

FERTILIZANTE DE LIBERACIÓN CONTROLADA Y PROCESO DE FABRICACIÓN

Campo técnico de la invención

La presente invención puede ser utilizada en la agroindustria, particularmente en la
5 producción de fertilizantes de liberación controlada y en la liberación controlada de
pesticidas orgánicos.

Descripción del estado del arte

Las pérdidas por absorción, lixiviación, volatilización y evaporación de los fertilizantes y
plaguicidas en general aplicados en suelos cultivables, provocan serias alteraciones como
10 la eutrofización y contaminación de fuentes hídricas. Además, generan altos costos en el
sector de producción agrícola, sumado a un desbalance económico y ambiental. Esta
problemática se debe solucionar desde la investigación, implementado materiales y
sistemas innovadores que permitan solventar las dificultades antes mencionadas.

Una posible solución que se abre camino frente a este problema es el uso de sistemas que
15 permitan tener una liberación controlada de sustancias nutritivas en el suelo, de forma tal
que se pueda optimizar la disponibilidad de las mismas, se logre un mínimo de pérdidas y
se ayuden a aliviar los ecosistemas de una carga considerable de elementos perturbadores.

Se encuentran en el estado de la técnica fertilizantes de liberación controlada, como es el
caso del documento CN102351608 que divulga un fertilizante de partículas de liberación
20 controlada que consta de un núcleo de doble capa en forma granular. Particularmente
comprende una primera capa de interfaz que recubre un núcleo, y una capa de liberación
controlada como revestimiento de la capa de interfaz, controlando la disolución de
plaguicidas y fertilizantes. También se encuentra el documento CN100457694 que
divulga un fertilizante de liberación lenta biodegradable, que comprende un fertilizante
25 dentro de una superficie compuesta de un recubrimiento de un polímero soluble en agua,
que incluye la formación de una emulsión polimérica donde se mezclan: celulosa,
almidón oxidado, alcohol polivinílico, prepolímero de poliuretano, resina epoxi, agentes
de curado, agente entrecruzante y emulsificante, que posteriormente se aplica sobre el
fertilizante para controlar su capacidad de liberación.

30 En el estado de la técnica se encuentran además recubrimientos de los actuales
fertilizantes, como es el caso del documento CN102167647, que divulga materiales de
recubrimiento de compuestos biodegradables, su método de fabricación y su aplicación en
fertilizantes de liberación lenta. El material de recubrimiento está compuesto por
almidón, celulosa, alcohol polivinílico, un agente entrecruzante, un compuesto
35 modificador y un relleno en polvo. El método de preparación comprende: adicionar
almidón, celulosa, alcohol polivinílico, agua y agitar; agregar entrecruzantes y
gradualmente calentar la mezcla; luego adicionar el compuesto modificador y agitar el

relleno en polvo adicionado. Se obtiene una emulsión a base de agua en spray, que se utiliza como material de recubrimiento en la superficie de fertilizantes granulados de liberación controlada.

También se han diseñado hidrogeles como sistemas capaces de retener sustancias que luego se liberarán de forma controlada en el medio en que se disponen. Entre estos desarrollos se encuentran: matrices poliméricas sólidas basadas en Quitosano y Xantano para liberación controlada de fertilizantes (Melaj, M., & Daraio, M. E. (2012). Matrices poliméricas sólidas basadas en Quitosano y Xantano para liberación controlada de fertilizantes (*Avances En Ciencias E Ingeniería*, 3(1), 1–9.). Otros fertilizantes están dirigidos a la raíz de las plantas con una matriz de carboximetilcelulosa fabricada por entrecruzamiento iónico (Davidson, D. W., Verma, M. S., & Gu, F. X. (2013). Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix (*SpringerPlus*, 2(1), 318), muestra un hidrogel basado en celulosa de paja de trigo con redes de polímero semi inter-penetradas con integración de agua retenida, para liberación controlada de fertilizantes; este proceso requiere un pretratamiento para la obtención de la celulosa, donde la paja de trigo se muele y se sumerge en amoníaco durante 48 horas, se lava varias veces con agua destilada y se seca, luego se sumerge en ácido nítrico a 100°C durante 45 minutos, para finalmente lavarse con agua destilada y secarse (Li, X., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., & Su, Y. (2015). A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers (*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 0, 1–10.). También se puede encontrar un sistema de liberación controlada de fertilizantes usando copolímeros con injerto de paja en el cual requiere que los nutrientes sean cargados al hidrogel por hinchamiento a partir de una solución con $K_2HPO_4 + K_2S_2O_8 + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, lo cual es muy diferente a la inclusión del nutriente en la misma conformación del hidrogel (Li, Q., Ma, Z., Yue, Q., Gao, B., Li, W., & Xu, X. (2012). Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers. *Bioresource Technology*, 118, 204–9.).

Considerando lo anterior, el presente desarrollo propone otra alternativa en el diseño de sistemas de liberación controlada de nutrientes, particularmente en hidrogeles fabricados a partir de residuos celulósicos que pueden ser dispuestos en los suelos, lo cual se presenta como una solución ambiental frente a la pérdida de nutrientes, así como una innovación en el sector agropecuario y en el desarrollo de nuevos materiales.

Breve síntesis de la invención

La presente invención se relaciona con un hidrogel de liberación controlada, fabricado a partir de residuos celulósicos, y su proceso de fabricación. En particular, el hidrogel de liberación controlada comprende un entrecruzante, celulosa, un polímero formador de hidrogel y una composición, donde la composición es nutritiva o biocida. El proceso de fabricación comprende mezclar un polímero en agua con celulosa, mezclar una solución

entrecruzante y una composición activa, y finalmente mezclar la solución de la etapa (b) con la mezcla la etapa (a) bajo agitación constante hasta formar un hidrogel. Formar y secar el producto obtenido.

Breve descripción de las figuras

5 FIG. 1 Comportamiento de la degradación del hidrogel en el tiempo, con diferentes cantidades de celulosa residual.

FIG. 2 Comparación entre el fertilizante de liberación controlada y un fertilizante comercial, respecto a la liberación de nitrógeno en suelo.

Descripción detallada de la invención

10 El proceso para la fabricación de un hidrogel de liberación controlada de la presente invención comprende:

- a) mezclar un polímero en agua con celulosa;
- b) mezclar una solución entrecruzante y una composición activa;
- c) mezclar la solución de la etapa (b) con la mezcla la etapa (a) bajo agitación
- 15 constante, hasta formar un hidrogel;
- d) formar y secar el hidrogel de liberación controlada.

El hidrogel de liberación controlada y su proceso de fabricación implican los siguientes materiales: polímero, agua, celulosa, entrecruzante y una composición activa. Donde “composición activa” se puede referir a una composición que puede ser nutritiva, biocida,

20 plaguicida o un pesticida orgánico (de origen botánico), dependiendo del requisito de producción. Por composición activa también se puede referir a un elemento nutritivo, compuesto nutritivo, composición nutritiva, biocida, etc.

a) Mezclar un polímero en agua con celulosa (Preparado 1)

La mezcla del polímero se forma a partir de un polímero formador de hidrogel que se

25 disuelve en agua en una proporción entre el 5 y el 10%, bajo temperatura entre 30 y 80°C y agitación 100 y 300 rpm o lo necesario hasta su dilución completa. La presente invención comprende un polímero formador de hidrogel que se selecciona del grupo de alcohol polivinílico (PVA), celulosa, celulosa residual, lignina, quitosano, goma xantan, carboximetil celulosa, ácido poliláctico, ácido acrílico, acrilamida, alginato de sodio,

30 alginato de calcio, hidroximetil celulosa, carragenina y posibles combinaciones de los anteriores. La mezcla de polímero en agua con celulosa puede ser heterogénea u homogénea.

Una vez homogenizado y diluido el polímero formador de hidrogel, se adiciona celulosa en una proporción del entre 5 y 20%. La celulosa puede o no involucrar un

35 pretratamiento; en una modalidad ésta es residual, de manera que puede ser obtenida a

partir de residuos orgánicos ricos en este biopolímero, los cuales pueden provenir tanto del sector agroindustrial (por ejemplo plátano y banano, algodón, caña de azúcar, coco y arroz entre otros), como del sector industrial u otros conocidos por una persona medianamente versada. En una modalidad, se emplea un lodo que contiene más de 60% de celulosa residual y el restante porcentaje compuesto por materiales carbonatados y silíceos. El lodo se seca a temperatura ambiente hasta alcanzar un 30% de humedad aproximadamente, se muele y se tamiza.

En esta etapa opcionalmente se adiciona una composición activa que puede ser un nutriente (fuente de nitrógeno, potasio, calcio, magnesio, hierro o manganeso) o un biocida (fungicida, herbicida, bactericida, insecticida, acaricida, entre otros) o posibles combinaciones de los anteriores, en una proporción entre 0,5 y 30%. Se mezcla bajo agitación de entre 100 y 300 rpm a temperatura ambiente o hasta estar adecuadamente mezclado con la solución polimérica en agua con celulosa.

b) Mezclar una solución entrecruzante y una composición activa (Preparado 2)

La solución entrecruzante se obtiene a partir de una sustancia entrecruzante que se disuelve en agua. Por “entrecruzante” se entiende un compuesto que forma puentes de unión entre las moléculas poliméricas, convirtiendo los polímeros termoplásticos en termoestables. El entrecruzante de la presente invención debe ser al menos uno, que se selecciona del grupo de tetraborato de sodio, carboximetilcelulosa (CMC), fosfatos, hidroximetil celulosa y posibles combinaciones de los anteriores. Se disuelve en una proporción entre 1 y 15% aproximadamente, entre 30 y 50°C y agitación constante de entre 100 y 300 rpm o hasta su dilución completa. Una vez homogenizado el entrecruzante, se agrega una composición activa. La composición activa puede ser nutritiva, pesticida, herbicida, fungicida, entre otros. Entre los pesticidas se encuentran pesticidas orgánicos de origen botánico como nicotina, terpenos, azaridactina, cafeína, eucaliptol, saponinas y sapogeninas. En una modalidad la composición activa es nutritiva y está compuesta por un nutriente aniónico que se adiciona en una proporción entre 0,5 y 23% en agitación constante entre 100 y 300 rpm o hasta formar una pasta homogénea y hasta pérdida de humedad entre un 30 – 60 %.

c) Mezclar la solución de la etapa (b) con la mezcla la etapa (a) bajo agitación constante hasta formar un hidrogel

En una modalidad preferida, se adiciona la mezcla obtenida en la etapa (b) sobre la mezcla del polímero formador de hidrogel solubilizado en agua con celulosa residual obtenido en la etapa (a), bajo una agitación entre 100 y 200 rpm durante alrededor de 2 y 10 minutos o hasta formar el hidrogel entrecruzado moldeable.

d) formar y secar el hidrogel de liberación controlada.

Para obtener un fertilizante o elemento de liberación contralada, se elaboran módulos que comprenden combinaciones de los preparados (1 y 2), según se tenga el requerimiento

nutricional. Se entiende por módulo un solo elemento que consta de varias capas, cada una de las cuales es un hidrogel conformado con una composición o sustancia específica requerida (nutriente o biocida). Así se pueden formar: pastillas, encapsulados, granulados, polvos a partir de un solo preparado, o con combinaciones de ambos en

5 pastillas multicapas que cumplan los requerimientos específicos. El paso de la etapa (b) puede realizarse antes del de la etapa (a).

Se obtiene un hidrogel de liberación controlada de una composición obtenido mediante el proceso anterior, que comprende al menos un entrecruzante, celulosa residual, polímero formador de hidrogel y una composición nutritiva o biocida.

10 Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de un fertilizante de liberación controlada con nitrato de amonio y fosfato de potasio

Preparado 1: Se mezclaron 2,1 g de PVA con 10 mL de agua, se llevaron a una plancha de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 80°C, con agitación constante de

15 aproximadamente 150 rpm hasta su dilución completa (aproximadamente 5 minutos). Una vez se homogeneizó el PVA, se retiró de la plancha. Se agregaron 3,5 g de celulosa residual (seco, molido y tamizado por malla #30) y se agitó hasta la obtención de una mezcla homogénea, se adicionaron 6g de NH_4NO_3 y se agitaron durante aproximadamente 3 minutos a 150 rpm.

20 Preparado 2: 1,6 g de K_2HPO_4 se disolvieron en 7 mL de agua a temperatura ambiente y se agitaron constantemente durante 3 minutos aproximadamente a 100 rpm hasta alcanzar su dilución completa; una vez homogenizado se adicionó 1 g de CMC en agitación constante a 100 rpm hasta formar una pasta homogénea. Esta pasta fue moldeada en una lámina de 10 mm aproximadamente y llevada a secado al aire durante 24 horas, después

25 de este tiempo se troquelaron pastillas de diámetro 9,5 mm y espesor de 10 mm aproximadamente.

Posteriormente, se disolvieron 0,5 g de Bórax en 8 mL de agua y se llevaron a una temperatura de 60°C durante 3 minutos en agitación de 90 rpm. Para preparar el hidrogel se adiciona la solución de Bórax a la pasta homogénea de fosfato de potasio y CMC, bajo

30 agitación de 200 rpm durante 2 minutos o hasta formar el hidrogel entrecruzado moldeable. La mezcla se dispone en una superficie plana y se forma una lámina de 5 mm de espesor, de la cual antes de perder humedad se troquela para sacar pastillas de 9,5 mm de diámetro y 5 mm de espeso aproximadamente.

Una vez obtenidas las dos preparaciones y antes de que el preparado 2 se seque, se tomó

35 una pastilla del preparado 1 y se coloca en medio de dos pastillas del preparado 2 para formar un elemento de liberación controlada de tres capas.

Ejemplo 2. Prueba de degradación del material de formación del hidrogel, en agua

El hidrogel conformado bajo el preparado 2 del Ejemplo 1 fue sometido a una prueba de degradación en agua, para ello se tomaron muestras cuadradas de 1x1 cm del hidrogel, se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas y se registró su peso inicial, posteriormente fueron depositadas en recipientes 15 mL de agua sin esterilizar con pH de 5 6,8 contenidas en recipientes con tapa. A los 5, 10, 15, 20, 25 y 30 días las muestras fueron retiradas, se secaron por 24 horas a temperatura ambiente y se determinó su porcentaje de degradación.

En la FIG. 1 se presenta el comportamiento de degradación del material con el mínimo (0,1g) y el máximo (3,5 g) contenido de celulosa residual (CR), para una cantidad total de 10 hidrogel de 30 g, encontrando que la máxima cantidad de CR que el dispositivo puede contener sin perder sus propiedades con un mínimo de degradación en un período de 30 días es de 3,5 g.

Para verificar la liberación de uno de los nutrientes, se realizó una prueba de cinética de liberación de N a partir del preparado 2. Los resultados se presentan en la FIG. 2 15 muestran el comportamiento de la liberación controlada comparada con un fertilizante comercial (control positivo) y con una muestra de suelo orgánico sin adición de ningún fertilizante (control negativo).

Para esta prueba, se elaboraron columnas de PVC de 20 cm largo y 1.5 pulgadas de diámetro cubiertas en un extremo con un filtro de tela y nylon, se llenaron con 200 g de 20 suelo y se adicionó 35 mg N/200g Suelo.

La prueba se dividió en tres tratamientos, nomencados de la siguiente forma: tratamiento 1, control negativo (sin fertilizante); tratamiento 2, DAP - fertilizante comercial; tratamiento 3, fertilizante de lenta liberación (propio).

70 mL de H₂O destilada se adicionaron a cada columna hasta saturar el suelo, se recolectó 25 el lixiviado a la salida de cada columna después de 1, 3, 5, 10,15, 20, 25, 30, 45 días de montaje. Todas las pruebas se repitieron por triplicado. El nitrógeno se cuantificó en 20 mL del lixiviado por medio del método de Nitrógeno Total Kjeldahl.

Ejemplo 3. Encapsulación para liberación controlada de extractos acuosos de tabaco con actividad repelente e insecticida

30 Se mezclaron 2,1 g de PVA con 10 g de extracto acuoso de tabaco al 15% en nicotina, se llevaron a una plancha de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 80°C, con agitación constante de aproximadamente 200 rpm hasta su dilución completa (aproximadamente 5 minutos). Una vez se homogeneizó el PVA, se retiró de la plancha. El lodo de celulosa residual se secó a temperatura ambiente hasta alcanzar un 30% de 35 humedad aproximadamente, se molió y se tamizó por malla # 30 (diámetro promedio de 0.6 mm). Se agregaron 3,5 g de celulosa residual y se agitó hasta la obtención de una mezcla homogénea.

Posteriormente, se disolvieron 0,5 g de Bórax en 8 mL de agua y se llevaron a una temperatura de 60°C durante 3 minutos en agitación de 90 rpm. Para preparar el hidrogel se adiciona la solución de Bórax a la pasta homogénea de PVA y Celulosa Residual, bajo agitación de 200 rpm durante 2 minutos o hasta formar el hidrogel entrecruzado moldeable; se forma una lámina de 5 mm de espesor, de la cual antes de perder humedad se troquela para sacar pastillas de 9,5 mm de diámetro y 5 mm de espesor aproximadamente.

Ejemplo 4: Liberación controlada de emulsión de Limoneno

Se mezclan 2 g de PVA con 5 mL de agua, se adicionan 10 g de emulsión de aceite de limoneno en un 20%, el cual consta de 20% de aceite de limoneno, 5% de emulsionante etoxilado no iónico (tween 80) y 75% de agua, se llevaron a una plancha de calentamiento hasta alcanzar una temperatura entre 60 y 90°C, con agitación constante de aproximadamente 200 rpm hasta su dilución completa. Una vez se homogeneizó el PVA, se retiró de la plancha. El lodo de celulosa residual se secó a temperatura ambiente hasta alcanzar un 30% de humedad aproximadamente, se molió y se tamizó por malla # 30 (diámetro promedio de 0.6 mm). Se agregaron 3,5 g de celulosa residual y se agitó hasta la obtención de una mezcla homogénea.

Posteriormente, se disolvieron 0,5 g de Bórax en 5,5 mL de agua y se llevaron a una temperatura de 60°C durante 3 minutos en agitación de 90 rpm. Para preparar el hidrogel se adiciona la solución de Bórax a la pasta homogénea de PVA y Celulosa Residual, bajo agitación de 350 rpm durante 2 minutos o hasta formar el hidrogel entrecruzado moldeable; se forma una lámina de 5 mm de espesor, de la cual antes de perder el 100% de humedad se troquela para sacar pastillas de 9,5 mm de diámetro y 5 mm de espesor aproximadamente.

25