

Formulación 2: Método de síntesis combinado (Interacción iónica/entrecruzamiento con glicerina) - Referencia comercial CARRAGEL MCH 5722

Protocolo

- ✓ Se pesó la carragenina y la sal NaCl, en un vidrio de reloj, dependiendo de la concentración deseada, es decir:
 - Para la concentración al 3% p/v respecto al agua, se utilizó 3 g de carragenina más 0.3 g de la sal correspondiente o glicerol

- Para la concentración al 4% p/v respecto al agua, se utilizó 4 g de carragenina más 0.4 g de la sal correspondiente o glicerol
- ✓ Las anteriores concentraciones se prepararon con respecto al volumen, es decir en 100 mL de agua destilada
- ✓ Posteriormente, se pasó a un vaso precipitado la mezcla pesada de carragenina, sal y glicerol.
- ✓ Se disolvieron estos solutos en 20 mL de agua destilada y luego de disueltos se completó el volumen a 100 mL
- ✓ El vaso precipitado se colocó en la plancha de calentamiento hasta que alcanzó 70°C medidos con termómetro.
- ✓ Cuando alcanzó la temperatura, se colocó el agitador y se dejó a 300 rpm
- ✓ Se esperó hasta que la mezcla hubiera quedado sin grumos y se mantuvo la temperatura. Cuando la solución se homogenizó y con la ayuda de la micropipeta se llenaron los moldes, rápidamente.
- ✓ Se llevó el molde a la nevera y se esperó 20 minutos
- ✓ Finalmente con la ayuda de una microespátula se sacaron las cápsulas suavemente para no dañar la estructura

Formulación 3: Método de síntesis (entrecruzamiento usando glicerina como agente plastificante) - Referencia comercial CARRAGEL MCH 5722

Protocolo

- ✓ Se pesó la carragenina y el glicerol, en un vidrio de reloj, dependiendo de la concentración deseada, es decir:

- Para la concentración al 2% p/v respecto al agua, se utilizó 2 g de carragenina más 0.2 g de glicerol.
 - Para la concentración al 3% p/v respecto al agua, se utilizó 3 g de carragenina más 0.3 g de glicerol
 - Para la concentración al 4% p/v respecto al agua, se utilizó 4 g de carragenina más 0.4 g de glicerol
- ✓ Las anteriores concentraciones se prepararon con respecto al volumen, es decir en 100 mL de agua destilada
 - ✓ Posteriormente, se pasó a un vaso precipitado la mezcla pesada de carragenina, sal y glicerol.
 - ✓ Se disolvieron estos solutos en 20 mL de agua destilada y luego de disueltos se completó el volumen a 100 mL
 - ✓ El vaso precipitado se colocó en la plancha de calentamiento hasta que alcanzo 70°C medidos con termómetro.
 - ✓ Cuando alcanzo la temperatura, se colocó el agitador y se dejó a 300 rpm
 - ✓ Se esperó hasta que la mezcla hubiera quedado sin grumos y se mantuvo la temperatura. Cuando la solución se homogenizó y con la ayuda de la micropipeta se llenaron los moldes, rápidamente.
 - ✓ Se llevó el molde a la nevera y se esperó 20 minutos
 - ✓ Finalmente con la ayuda de una microespátula se sacaron las cápsulas suavemente para no dañar la estructura

Nota: si se desea conservar por más de 2 días se cubren papel vinipel, para evitar la deshidratación y se llevan a la nevera.

ANEXO 2

MÉTODO PARA MEDIR NITRATOS

Preparación del hidrogel con fertilizante NPK al 14%

Protocolo

- ✓ Se pesó la carragenina en un vidrio de reloj, dependiendo de la concentración deseada, es decir:
 - Para la concentración al 3% p/v respecto al agua, se utilizó 3 g de carragenina más 0.3 g de la sal correspondiente o glicerol
- ✓ Las anteriores concentraciones se prepararon con respecto al volumen, es decir en 100 mL de agua destilada
- ✓ Posteriormente, se pasó a un vaso precipitado la mezcla pesada de carragenina y la sal o glicerol utilizada.
- ✓ Se pre-disolvieron estos solutos en 20 mL de agua destilada y luego de disueltos se completó el volumen a 100 mL
- ✓ El vaso precipitado se colocó en la plancha de calentamiento hasta que alcanzo 70 °C medidos con termómetro.
- ✓ Cuando alcanzo la temperatura, se colocó el agitador y se dejó a 300 rpm
- ✓ Se esperó hasta que la mezcla hubiera quedado sin grumos y se mantuvo la temperatura. Cuando la solución se homogenizó y con la ayuda de la micropipeta se colocó esta solución hasta la mitad de los espacios del molde.
- ✓ Se adicionaron 0.2 g de NPK previamente pesado para obtener una cápsula en la que el fertilizante quedó al 14% p/p respecto al hidrogel (1.4163 g).
- ✓ Estos se recubrieron rápidamente con la ayuda de la micropipeta hasta completar la cantidad que hacía falta de solución para llenar cada espacio del molde.

- ✓ Se llevó el molde a la nevera y se esperó 20 minutos
- ✓ Finalmente con la ayuda de una microespátula se sacaron las cápsulas suavemente para no dañar la estructura

Preparación de las soluciones (salina y agua) con su respectivo pH

Las soluciones se prepararon con concentración de 10 mM y a pH 4.5, 5.5 y 6.5 a continuación se presenta la cantidad de cada solución:

10 mM de NaCl (0.584) – KCl (0.7455) a pH 4.5, 5.5 y 6.5

Agua destilada a pH 4.5, 5.5 y 6.5

- ✓ Procedimiento: la respectiva sal (KCl – NaCl) se pesó en un reloj de vidrio y posteriormente se completó el volumen en un balón aforado de 1000 mL, luego se rotulo tres vasos precipitados de 200 mL con los respectivos pHs, posteriormente se ajustó el pH con un pH-metro.

PROTOCOLO DETERMINACIÓN DE NITRATO CON ELECTRODO

1. Encender el equipo con el botón que se encuentra en la parte superior izquierda. Esperar unos minutos hasta que el sistema se establezca
2. Sacar el electrodo del recipiente de protección, desenroscando completamente el recipiente, para luego sacar la tapa del frasco.

Realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente.

Calibración del equipo:

1. Sumergir el electrodo en la solución de calibración de 100 mg/L de NO_3^- -AS N, asegurándose que el punto blanco que se encuentra en la punta del electrodo quede sumergido en la solución. El electrodo debe permanecer 30 minutos en esta solución.
2. En el menú del equipo dar clic en:
 - a. Sensors → calibrate → Ch1: Nitrate → Calibrate Now
 - b. Esperar que transcurran los 30 minutos en la solución de calibración
 - c. Dar clic en el recuadro destinado para el valor de calibración, e introducir el valor numérico de 100.
 - d. Dar clic en: Keep.
 - e. NO realizar seleccionar ninguna opción para terminar la calibración correcta como se describe a continuación
3. Retirar el electrodo de la solución de calibración y realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente.
4. Sumergir el electrodo en la solución de calibración de 1 mg/L de NO_3^- -AS N, asegurándose que el punto blanco que se encuentra en la punta del electrodo quede sumergido en la solución. El electrodo debe permanecer 1 minuto en esta solución.
5. En el menú del equipo como había quedado anteriormente Dar clic en el recuadro destinado para el valor de calibración, e introducir el valor numérico de 1
 - a. Dar clic en: Keep.
6. Para guardar los valores de calibración dirigirse en el Menú a la opción:
 - a. Save → Calibration to sensor → Ok

- b. Al terminar este procedimiento en la pantalla del equipo aparece la lectura de la solución la cual debe ser 1 mg/L; de lo contrario se debe repetir el procedimiento de calibración.
7. Retirar el electrodo de la solución de calibración y realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente.

Realizar la medición

1. En un vaso de precipitado de 100 mL, limpio y previamente purgado con agua destilada, adicionar 80 mL de agua destilada para registrar la medición blanco del equipo
2. En el menú del equipo seleccionar:
 - a. Sensors → Data Collection
 - b. Se puede modificar el tiempo de medición. Para este caso seleccionar 180 segundos
 - c. Dar clic en Ok
 - d. Dar clic en el botón verde que aparece en la parte inferior izquierda del equipo
3. Al terminar el tiempo se han registrado la lectura de la concentración de nitrato en la solución de agua destilada. La grafica de medición no debe superar 0,4 mg/L, de lo contrario indica que hay una fuente de contaminación, por lo cual se debe realizar el lavado del electrodo y reemplazar la solución de agua destilada para registrar una nueva medición.
4. En caso contrario, para proceder con la medición dar clic en el menú:
 - a. File → Quit → Discart → ok
5. Retirar el electrodo de la solución de agua destilada y realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente.

6. En un frasco de precipitado de 100 mL adicionar 80 mL de la solución en la cual se va a sumergir el gel para la medición de la concentración de nitratos.
 - a. Sumergir en la solución un agitador magnético
 - b. Ubicar el vaso de precipitado sobre una plancha de agitación magnética. Calibrar la plancha para tener 100 revoluciones por minuto.
7. Sumergir el electrodo en la solución, asegurándose que el punto blanco que se encuentra en la punta del electrodo quede sumergido en la solución.
8. En el menú del equipo dar clic en:
 - a. Lab Quest app → Sensors → Data Collection
 - b. Modificar el tiempo, introduciendo el valor de 7200 segundos.
 - c. Dar clic en Ok
 - d. Dar clic en el botón verde que aparece en la parte inferior izquierda del equipo
9. Una vez transcurridos 200 segundos, sumergir una capsula de gel que contiene el fertilizante en la canastilla de alambre.
10. Una vez finalizados los 7200 segundos, se procede a guardar los datos seleccionando en el menú la opción:
 - a. File → Save
 - b. En el cuadro que aparece en la parte superior se debe cambiar el nombre con el teclado alfanumérico, según el formato indicado por el director.
 - c. Dar clic en ok → save
11. Retirar el electrodo de la solución y realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente.

12. En un vaso de precipitado de 100 mL, limpio y previamente purgado con agua destilada o la solución salina (NaCl– KCl) con su correspondiente pH que se vaya a utilizar, adicionar 80 mL de la solución
13. Luego se sumerge cuidadosamente la cápsula del hidrogel, teniendo en cuenta que el electrodo haga contacto con el hidrogel
14. En el menú del equipo seleccionar:
 - a. Sensors → Data Collection
 - b. Se puede modificar el tiempo de medición. Para este caso seleccionar 180 segundos
 - c. Dar clic en Ok
 - d. Dar clic en el botón verde que aparece en la parte inferior izquierda del equipo
15. Al terminar el tiempo se han registrado la lectura de la concentración de nitrato en la solución de agua destilada o con la solución salina. La grafica de medición no debe superar 0,4 mg/L, de lo contrario indica que hay una fuente de contaminación.
16. En caso contrario, para proceder con la medición dar clic en el menú:
 - a. File → Quit → Discart → ok
17. Retirar el electrodo de la solución de agua destilada y realizar el lavado del electrodo con la ayuda de un frasco lavador con agua destilada, teniendo precaución de no tocar el electrodo para evitar posibles contaminaciones. Secar el electrodo con una toalla de papel absorbente
18. Para finalizar, ir al menú del equipo, y dar clic en la opción de apagado.
19. Humedecer la esponja que se encuentra dentro del frasco de protección del electrodo, introducir la punta del electrodo en la tapa del frasco y posteriormente enroscar el frasco, con la precaución que la punta del electrodo no quede en contacto con la esponja.
20. descartar en contenedores las soluciones salinas y agua destilada con los pHs medidos.

ANEXO 3

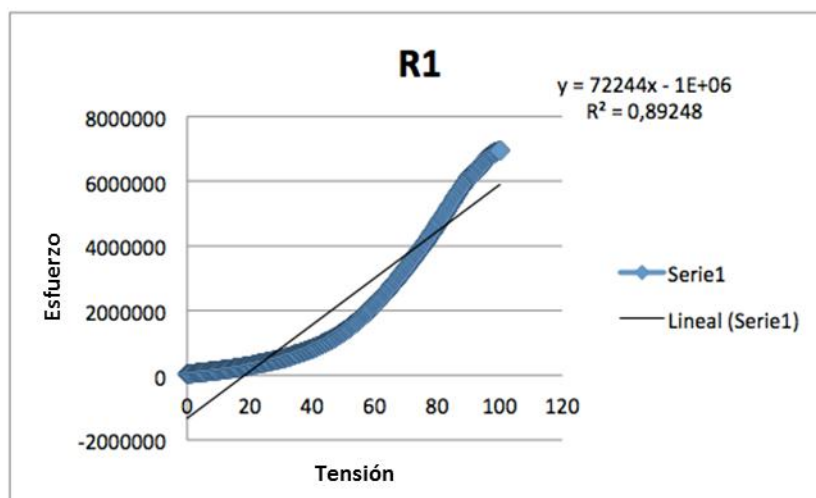


Figura 16. Deformación vs. Esfuerzo del hidrogel fabricado con la formulación 3.

ANEXO 4

Viscosidad (cps)	% Torque	Temperatura (°C)
11.445	004	063
8.502	005	063
7.112	009	063
8.502	013	063
9.974	018	063
11.445	025	063
11.736	032	062
13.440	041	062
15.101	051	062
59.187	054	060
47.170	058	060
40.613	062	060
36.733	067	060
34.335	074	060
37.278	080	060
35.520	087	060
34.444	095	060
33.943	104	060
32.700	110	060

ANEXO 5

Tabla 3. Estadística descriptiva de los datos de absorción respecto al tiempo sobre las capsulas del hidrogel, en agua destiladas y las soluciones salinas.

Tiempo (min)	H ₂ O (Desionizada)						NaCl [10mMol]						
	pH 4,5		pH 5,5		pH 6,5		Tiempo (min)	pH 4,5		pH 5,5		pH 6,5	
	Peso de la cápsula (g)							Peso de la cápsula (g)					
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}
0	1,0000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000	0	1,000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
5	1,0135	0,0111	1,006	0,0021	1,008	0,0061	5	1,006	0,0046	1,0123	0,0035	1,0058	0,0001
10	1,0287	0,0194	1,011	0,0080	1,015	0,0076	10	1,013	0,0075	1,0273	0,0019	1,0155	0,0009
15	1,0359	0,0219	1,017	0,0026	1,020	0,0076	15	1,015	0,0078	1,0453	0,0105	1,0193	0,0005
20	1,0422	0,0242	1,022	0,0030	1,025	0,0092	20	1,019	0,0072	1,0537	0,0110	1,0221	0,0017
25	1,0472	0,0239	1,026	0,0026	1,027	0,0123	25	1,020	0,0093	1,0630	0,0062	1,0253	0,0004
30	1,0533	0,0182	1,029	0,0078	1,028	0,0217	30	1,022	0,0086	1,0680	0,0130	1,0283	0,0011
35	1,0600	0,0133	1,032	0,0092	1,031	0,0254	35	1,023	0,0085	1,0770	0,0095	1,0323	0,0020
40	1,0650	0,0145	1,035	0,0045	1,032	0,0260	40	1,025	0,0065	1,0833	0,0103	1,0349	0,0286
45	1,0680	0,0085	1,038	0,0035	1,034	0,0275	45	1,028	0,0046	1,0880	0,0120	1,0364	0,0294
50	1,0730	0,0016	1,042	0,0038	1,038	0,0289	50	1,031	0,0045	1,0927	0,0096	1,0382	0,0015
55	1,0780	0,0013	1,045	0,0056	1,042	0,0080	55	1,034	0,0040	1,0970	0,0151	1,0416	0,0016
60	1,0820	0,0129	1,049	0,0035	1,045	0,0171	60	1,037	0,0031	1,1023	0,0040	1,0430	0,0013
65	1,0867	0,0059	1,052	0,0030	1,049	0,0092	65	1,040	0,0015	1,1070	0,0026	1,0484	0,0416

KCl [10mMol]							CaCl ₂ [10mMol]						
Tiempo (min)	pH 4,5		pH 5,5		pH 6,5		Tiempo (min)	pH 4,5		pH 5,5		pH 6,5	
	Peso de la cápsula (g)							Peso de la cápsula (g)					
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ		\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
0	1,000	0,0000	1,0000	0,0000	1,000	0,0000	0	1,000	0,0000	1,000	0,0000	1,000	0,0000
5	1,009	0,0026	1,0087	0,0003	1,047	0,0042	5	1,004	0,0025	1,013	0,0017	1,007	0,0011
10	1,015	0,0021	1,0155	0,0061	1,065	0,0030	10	1,007	0,0020	1,016	0,0010	1,009	0,0018
15	1,019	0,0010	1,0231	0,0060	1,079	0,0075	15	1,009	0,0010	1,017	0,0044	1,011	0,0019
20	1,024	0,0015	1,0286	0,0096	1,089	0,0072	20	1,010	0,0012	1,019	0,0031	1,013	0,0001
25	1,028	0,0064	1,0347	0,0016	1,096	0,0095	25	1,011	0,0020	1,020	0,0062	1,014	0,0008
30	1,032	0,0006	1,0410	0,0013	1,102	0,0082	30	1,011	0,0042	1,021	0,0072	1,015	0,0003
35	1,034	0,0025	1,0467	0,0002	1,109	0,0101	35	1,013	0,0017	1,022	0,0070	1,016	0,0003
40	1,037	0,0006	1,0485	0,0013	1,113	0,0146	40	1,014	0,0010	1,023	0,0067	1,017	0,0008
45	1,039	0,0042	1,0498	0,0033	1,119	0,0219	45	1,015	0,0010	1,024	0,0068	1,018	0,0002
50	1,042	0,0032	1,0503	0,0122	1,122	0,0197	50	1,016	0,0025	1,026	0,0071	1,019	0,0003
55	1,044	0,0051	1,0507	0,0118	1,123	0,0191	55	1,018	0,0012	1,028	0,0097	1,020	0,0012
60	1,046	0,0049	1,0520	0,0031	1,125	0,0214	60	1,019	0,0021	1,029	0,0015	1,022	0,0027
							65	1,020	0,0021	1,030	0,0010	1,023	0,0045

ANEXO 6

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de la Ecuación de Segundo Orden, calculados con los datos de absorción sobre las capsulas del hidrogel.

Cápsulas	Solución	pH	W_{∞}		K		R^2
			\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}
Sin Fertilizante	H ₂ O	4,5	1,0880	0,0036	1,4856	0,6479	0,9996
		5,5	1,0522	0,0031	2,0686	0,0595	0,9998
		6,5	1,0472	0,0147	2,6521	0,4446	0,9996
	NaCl	4,5	1,0387	0,0019	3,2140	1,1696	0,9999
		5,5	1,1105	0,0053	1,0594	0,1142	0,9996
		6,5	1,0466	0,0196	4,0589	2,8633	0,9993
	KCl	4,5	1,0477	0,0044	2,9310	0,5157	0,9999
		5,5	1,0562	0,0072	2,8019	0,6749	0,9998
		6,5	1,1332	0,0240	1,5170	0,5938	0,9998
	CaCl ₂	4,5	1,0196	0,0015	7,1590	2,5150	1,0000
		5,5	1,0301	0,0037	5,8405	1,4844	0,9999
		6,5	1,0227	0,0028	6,9636	2,2629	0,9999
Con Fertilizante	H ₂ O	4,5	1,0200	0,0061	8,4226	5,2879	0,9999
		5,5	1,0741	0,0193	1,4974	0,3811	0,9998
		6,5	1,0452	0,0112	4,4201	0,9555	1,0000

W_{∞} : capacidad máxima de absorción, K: constante cinética.

Como ejemplo se presenta la figura 11, en la que se muestran las regresiones lineales de tres de los ensayos en los hidrogeles a pH 4.5 en agua, las cuales se obtuvieron aplicando la ecuación (3).

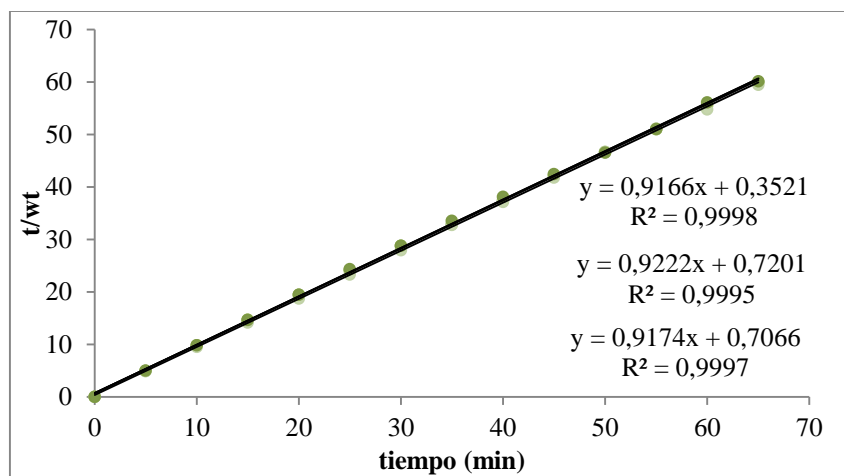


Figura 17. Regresión lineal para el hinchamiento del hidrogel en agua con las tres repeticiones a pH (4.5).

ANEXO 7

Tabla 5. Análisis de Varianza para W_{∞} para las diferentes soluciones – pHs

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Solución	0,0149667	3	0,00498889	45,01	0,0000
B:pH	0,00152654	2	0,000763271	6,89	0,0043
INTERACCIONES					
AB	0,0242193	6	0,00403656	36,42	0,0000
RESIDUOS	0,0026601	24	0,000110837		
TOTAL (CORREGIDO)	0,0433726	35			

Tabla 6. Prueba de Múltiple Rangos para W_{∞} por Solución

Método: 95,0 porcentaje

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
CaCl ₂	9	1,02416	0,00350931	X
H ₂ O	9	1,06251	0,00350931	X
NaCl	9	1,06529	0,00350931	X
KCl	9	1,07908	0,00350931	X

Tabla 7. Prueba de Tukey para W_{∞} por Solución

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CaCl ₂ - H ₂ O	*	-0,0383556	0,0136943
CaCl ₂ - KCl	*	-0,0549222	0,0136943
CaCl ₂ - NaCl	*	-0,0411333	0,0136943
H ₂ O - KCl	*	-0,0165667	0,0136943
H ₂ O - NaCl		-0,00277778	0,0136943
KCl - NaCl	*	0,0137889	0,0136943

* indica una diferencia significativa.

Tabla 8. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey

<i>pH</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
4,5	12	1,04855	0,0086409	X
5,5	12	1,06226	0,0086409	X
6,5	12	1,06247	0,0086409	X

Tabla 9. Prueba de Tukey para W_{∞} por pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
4,5 - 5,5		-0,0137083	0,0301328
4,5 - 6,5		-0,0139167	0,0301328
5,5 - 6,5		-0,000208333	0,0301328

* indica una diferencia significativa.

Tabla 10. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Solución-pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
CaCl ₂ -4,5	3	1,01963	X
CaCl ₂ -6,5	3	1,02273	XX
CaCl ₂ -5,5	3	1,0301	XXX
NaCl-4,5	3	1,03873	XXX
NaCl-6,5	3	1,04663	XXX
H ₂ O-6,5	3	1,04727	XXX
KCl-4,5	3	1,04777	XXX
H ₂ O-5,5	3	1,0522	XX
KCl-5,5	3	1,05623	X
H ₂ O-4,5	3	1,08807	X
NaCl-5,5	3	1,1105	XX
KCl-6,5	3	1,13323	X

Tabla 11. Prueba de Tukey para W_{∞} por Solución-pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CaCl ₂ -4,5 - CaCl ₂ -5,5		-0,0104667	0,031
CaCl ₂ -4,5 - CaCl ₂ -6,5		-0,0031	0,031
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-4,5	*	-0,0684333	0,031
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-5,5	*	-0,0325667	0,031
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-6,5		-0,0276333	0,031
CaCl ₂ -4,5 - KCl-4,5		-0,0281333	0,031
CaCl ₂ -4,5 - KCl-5,5	*	-0,0366	0,031
CaCl ₂ -4,5 - KCl-6,5	*	-0,1136	0,031
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-4,5		-0,0191	0,031
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-5,5	*	-0,0908667	0,031
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-6,5		-0,027	0,031
CaCl ₂ -5,5 - CaCl ₂ -6,5		0,00736667	0,031
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-4,5	*	-0,0579667	0,031
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-5,5		-0,0221	0,031
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-6,5		-0,0171667	0,031
CaCl ₂ -5,5 - KCl-4,5		-0,0176667	0,031
CaCl ₂ -5,5 - KCl-5,5		-0,0261333	0,031
CaCl ₂ -5,5 - KCl-6,5	*	-0,103133	0,031
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-4,5		-0,00863333	0,031
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-5,5	*	-0,0804	0,031
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-6,5		-0,0165333	0,031
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-4,5	*	-0,0653333	0,031
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-5,5		-0,0294667	0,031
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-6,5		-0,0245333	0,031
CaCl ₂ -6,5 - KCl-4,5		-0,0250333	0,031
CaCl ₂ -6,5 - KCl-5,5	*	-0,0335	0,031

CaCl2-6,5 - KCl-6,5	*	-0,1105	0,031
CaCl2-6,5 - NaCl-4,5		-0,016	0,031
CaCl2-6,5 - NaCl-5,5	*	-0,0877667	0,031
CaCl2-6,5 - NaCl-6,5		-0,0239	0,031
H2O-4,5 - H2O-5,5	*	0,0358667	0,031
H2O-4,5 - H2O-6,5	*	0,0408	0,031
H2O-4,5 - KCl-4,5	*	0,0403	0,031
H2O-4,5 - KCl-5,5	*	0,0318333	0,031
H2O-4,5 - KCl-6,5	*	-0,0451667	0,031
H2O-4,5 - NaCl-4,5	*	0,0493333	0,031
H2O-4,5 - NaCl-5,5		-0,0224333	0,031
H2O-4,5 - NaCl-6,5	*	0,0414333	0,031
H2O-5,5 - H2O-6,5		0,00493333	0,031
H2O-5,5 - KCl-4,5		0,00443333	0,031
H2O-5,5 - KCl-5,5		-0,00403333	0,031
H2O-5,5 - KCl-6,5	*	-0,0810333	0,031
H2O-5,5 - NaCl-4,5		0,0134667	0,031
H2O-5,5 - NaCl-5,5	*	-0,0583	0,031
H2O-5,5 - NaCl-6,5		0,00556667	0,031
H2O-6,5 - KCl-4,5		-0,0005	0,031
H2O-6,5 - KCl-5,5		-0,00896667	0,031
H2O-6,5 - KCl-6,5	*	-0,0859667	0,031
H2O-6,5 - NaCl-4,5		0,00853333	0,031
H2O-6,5 - NaCl-5,5	*	-0,0632333	0,031
H2O-6,5 - NaCl-6,5		0,000633333	0,031
KCl-4,5 - KCl-5,5		-0,00846667	0,031
KCl-4,5 - KCl-6,5	*	-0,0854667	0,031
KCl-4,5 - NaCl-4,5		0,00903333	0,031
KCl-4,5 - NaCl-5,5	*	-0,0627333	0,031
KCl-4,5 - NaCl-6,5		0,00113333	0,031
KCl-5,5 - KCl-6,5	*	-0,077	0,031
KCl-5,5 - NaCl-4,5		0,0175	0,031
KCl-5,5 - NaCl-5,5	*	-0,0542667	0,031
KCl-5,5 - NaCl-6,5		0,0096	0,031
KCl-6,5 - NaCl-4,5	*	0,0945	0,031
KCl-6,5 - NaCl-5,5		0,0227333	0,031
KCl-6,5 - NaCl-6,5	*	0,0866	0,031
NaCl-4,5 - NaCl-5,5	*	-0,0717667	0,031
NaCl-4,5 - NaCl-6,5		-0,0079	0,031
NaCl-5,5 - NaCl-6,5	*	0,0638667	0,031

* indica una diferencia significativa.

Tabla 12. Análisis de Varianza para K por Solución

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Solución	123,231	3	41,0771	19,78	0,0000
B:pH	5,24557	2	2,62278	1,26	0,3010

INTERACCIONES					
AB	17,8537	6	2,97562	1,43	0,2434
RESIDUOS	49,8511	24	2,07713		
TOTAL (CORREGIDO)	196,182	35			

Tabla 13. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Solución

Método: 95,0 porcentaje

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
H ₂ O	9	2,0688	0,480408	X
KCl	9	2,41668	0,480408	X
NaCl	9	2,77749	0,480408	X
CaCl ₂	9	6,65439	0,480408	X

Tabla 14. Prueba de Tukey para K por Solución

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CaCl ₂ - H ₂ O	*	4,58559	1,87468
CaCl ₂ - KCl	*	4,2377	1,87468
CaCl ₂ - NaCl	*	3,87689	1,87468
H ₂ O - KCl		-0,347886	1,87468
H ₂ O - NaCl		-0,708696	1,87468
KCl - NaCl		-0,36081	1,87468

* indica una diferencia significativa.

Tabla 15. Pruebas de Múltiple Rangos para K por pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey

<i>pH</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
5,5	12	2,94263	X
4,5	12	3,69745	X
6,5	12	3,79793	X

Tabla 16. Prueba de Tukey para K por pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
4,5 - 5,5		0,754823	2,41012
4,5 - 6,5		-0,100477	2,41012
5,5 - 6,5		-0,8553	2,41012

* indica una diferencia significativa.

Tabla 17. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Solución-pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
NaCl-5,5	3	1,05943	X
H ₂ O-4,5	3	1,48567	X

KCl-6,5	3	1,51703	X
H ₂ O-5,5	3	2,0686	XX
H ₂ O-6,5	3	2,6521	XX
KCl-5,5	3	2,80193	XXX
KCl-4,5	3	2,93107	XXXX
NaCl-4,5	3	3,21407	XXXX
NaCl-6,5	3	4,05897	XXXX
CaCl ₂ -5,5	3	5,84053	XXX
CaCl ₂ -6,5	3	6,9636	XX
CaCl ₂ -4,5	3	7,15897	X

Tabla 18. Prueba de Tukey para K por Solución-pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CaCl ₂ -4,5 - CaCl ₂ -5,5		1,31843	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - CaCl ₂ -6,5		0,195367	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-4,5	*	5,6733	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-5,5	*	5,09037	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - H ₂ O-6,5	*	4,50687	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - KCl-4,5		4,2279	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - KCl-5,5	*	4,35703	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - KCl-6,5	*	5,64193	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-4,5		3,9449	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-5,5	*	6,09953	4,24374
CaCl ₂ -4,5 - NaCl-6,5		3,1	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - CaCl ₂ -6,5		-1,12307	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-4,5	*	4,35487	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-5,5		3,77193	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - H ₂ O-6,5		3,18843	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - KCl-4,5		2,90947	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - KCl-5,5		3,0386	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - KCl-6,5	*	4,3235	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-4,5		2,62647	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-5,5	*	4,7811	4,24374
CaCl ₂ -5,5 - NaCl-6,5		1,78157	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-4,5	*	5,47793	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-5,5	*	4,895	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - H ₂ O-6,5	*	4,3115	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - KCl-4,5		4,03253	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - KCl-5,5		4,16167	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - KCl-6,5	*	5,44657	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - NaCl-4,5		3,74953	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - NaCl-5,5	*	5,90417	4,24374
CaCl ₂ -6,5 - NaCl-6,5		2,90463	4,24374
H ₂ O-4,5 - H ₂ O-5,5		-0,582933	4,24374
H ₂ O-4,5 - H ₂ O-6,5		-1,16643	4,24374
H ₂ O-4,5 - KCl-4,5		-1,4454	4,24374
H ₂ O-4,5 - KCl-5,5		-1,31627	4,24374

H2O-4,5 - KCl-6,5		-0,0313667	4,24374
H2O-4,5 - NaCl-4,5		-1,7284	4,24374
H2O-4,5 - NaCl-5,5		0,426233	4,24374
H2O-4,5 - NaCl-6,5		-2,5733	4,24374
H2O-5,5 - H2O-6,5		-0,5835	4,24374
H2O-5,5 - KCl-4,5		-0,862467	4,24374
H2O-5,5 - KCl-5,5		-0,733333	4,24374
H2O-5,5 - KCl-6,5		0,551567	4,24374
H2O-5,5 - NaCl-4,5		-1,14547	4,24374
H2O-5,5 - NaCl-5,5		1,00917	4,24374
H2O-5,5 - NaCl-6,5		-1,99037	4,24374
H2O-6,5 - KCl-4,5		-0,278967	4,24374
H2O-6,5 - KCl-5,5		-0,149833	4,24374
H2O-6,5 - KCl-6,5		1,13507	4,24374
H2O-6,5 - NaCl-4,5		-0,561967	4,24374
H2O-6,5 - NaCl-5,5		1,59267	4,24374
H2O-6,5 - NaCl-6,5		-1,40687	4,24374
KCl-4,5 - KCl-5,5		0,129133	4,24374
KCl-4,5 - KCl-6,5		1,41403	4,24374
KCl-4,5 - NaCl-4,5		-0,283	4,24374
KCl-4,5 - NaCl-5,5		1,87163	4,24374
KCl-4,5 - NaCl-6,5		-1,1279	4,24374
KCl-5,5 - KCl-6,5		1,2849	4,24374
KCl-5,5 - NaCl-4,5		-0,412133	4,24374
KCl-5,5 - NaCl-5,5		1,7425	4,24374
KCl-5,5 - NaCl-6,5		-1,25703	4,24374
KCl-6,5 - NaCl-4,5		-1,69703	4,24374
KCl-6,5 - NaCl-5,5		0,4576	4,24374
KCl-6,5 - NaCl-6,5		-2,54193	4,24374
NaCl-4,5 - NaCl-5,5		2,15463	4,24374
NaCl-4,5 - NaCl-6,5		-0,8449	4,24374
NaCl-5,5 - NaCl-6,5		-2,99953	4,24374

* indica una diferencia significativa.

Tabla 19. Análisis de Varianza para W_{∞} por Cápsula

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cápsula	0,00115841	1	0,00115841	8,93	0,0113
B:pH	0,000856874	2	0,000428437	3,30	0,0719
INTERACCIONES					
AB	0,00650981	2	0,0032549	25,10	0,0001
RESIDUOS	0,00155615	12	0,000129679		
TOTAL (CORREGIDO)	0,0100812	17			

Tabla 20. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Cápsula

Método: 95,0 porcentaje

<i>Cápsula</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Capsula con Fertilizante	9	1,04647	0,00379589	X
Capsula sin Fertilizante	9	1,06251	0,00379589	X

Tabla 21. Pruebas de Tukey para W_{∞} por Cápsula

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
Capsula con Fertilizante – Capsula sin Fertilizante	*	-0,0160444	0,0116963

* indica una diferencia significativa.

Tabla 22. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por pH

Método: 95,0 porcentaje

<i>pH</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
6,5	6	1,04627	X
4,5	6	1,05405	X
5,5	6	1,06315	X

Tabla 23. Pruebas de Tukey para W_{∞} por pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
4,5 - 5,5		-0,0091	0,0373467
4,5 - 6,5		0,00778333	0,0373467
5,5 - 6,5		0,0168833	0,0373467

* indica una diferencia significativa.

Tabla 24. Pruebas de Múltiple Rangos para W_{∞} por Cápsula-pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
CF-4,5	3	1,02003	X
CF-6,5	3	1,04527	XX
SF-6,5	3	1,04727	XX
SF-5,5	3	1,0522	X
CF-5,5	3	1,0741	XX
SF-4,5	3	1,08807	X

Tabla 25. Pruebas de Tukey para W_{∞} por Cápsula-pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CF-4,5 - CF-5,5	*	-0,0540667	0,0312354
CF-4,5 - CF-6,5		-0,0252333	0,0312354
CF-4,5 - SF-4,5	*	-0,0680333	0,0312354
CF-4,5 - SF-5,5	*	-0,0321667	0,0312354
CF-4,5 - SF-6,5		-0,0272333	0,0312354

CF-5,5 - CF-6,5		0,0288333	0,0312354
CF-5,5 - SF-4,5		-0,0139667	0,0312354
CF-5,5 - SF-5,5		0,0219	0,0312354
CF-5,5 - SF-6,5		0,0268333	0,0312354
CF-6,5 - SF-4,5	*	-0,0428	0,0312354
CF-6,5 - SF-5,5		-0,00693333	0,0312354
CF-6,5 - SF-6,5		-0,002	0,0312354
SF-4,5 - SF-5,5	*	0,0358667	0,0312354
SF-4,5 - SF-6,5	*	0,0408	0,0312354
SF-5,5 - SF-6,5		0,00493333	0,0312354

* indica una diferencia significativa.

Tabla 26. Análisis de Varianza para K por Cápsula

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Cápsula	33,0799	1	33,0799	6,70	0,0238
B:pH	30,2798	2	15,1399	3,06	0,0841
INTERACCIONES					
AB	44,2806	2	22,1403	4,48	0,0352
RESIDUOS	59,2842	12	4,94035		
TOTAL (CORREGIDO)	166,925	17			

Tabla 27. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Cápsula

Método: 95,0 porcentaje

<i>Cápsula</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
Capsula con Fertilizante	9	2,0688	0,740897	x
Capsula sin Fertilizante	9	4,78009	0,740897	x

Tabla 28. Pruebas de Tukey para K por Cápsula

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
Capsula con Fertilizante – Capsula sin Fertilizante	*	2,71129	2,28294

* indica una diferencia significativa.

Tabla 29. Pruebas de Múltiple Rangos para K por pH

Método: 95,0 porcentaje

<i>pH</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
5,5	6	1,78305	x
6,5	6	3,53612	x
4,5	6	4,95415	x

Tabla 30. Pruebas de Tukey para K por pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
4,5 - 5,5		3,1711	4,54549
4,5 - 6,5		1,41803	4,54549
5,5 - 6,5		-1,75306	4,54549

* indica una diferencia significativa.

Tabla 31. Pruebas de Múltiple Rangos para K por Cápsula-pH

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Solución</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
SF-4,5	3	1,48566	X
CF-5,5	3	1,4975	X
SF-5,5	3	2,06861	X
SF-6,5	3	2,65211	XX
CF-6,5	3	4,42012	XX
CF-4,5	3	8,42264	X

Tabla 32. Pruebas de Tukey para K por Cápsula-pH

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
CF-4,5 - CF-5,5	*	6,92514	6,09666
CF-4,5 - CF-6,5		4,00252	6,09666
CF-4,5 - SF-4,5	*	6,93698	6,09666
CF-4,5 - SF-5,5	*	6,35403	6,09666
CF-4,5 - SF-6,5		5,77053	6,09666
CF-5,5 - CF-6,5		-2,92263	6,09666
CF-5,5 - SF-4,5		0,0118333	6,09666
CF-5,5 - SF-5,5		-0,571117	6,09666
CF-5,5 - SF-6,5		-1,15462	6,09666
CF-6,5 - SF-4,5		2,93446	6,09666
CF-6,5 - SF-5,5		2,35151	6,09666
CF-6,5 - SF-6,5		1,76801	6,09666
SF-4,5 - SF-5,5		-0,58295	6,09666
SF-4,5 - SF-6,5		-1,16645	6,09666
SF-5,5 - SF-6,5		-0,5835	6,09666

* indica una diferencia significativa.