MIND TECH

Journal of Science with Technological Applications

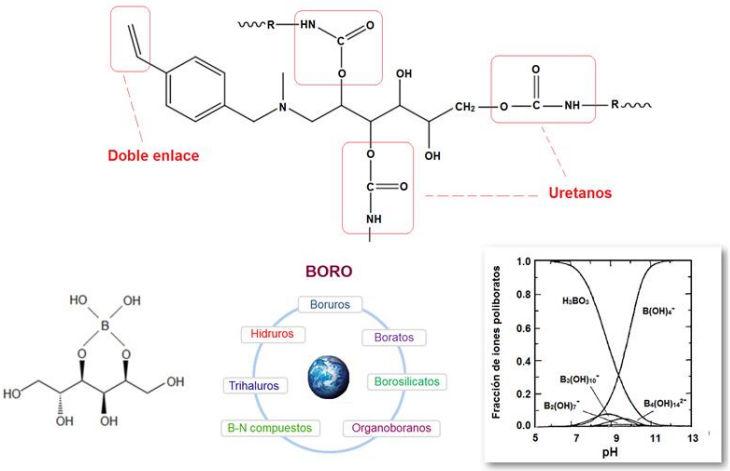
Research Article

Manuel Palencia[1*], **Tulio A. Lerma**[1,2], **Alexander Córdoba**[1,2]

[1*] *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali - Colombia*
[2] *Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech, Barranquilla - Colombia*

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Graphycal abstract



Polyurethanes with boron retention properties for the development of agricultural fertilization smart systems

Abstract

Boron (B) is an essential micronutrient for nutrition and growth of the plants, it is associated to the productivity of crops and quality of agricultural products. However, an excess of B produces toxicity and negative impacts on the plants affecting different shackles of the productive chain of many crops. From the above it is concluded that the correct diagnosis of phytoavailable B amounts in the soils, as well as, its correct incorporation during the fertilization process, are essential stages for the development of sustainable crops. The aim of this study was to develop new polymer materials based in polyurethanes (PUs), for the building of fertilization smart systems for B which will permit to proceed towards the implementation of new technologies with potential agricultural applications. For that, different methodologies were evaluated for the construction of boron-retaining polymers: (i) urethanization of high molecular weight polyols, (ii) making of interpenetrating polymer networks and (iii) urethane-based grafting polymers. Polymers were synthesized and characterized by different techniques and the B amounts

Keywords

Boron
Smart polymer
Polymer network
Grafting polymer

were quantified by Azomethine-H method. Polymers with the best results were obtained from urethanization of high molecular weight polyols: poly(vinyl-benzyl-N-methyl-D-glucamine).

Poliuretanos con capacidad de retención de boro para el desarrollo de sistemas inteligentes de fertilización agrícola

Resumen

El boro (B) es un micronutriente esencial para la nutrición y crecimiento de las plantas ligado a la productividad de las cosechas y la calidad de los productos agrícolas; sin embargo, un exceso de B produce toxicidad en las plantas e impactos negativos a lo largo de toda la cadena productiva de muchos cultivos. De lo anterior se concluye que el diagnóstico correcto de los contenidos fitodisponibles de B en los suelos, y su adecuada incorporación durante la fertilización, son etapas esenciales para el desarrollo de una agricultura sostenible. El objetivo de este estudio fue desarrollar nuevos materiales poliméricos basados en poliuretanos (PUs), para la construcción de sistemas inteligentes de fertilización agrícola de B, que permitan avanzar en la implementación de nuevas tecnologías con potenciales aplicaciones en agricultura. Para eso, diferentes metodologías se evaluaron para la construcción de PUs retenedores de B; estas fueron: (i) uretanización de polioles de alto peso molecular, (ii) construcción de redes poliméricas interpenetrantes y (iii) polímeros de injerto basados en PUs. Los polímeros se sintetizaron y se caracterizaron por diferentes técnicas y los contenidos de B se cuantificaron por el método de la azometina-H. Los polímeros con mejores resultados se obtuvieron a partir de la uretanización de polioles de alto peso molecular: poli(vinil-bencil-N-metil-D-glucamina).

Palabras claves

Boro
Polímeros inteligentes
Redes poliméricas
Polímeros de injerto

Recived: 08-09-2016
Accepted: 02-10-2016
Publishing date: 15 – November - 2016
Revision Code: 20160908-EMCC (Pag. 39-53)
Corresponding author:
manuel.palencia@correounivalle.edu.co

MIND TECH

Journal of Science with Technological Applications

Research Article

Poliuretanos con capacidad de retención de boro para el desarrollo de sistemas inteligentes de fertilización agrícola

Manuel Palencia[1*], **Tulio A. Lerma**[1,2], **Alexander Córdoba**[1,2]

[1*] *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali - Colombia*
[2] *Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s., Barranquilla-Colombia*

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Resumen

El boro (B) es un micronutriente esencial para la nutrición y crecimiento de las plantas ligado a la productividad de las cosechas y la calidad de los productos agrícolas; sin embargo, un exceso de B produce toxicidad en las plantas e impactos negativos a lo largo de toda la cadena productiva de muchos cultivos. De lo anterior se concluye que el diagnóstico correcto de los contenidos fitodisponibles de B en los suelos, y su adecuada incorporación durante la fertilización, son etapas esenciales para el desarrollo de una agricultura sostenible. El objetivo de este estudio fue desarrollar nuevos materiales poliméricos basados en poliuretanos (PUs), para la construcción de sistemas inteligentes de fertilización agrícola de B, que permitan avanzar en la implementación de nuevas tecnologías con potenciales aplicaciones en agricultura. Para eso, diferentes metodologías se evaluaron para la construcción de PUs retenedores de B; estas fueron: (i) uretanización de polioles de alto peso molecular, (ii) construcción de redes poliméricas interpenetrantes y (iii) polímeros de injerto basados en PUs. Los polímeros se sintetizaron y se caracterizaron por diferentes técnicas y los contenidos de B se cuantificaron por el método de la azometina-H. Los polímeros con mejores resultados se obtuvieron a partir de la uretanización de polioles de alto peso molecular: poli(vinil-bencil-N-metil-D-glucamina).

Palabras Claves

Boro
Polímeros inteligentes
Redes poliméricas
Polímeros de injerto

1. Introducción

El boro es un micronutriente esencial para la nutrición y crecimiento de las plantas que se encuentra ligado a la productividad de las cosechas y la calidad de los productos agrícolas. En contraposición con lo anterior, un exceso de boro produce toxicidad en las plantas desencadenándose una serie de impactos negativos cuyos efectos se extienden a lo largo de toda la cadena productiva, que va desde el agricultor hasta los sectores más especializados en la comercialización nacional e internacional de este tipo de productos. De lo anterior se concluye que el diagnostico correcto de los contenidos fitodisponibles de boro en los suelos y su adecuada incorporación durante la fertilización, son etapas esenciales para el desarrollo de una agricultura sostenible, lo cual es un aspecto de gran relevancia en un país como Colombia donde, según datos del Ministerio de Agricultura (MinAgr), solo en cultivos como café, banano, caña de azúcar, flores y plátano se destinaron más de 1.300.000 ha de suelo en el 2012 [1-2].

Según el Banco Mundial (datos 2009–2013) [3], el consumo de fertilizantes por hectárea de tierra cultivable fue mayor en Colombia que en países

vecinos como Chile y Argentina, siendo la tendencia de consumo ascendente en todos los casos. De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 1, en Colombia se consumirá para el 2014 más de 752.000 toneladas de fertilizantes solo en 6 cultivos de los más de 200 productos agrícolas producidos en el país y listado en la base de datos Agronet del MinAgr [2].

Sin embargo, si se compara el porcentaje de tierras agrícolas y el rendimiento de los cereales por hectárea, que es un indicador de la FAO para medir el rendimiento de la producción agrícola, (ver Tabla 1) se observa que, en Colombia, a pesar del extenso terreno cultivado y el alto consumo de fertilizantes, la eficiencia de las cosechas de cereales no logra los niveles alcanzados por Chile y Argentina. Además de ser necesaria una optimización del consumo de fertilizantes, una adecuada fertilización disminuye los costos de la etapa de siembra, aumenta la rentabilidad de la cosecha y minimiza el impacto de la agricultura sobre el medio ambiente (por ejemplo, deterioro de los suelos debido a su salinización y contaminación de cuerpos de agua adyacentes a los cultivos) [4].

Tabla 1. Comparación de parámetros de producción agrícola de Colombia, Chile y Argentina [2]

País	Suelo de uso agrícola (%)	Suelo para la producción de cereales (ha)	Consumo de fertilizante (kg/ha)	Rendimiento de la producción de cereales (kg/ha)
Colombia	39.5	1020897	578.6	3749
Chile	21.2	556184	543.3	6230
Argentina	53.9	10371872	40.4	4769

Por otro lado, la agricultura de precisión se basa en la aplicación de la cantidad correcta de insumos, en el momento adecuado y en el lugar exacto para alcanzar la optimización de los recursos, la minimización de los costos y la maximización de la productividad de los cultivos. Este tipo de tecnología requiere de sistemas informáticos, dispositivos electrónicos, sensores adecuados para las situaciones específicas de cada cosecha y sistemas efectivos de fertilización que respondan a los requerimientos de las plantas. Este último punto implica que el sistema de fertilización debe responder ante un estimulo (por ej., la deficiencia nutricional de boro) y emitir una respuesta (por ej., la dosificación de la cantidad de boro necesaria para suplir la deficiencia). Para lograr lo anterior, se requiere disponer de “materiales inteligentes” de bajo costo, robustos, inocuos, con las características idóneas de durabilidad y eficiencia frente las condiciones de uso y, ante todo, que sean capaces de contener el nutriente y liberarlo de forma controlada según las necesidades nutricionales de los cultivos [5-6].

Materiales como los poliuretanos (PUs) cumplen con la mayoría de los requisitos físicos y mecánicos para su uso en agricultura de precisión. Estos son materiales muy versátiles, obtenidos mediante la reacción de un isocianato y un poliol, que dependiendo de las características estructurales de los precursores pueden poseer una amplia gama de propiedades que pueden ir desde un material rígido a uno flexible o semirrígido. Además, los PUs son químicamente inertes frente a las condiciones habituales de intemperización presentes en los sistemas de producción agrícola. Sin embargo, su uso es más bien estructural (debido a sus propiedades físicas) que funcional (como resultado de sus propiedades químicas) [7-8].

Desde un punto de vista químico, es posible otorgar propiedades específicas a un material mediante el desarrollo de sistemas mixtos, que actúen complementariamente otorgando al producto final las propiedades de los materiales precursores (tanto estructurales como funcionales).

Por todo lo anteriormente expuesto, la producción de este tipo de materiales permitiría la optimización de la fertilización con boro y el desarrollo de la tecnología de agricultura de precisión, lo que, además de fortalecer el desarrollo tecnológico, repercutiría positivamente en el sector agrícola nacional.

2. Teoría

2.1 Aspectos relevantes de la química del boro

El ácido bórico es muy débil, con valores pKa de 9.2, 12.4 y 13.5 para su primera, segunda y tercera disociación, respectivamente; por lo tanto, tiene muy poca tendencia a ceder protones en disolución

acuosa y, a las condiciones habituales de acidez de los suelos de uso agrícola, se encontrará principalmente en forma de $B(OH)_3$ [4, 9-11]. Su equilibrio de disociación puede escribirse como:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrow B(OH)_4^- + H_3O^+ \quad (1)$$

El ácido bórico es una especie químicamente estable, relativamente soluble en agua y se caracteriza por reaccionar con polioles formando esteres de boro [4].

$$B(OH)_3 + 3ROH \leftrightarrow B(OR)_3 + 3H_2O \quad (2)$$

2.2 Importancia del boro en la agricultura y absorción de boro por las plantas

El boro uno de los micronutrientes esenciales más importantes, sin embargo, su carácter esencial contrasta con los efectos negativos para las plantas como resultado de una alta concentración. Debido a la existencia de niveles mínimos de esencialidad y máximos de toxicidad en los requerimientos de boro para las plantas, se han definido niveles óptimos de boro para cada cultivo, suelo y aguas de riego [12]. De acuerdo con el equipo de Laboratorio de Salinidad de los Estados Unidos, la clase de agua según los contenidos de boro puede considerarse problemática para cultivos sensibles a concentraciones de boro entre 1–1.25 mg de B/L (por ej., limón y aguacate), cultivos semisensibles 2–2.5 mg de B/L (por ej., papa, lechuga y maíz) y para cultivos tolerantes entre 3–3.75 mg de B/L (por ej., sorgo y algodón). Concentraciones mayores al límite máximo resultan inadecuadas [9-12].

Por otro lado, el boro es absorbido por las raíces en forma de ácido bórico a través de la solución de suelo, ocurre principalmente por un mecanismo de difusión pasiva. Otros mecanismos basados en transportadores proteicos pueden también mediar el paso de boro a través de los tejidos radiculares en condiciones de deficiencia. En términos generales, para que cualquier compuesto sea absorbido por una planta, éste debe de estar en contacto con la raíz. Existen tres mecanismos para que esto ocurra: difusión, intercepción radicular y flujo de masa. Cualquiera de ellos puede ser aprovechado para la fertilización con boro, sin embargo, el de mayor interés para los fines del presente proyecto es el flujo de masa ya que mediante este mecanismo las sustancias disueltas son transportadas como resultado del gradiente que se genera por la transpiración de las plantas y que permite que el agua fluya hacia la raíz [4, 10, 12].

Ya que los suelos adsorben boro y que las plantas obtienen el boro que necesitan de la solución del suelo, mientras mayor es la capacidad del suelo para absorber boro, menor es su fitodisponibilidad y a su vez menor es el contenido de boro en la planta. Los factores más importantes que afectan la absorción de boro por las plantas son: la concentración de boro en el suelo, el pH, el tipo de iones intercambiables presentes en la solución del suelo, la cantidad y tipo de minerales presentes, el contenido de materia orgánica, el contenido de humedad y la temperatura. Además, otros factores que afectan la absorción de boro no relacionados con el ambiente edafológico son: la tasa de transpiración, la humedad y los desbalances nutricionales debido a manejos inadecuados de los fertilizantes y enmiendas agrícolas de remediación. Por otro lado, los factores que afectan la fitodisponibilidad del boro en el suelo son el pH del suelo, la textura, la humedad y la temperatura [4, 9-12].

2.3 Materiales basados en N-metil-D-glucamina

Las N-glucaminas alquiladas son preparadas a partir de D-glucosa y alquilaminas. Así, la N-metil-D-glucamina (NMDG) es un derivado del sorbitol en el cual el grupo hidroxilo en posición 1 se reemplaza por un grupo metilamino [13]. En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas de la NMDG y del sorbitol, así como los complejos de B con polioles.

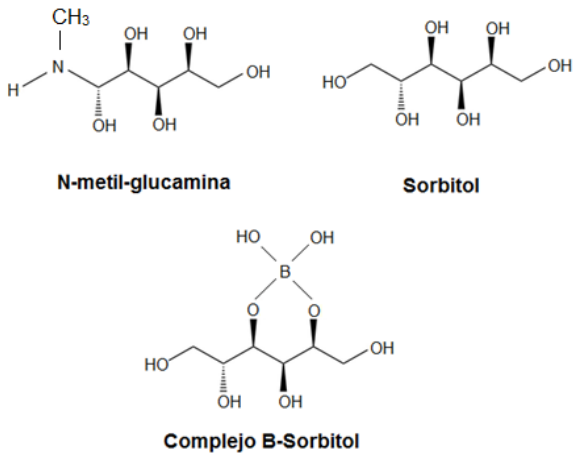


Figura 1. Estructura de la NMDG, sorbitol y complejos β-sorbitol

Diferentes tipos de materiales han sido utilizados como adsorbentes de boro de aguas naturales y aguas residuales (por ej., resinas, carbón activado, floculantes). Entre estos adsorbentes se destacan las resinas quelantes con grupos funcionales capaces de retener boro selectivamente. Varios estudios han sido direccionados hacia la obtención de este tipo de resinas, siendo las más promisorias para la retención de boro aquellas funcionalizadas con grupos –OH vecinales en su superficie. En este contexto, se han preparado resinas basadas en (3-glicidoxypropil)-trimetoxisilanos, NMDG, resinas de poliestireno (PS) modificadas con NMDG y geles derivados del N-glucidol-N-metil-2-hidroxipropil metacrilato, quitosano modificado superficialmente con NMDG, entre otras [13-16]. Entre las resinas comerciales selectivas para boro basadas en NMDG y PS están la PWA10 y la IRA743 de AmberliteTM, la CRB01 y la CRB02 de Diaion, la BSR-1 de DowexTM y la S108 y S110 de Purilite. Entre la estrategia más empleada para la incorporación de la capacidad de retención de boro a materiales poliméricos esta la síntesis del polímero y su posterior funcionalización mediante algún centro de reacción en la superficie polimérica [13, 15].

Como se puede notar a partir de la información suministrada en esta sección, la funcionalización de superficies poliméricas con NMDG es una alternativa concreta que permite obtener superficies selectivas a boro. Sin embargo, el polímero funcionalizado debe cumplir con especificaciones propias relacionadas con su aplicación que, en los ejemplos citados, no se cumplen. Por ejemplo, la biodegradabiliad del quitosano produciría que por acción microbiana el material se deteriore y pierda eficacia, ó aún peor, se libere la carga de boro contenida a niveles tóxicos para el cultivo. En el caso de las comercialmente existentes, su costo no las hace viable para aplicaciones en agricultura (por ej., 1.0 kg de IRA743 tiene un costo de U$ 260.5 [17]). Además, estas resinas han sido desarrolladas para remover boro de soluciones acuosas y la liberación del boro retenido requiere soluciones con valores de pH extremos que exceden las condiciones reales de campo [13-16].

2.4 Poliuretanos (PUs)

Los PUs son considerados como una de las familias de polímeros más versátiles, debido a que pueden ser empleados en muchas formas (por ej., adhesivos, lacas, pinturas, esmaltes, amoriguador de vibraciones, aislante térmico, espumas, entre otros). En la actualidad son ampliamente utilizados en la industria automotriz, de construcción, de calzado y textil. Algunas publicaciones relacionadas con PUs hacen referencia a su aplicación en procesos de extracción en fase acuosa mediante la modificación superficial o por la funcionalización intrínseca del material durante su síntesis. Además, entre las aplicaciones de PUs en la industria agrícola están la encapsulación de fertilizantes (por ej., urea) y la conservación de la humedad mediante la adsorción de agua [7-8, 18].

Por otro lado, la modificación superficial de PUs se logra a través de métodos como la activación por tratamiento con plasma o reacciones químicas con monómeros específicos. La modificación de PUs también puede alcanzarse mediante el método sol-gel, mediante el uso de agentes superficiales, mediante la formación de injertos llevando a cabo reacciones de foto-oxidación (usando radiación UV y rayos gamma) o por la formación de redes poliméricas interpenetrantes [7-8, 18].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar sistemas poliméricos basados en matrices de PU con capacidad de retención de boro desde soluciones acuosas. Para ello, se desarrollaron materiales retenedores de boro mediante polimerización de injerto sobre matrices de PU químicamente activas vía radicales libres [19], mediante RPIs secuenciales usando una matriz de PU como red primaria [20] y mediante reacciones de uretanización de polímeros lineales basados en NMDG [21]. Los procedimientos de síntesis han sido previamente publicados. Aquí, se muestran los experimentos de liberación, a partir de polímeros de alto peso molecular empleando los mimos precursores y macroentrecruzadores.

3. Sección experimental

3.1 Materiales y reactivos

El clorometil estireno (VbCl, Aldrich) y NMDG (Aldrich) se usaron para la síntesis del vinilbencil-N-metil-D-glucamina (VbNMDG). Sorbitol y metilen difenil diisocianato (MDI, Aldrich) se utilizaron para el desarrollo de los macro-entrecruzadores. VbNMDG y persulfato de amonio (Merck) se usaron para la síntesis del poli(VbNMDG) de diferente peso molecular. El

poli(VbNMDG) y los macroentrecruzadores desarrollados se emplearon para la síntesis de los poliuretanos (PUs). N,N-dimetilformamida (DMF, Merck), Dioxano (Aldrich), dietil éter (Merck) y agua bidestilada fueron usados como solventes.

3.2 Funcionalización del monómero 4-(cloro-metil)estireno

La síntesis del VbNMDG se llevó a cabo mediante una variación del procedimiento previamente publicado [19-21]. Para ello, 3,2 mL de VbCl se disolvió en 30,0 mL de dioxano en un balón de dos bocas. Por separado se disolvió 8,52 g de NMDG en 10 mL de una solución de hidróxido de sodio 1.0 molar. Posteriormente, la solución se adiciono al balón y se llevó la mezcla a reflujo a 80°C por 5 horas. Finalmente, el VbCl sin reaccionar se extrajo mediante lavados con dietil éter. La síntesis se verificó mediante una prueba de polimerización de la fase acuosa obtenida [19-21] y mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H y ^{13}C (estos resultados se muestran en las publicaciones previas [21]) (ver Figura 2)).

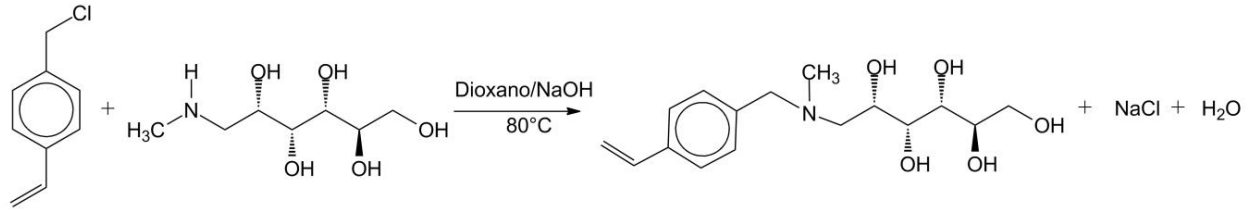


Figura 2. Reacción de síntesis del VbNMDG a parir de NMDG y CIME.

3.3 Síntesis de polioles de diferentes pesos moleculares

El poli(VbNMDG) de diferentes pesos moleculares se obtuvo mediante polimerización vía radicales variando la relación molar de iniciador empleada. Para ello, se tomaron tres muestras de 5 mL cada una, de la solución de VbNMDG y se adicionó persulfato de amonio como iniciador de la reacción en relaciones molares al 3, 10 y 20 %. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 80 °C por 5 horas con agitación constante. Finalmente, los polímeros obtenidos se purificaron, mediante el uso de un equipo de ultrafiltración, y secados a 60 °C por 48 horas. El poli(VbNMDG) se caracterizó espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourrier – Reflactancia total atenuada (FTIR/ATR, Shimadzu FTIR 8400), y su peso molecular se determinó por dispersión dinámica de la luz (DLS, Malvern Zetasizer nano zs).

3.4 Desarrollo de macroentrecruzadores

Los macroentrecruzadores se basaron en sorbitol y MDI. Para ello, se tomaron 0,5000 g de sorbitol (2.747 mmoles) y se disolvieron en 5 mL de DMF. Por separado se disolvieron en 5 mL de DMF la cantidad requerida de MDI para reaccionar con el sorbitol en relaciones molares de los grupos OH:NCO (1.0:0.5; 1.0:1.0 y 1.0:2.0). Las masas respectivas fueron 1.0302, 2.0604 y 4.1209 g. Posteriormente, se mezclaron las soluciones de sorbitol y MDI en un reactor tipo bacth. La reacción se llevó a temperatura ambiente durante 5 días con agitación constante. Los macroentrecruzadores obtenidos se caracterizaron por FTIR/ATR (Shimadzu FTIR 8400).

3.5 Síntesis de poliuretanos

Los PUs se sintetizaron a partir de los polímeros y macroentrecruzadores obtenidos previamente. Para ello, se tomaron 0.1000 g de cada uno de los polímeros obtenidos y se disolvieron en 5 mL de DMF. Por separado, la cantidad requerida del macroentrecruzador desarrollado con relación molar OH:NCO 1.0:2.0; en una proporción 10 % molar con respecto al poli(VbNMDG), fue disuelto en 5 mL de DMF. Posteriormente, a cada uno de los polímeros disueltos se le adicionó la solución del macroentrecruzador y se dejaron en reacción por cinco días a temperatura ambiente con agitación constante. Finalmente, los PUs obtenidos se filtraron y secaron a 60 °C por 48 horas, para ser posteriormente caracterizados por FT-IR/ATR.

3.6 Experimentos de retención de boro

3.6.1 Experimentos de retención: Con el fin de evaluar la dependencia de la retención de boro conforme varía la longitud de cadena de los polímeros y pH de la solución de boro en contacto, se realizaron experimentos tipo batch con cada PU sintetizado (3, 10 y 20 por ciento de iniciador en la síntesis del poliol) y soluciones de boro a pH 7.0, 9.0 y 10.0. Los PUs obtenidos se maceraron y colocaron en contacto con una solución de boro con concentración de 20 mg/L. La concentración de boro remanente se determinó en el tiempo por el método de azometina-H.

3.6.2 Cuantificación de boro: El boro se cuantificó mediante espectroscopia Ultravioleta-Visible (Shimadzu:UV-1700, PharmaSpec) a una longitud de onda de 415 nm, debido a que a esta longitud de onda se obtuvo la máxima absorbancia. A continuación, se detalla el protocolo seguido para la preparación de las soluciones.
La solución tampón se preparó disolviendo 100.0 g de acetato de amonio en 160.0 mL de agua. Por otro lado, de disolvió 2.86 g de EDTA en 50.0 mL de ácido acético. Esta solución se refrigeró durante 12 horas antes de su uso. Por su parte la solución de Azometina-H consistió en disolver 0.45 g de Azometina-H y 1.0 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua. Posteriormente, se almacenó en la oscuridad hasta su uso. El procedimiento para realizar las mediciones consistió en disolver 2.5 mL de la muestra con 1.0 mL de la solución de azometina-H y 1.0 mL de la solución tampón. La solución resultante se almacenó por 45 minutos en la oscuridad antes de ser medida. Para esta parte del proceso se empleó únicamente material de plástico con el fin de evitar interferencias provenientes de los borosilicatos del vidrio.

4. Resultados y discusión

La síntesis del VbNMDG se efectuó satisfactoriamente, siendo los resultados similares a los previamente reportados [19-21]. Esta reacción ocurre mediante una sustitución nucleofilica como se describe en la Figura 2. Por otro lado, la molécula obtenida, VbNMDG, corresponde a un monómero con capacidad de experimentar diferentes tipos de polimerizaciones: polimerización via radicales libres mediante el doble enlace polimerizable en su estructura, y reacciones de uretanización através de los grupos hidroxilos de las cadenas laterales.

Tabla 2. Porcentaje de iniciador y pesos moleculares de los polímeros de poli(VbNMDG) sintetizados

Muestra	Cantidad iniciador (% molar)	Peso molecular (kDa)
VbNMDG	3	892 ± 155
	10	419 ± 359
	20	201 ± 46

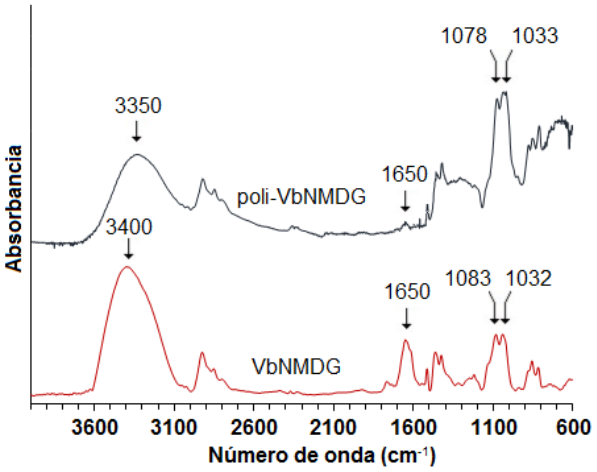


Figura 3. Espectros FT-IR/ATR del VbNMDG y poli(VbNMDG)

La polimerización de VbNMDG se llevó a cabo usando un iniciador de polimerización térmico, a diferentes concentraciones. Es bien sabido que la etapa de propagación para este tipo de polimerización, el grado de polimerización depende del número de radicales que inician la reacción, así, a mayor cantidad de iniciador, mayor será el número de radicales que a su vez activaran un mayor número de moléculas de monómero, y, en consecuencia, se observará, para una misma cantidad inicial de monómero, una disminución de los pesos moleculares promedios.
Los pesos moleculares en términos de la cantidad de iniciador empleada se muestran en la Tabla 2. En la Figura 3 se muestran los espectros de infrarrojo de la VbNMDG y poli(VbNMDG). En el espectro de la VbNMDG se identifica cuatro bandas en la región de 1032, 1083, 1650 y 3400 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C–O, C–N, C=C y O–H, respectivamente.
Por otro lado, el espectro del polímero presenta las bandas características del monómero sintetizado, sin embargo, la banda característica del enlace C=C

presenta una notable disminución en su intensidad debido a la polimerización del monómero inducida mediante radicales libres generados por la descomposición homolítica con persulfato de amonio.

En la Figura 4 se muestran el espectro infrarrojo de los macroentrecruzadores sintetizados. La formación de grupos uretano en los materiales obtenidos se verificó mediante la aparición de dos bandas características del grupo éster, la primera en la región entre 1690-1650 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O y una segunda banda en la región de 1090-1070 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C–O–C. Además, se evidenció la desaparición de la banda entre 2300-2200 cm^{-1} característica de la vibración de tensión del grupo N=C=O, perteneciente al MDI. Por otro lado, para el macroentrecruzador desarrollado con relación OH:NCO, 1.0:0.5; se identificó una banda alrededor 3400 cm^{-1} asociada a la presencia de grupos O-H provenientes del sorbitol que quedaron sin reaccionar con los grupos isocianatos. La presencia de estos grupos indica que la reacción de uretanización no ocurrió sobre el total de grupos hidroxilo y en consecuencia una fracción de estos se encuentra disponibles, sugiriendo que reacciones posteriores podrían ser llevadas a cabo.

Por otro lado, en el espectro del macroentrecruzador desarrollado con una relación OH:NCO, 1.0:2.0; se evidenció la presencia de grupos isocianatos remanentes, lo cual indica que es posible llevar a cabo una reacción de uretanización posterior, permitiendo ser utilizado como agente entrecruzador del poli(VbNMDG).

La Figura 5 se muestra el espectro infrarrojo de cada uno de los PUs sintetizados. Se puede observar una banda característica en la región de 3330-3300 cm^{-1} característica del –OH del poli(VbNMDG). La presencia de estos grupos indica que la reacción de uretanización no ocurrió sobre el total de grupos –OH del polímero y en consecuencia una fracción de estos se encuentra disponibles para la retención de boro. Por otro lado, dos bandas en la región de 1660-1650 y 1210-1240 cm^{-1} características de los grupos C=O y C–O, respectivamente, indican que los grupos –OH del polímero y los grupos –NCO remanentes en el macroentrecruzador reaccionaron.

En la Figura 6 se muestra la liberación de boro a diferentes pH. La selección de los pH estuvo basada

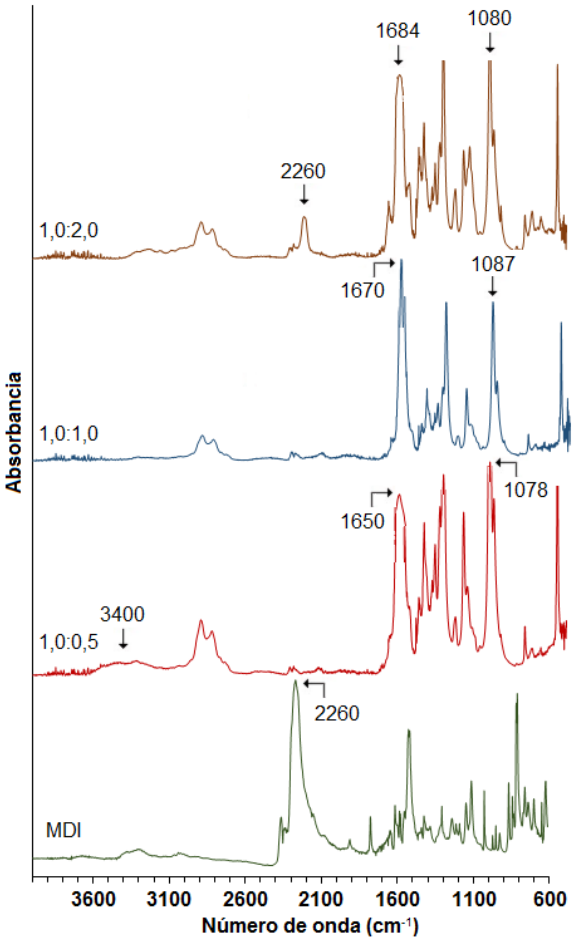


Figura 4. Espectros FT-IR/ATR de los macroentrecru-zadores sintetizados para diferentes relaciones molares.

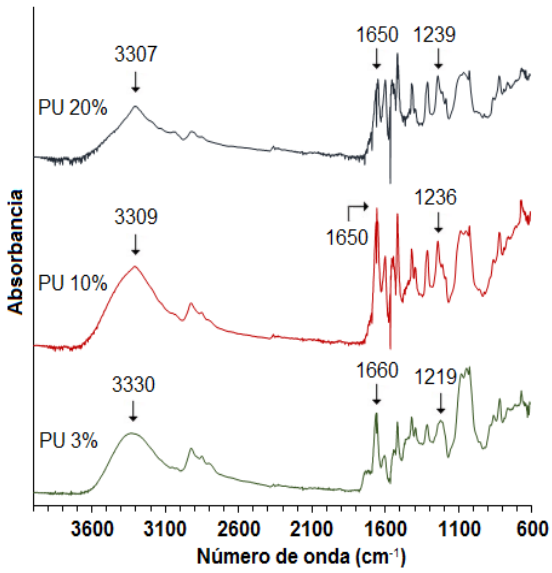


Figura 5. Espectros FT-IR/ATR de los PUs

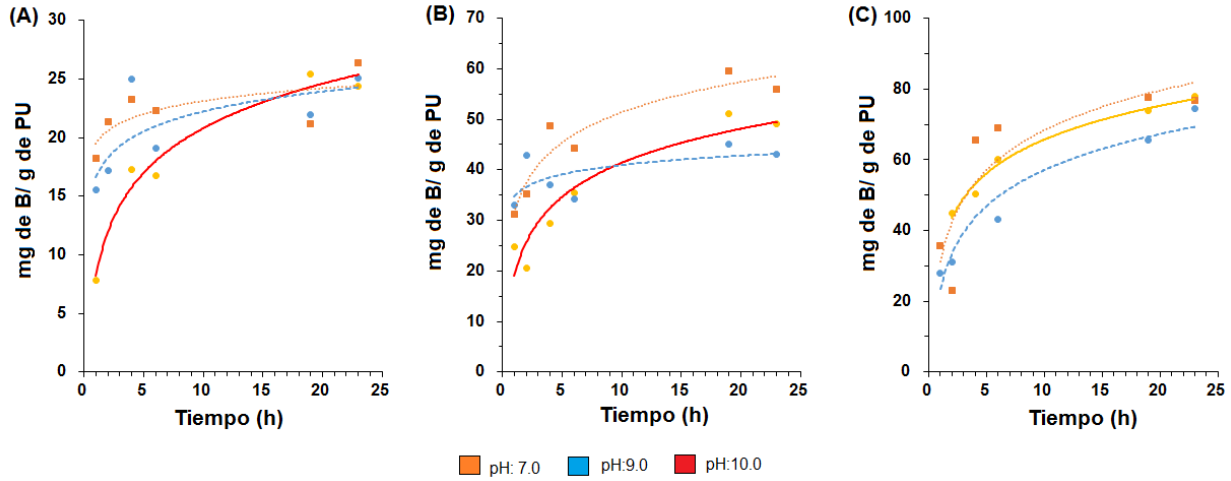


Figura 6. Retención de boro por los PUs en el tiempo en función del pH de solución de contacto.

en los resultados previamente publicados (ver referencia 19-21). Se observó que la liberación se vió afectada por el grado de entrecruzamiento de la matriz y el pH. Así a tiempos cortos (menores de 5 horas) la cantidad liberada fue mayor para un entre cruzamiento intermedio a pH 7. El orden en términos de pH fue 7 > 9 > 10, siendo poco diferenciable la medida con un entrecru-zamiento del 20 %.

5. Conclusión

Es posible obtener poliuretanos con capacidad de retención de boro a partir de la uretanización de polioles de alto peso molecular empleando macroentrecruzadores basados en polioles. Los macroentrecruzadores pueden sintetizarse a partir de VbNMDG y un exceso molar de MDI. La liberación de boro se ve favorecida empleando un entrecruzamiento del 10 % y pH 7.0.

Agradecimientos

Autores agradecen a la Fundación Banco de la República (Proyecto 3185), a la Universidad del Valle y Mindtech s.a.s. por los recursos suministrados.
Autores agradecen al Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020) por los fondos asociados a los costos de publicación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ingún tipo en relación a la publicación.

Referencias

1. J. Perfetti, A. Balcazar, A. Hernández, J. Leibovich. Politicas para el desarrollo de la agricultura en Colombia. Fedesarrollo, Bogoté D.C., Colombia (2013) 231 p.
2. Agronet. Min. de Agricultura y Desarrollo Rural. http://www.agronet.gov.co/agronetweb1/Estad%C3%ADsticas.aspx
3. Banco mundial. Indicadores de desarrollo mundial. http://datos.bancomundial.org/indicador
4. S. Navarro, G. Navarro, Química agrícola: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal, segunda edición, Mundi-prensa, Barcelona, 2003.
5. L. Segura, S. Torres, J. Velez, S. Correa, G. Vargas, P. Perez. Ejercicio EAD Agricultura de Precisión. Universidad del Valle-Sena (2010)
6. P. Andrade-Sanchez, J. Heun, Things to know about applying precision agriculture technologies in Arizona.University of Arizona (2010)
7. I. V. Khudyakov, R. Zopf, N. Turro, Polyurethane nanocomposites, Designed monomers and polymers 12 (2009) 279-290
8. K. Mahmood, H. Bhatti, I. Ahmad Bhatti.Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review, Reactive and functional polymers 67 (2007) 65-692
9. A. Shibli, M. Srebnik, Environmental aspects of boron, En: H. Abu Ali, et al, Soil chemistry (2002) 551-597.
10. G. Sposito, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 2008.
11. S. Goldberg, Reactions of boron with soils. Plant Soil, 193 (1-2) (1997) 35-48.
12. K. Handreck, Methods of assessing boron availability in potting media with special reference to

toxicity. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 21(13-14) (1990) 2265-2280.
13. H. Hilal, G. J. Kiim, C. Somerfield, Boron removal from saline water: A comprehensive review, Desalination 273 (2011) 23-35.
14. N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, M. Kitis, H. Koseogalu, Ö. Arar, M. Bryjak, R. Semiat. Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups. Desalination 223 (2008) 49–56.
15. X. Li, Ru Liu, S. Wu, J. Liu, S. Cai, D. Chen. Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica–polyallylamine composites and its adsorption mechanism, Journal of Colloid Interface Science 361 (2011) 232-237.
16. L. Dambies, R. Salinaro, S. Alexandratos, Immobilized N-Methyl-D-glucamine as an Arsenate Selective Resin, Environental Science Technology, 38 (2004) 6139 - 6146.
17. Sigma-Aldrich. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/66930?lang=en&region=CO
18. N. B. Shelke, R. K. Nagarale, S. G. Kumbar, polyurethanes: Natural and Synthetic Biomedical Polymers (2014) Pages 123-144.
19. D. Penagos, D. Restrepo, M. Palencia. Grafting polymer based in active polyurethane matrixes via free radical. Procedia Materials Science, 9 (2015) 491 – 495.
20. M. Palencia, N. Afanasjeva, E. Beenavidez. Desarrollo de poliuretanos con capacidad de retención de boro fitodisponible. Temas Agrarios (2015) 49-57.
21. M. Palencia, D. Restrepo, E. Combatt. Functional polymer from high molecular weight linear polyols and polyurethane-based crosslinking units: Synthesis, characteri-zation, and boron retention properties. Journal of Applied Polymer Science 133 (2016)

MIND TECH

Journal of Science with Technological Applications

Research Article (Short version – English)

Appendix A: Polyurethanes with boron retention properties for the development of agricultural fertilization smart systems

Manuel Palencia[1*], Tulio A. Lerma[1,2], Alexander Córdoba[1,2]

[1*] *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali - Colombia*
[2] *Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s., Barranquilla-Colombia*

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Abstract

Boron (B) is an essential micronutrient for nutrition and growth of the plants, it is associated to the productivity of crops and quality of agricultural products. However, an excess of B produces toxicity and negative impacts on the plants affecting different shackles of the productive chain of many crops. From the above it is concluded that the correct diagnosis of phytoavailable B amounts in the soils, as well as, its correct incorporation during the fertilization process, are essential stages for the development of sustainable crops. The aim of this study was to develop new polymer materials based in polyurethanes (PUs), for the building of fertilization smart systems for B which will permit to proceed towards the implementation of new technologies with potential agricultural applications. For that, different methodologies were evaluated for the construction of boron-retaining polymers: (i) urethanization of high molecular weight polyols, (ii) making of interpenetrating polymer networks and (iii) urethane-based grafting polymers. Polymers were synthesized and characterized by different techniques and the B amounts were quantified by Azomethine-H method. Polymers with the best results were obtained from urethanization of high molecular weight polyols: poly(vinyl-benzyl-N-methyl-D-glucamine).

Keywords
Boron
Smart polymer
Polymer network
Grafting polymer

[Complete version]

1. Introduction

Boron can be found in the nature in the form of boric acid (H_3BO_3), polyborates or borate salt which is present commonly in seawater and minerals. Boron in form of H_3BO_3 is an essential micronutrient for the plants and its dosage or elimination of irrigation water is very important for different crops; in addition, water contamination by boron can come directly from industrial wastewater, agrarian products and municipal sewage. Boron removal methods from aqueous solution are mainly adsorption, ion exchange and membrane processes. Several polymeric resins have been developed to remove boron from water. Synthesis of adsorbent resins with selectivity to boric acid has been reported to be obtained from tris(hydroxymethyl) amino-methane, epoxy groups and glycidyl metha-crylatedivinylbenzene copolymer beads; from 2-hydroxyethylamino propylene glycol prepared by the reaction of glycidyl with excess ethanolamine in N-methyl-2-pyrrolidone and from poly(gly-cidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trime-thacrylate) functionalized with N-methyl-D-glucamine.

On the other hand, precision agriculture is based on the application of the right amount of inputs, at the right time and the right place to achieve the optimization of resources, minimizing the costs and maximizing the productivity of crops. This type of technology requires information systems, electronic devices, sensors suitable for the specific situations of each crop and effective fertilization systems according the requirements of plants. The latter point implies that the fertilization system should respond to an adequate stimulus (e.g., nutritional deficiency of boron) and, as a result, to produce a response (e.g., dosage of the amount of boron needed to supply the deficiency). To achieve this, it is required to have low-cost "smart materials", robust, safe, with the ideal characteristics of durability and efficiency against the conditions of use and, above all, capable of containing the nutrient and release it controlly according to the nutritional needs of crops.

Materials such as polyurethanes (PUs) have most of the physical and mechanical requirements for use in precision agriculture. These are very versatile materials, obtained by reacting an isocyanate and a polyol; depending on the structural characteristics of the precursors may possess a wide range of properties that can range from a rigid material to a flexible or semi-rigid. In addition, the PUs are chemically inert to the usual weathering conditions present in agricultural production systems. However, its use is more structural (due to its physical properties) than functional (as a result of its chemical properties). From a chemical standpoint, it is possible to give specific properties to a material by developing mixed systems, which acting complementarily, it can give to the desired properties (both structural and functional) from an adequate selection of precursor materials.

The aim of this study was to develop new polymer materials based in PUs, for the building of fertilization smart systems for boron permiting to proceed towards the implementation of new technologies with potential application in agriculture. For that, PUs were synthesized and characterized by different techniques and the boron amounts were quantified by Azomethine-H method. These were: (i) urethanization of high molecular weight polyols, (ii) making of interpenetrating polymer networks and (iii) urethane-based grafting polymers. PUs with the best results were obtained from urethanization of high molecular weight polyols, for example, poly(vinylbenzyl-N-methyl-D-glucamine), poly(VbNMDG), and therefore, a new strategy was evaluated with them: uretha-nization of polyols with macrocroslinkers.

For additional information:

- See long version of article (spanish version),
- Consult the reference list (see references) or
- Write to corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

2. Methodology

2.1 Material and reagents

Vinylbenzyl chloride (VbCl), N-methyl-D-glucamine (NMDG), sorbitol, ammonium persulfate (APS), diethyl ether, methylene-diphenyl-diisocyanate (MDI), dioxane, N,N-dimethyl-formamide (DMF) and bi-distilled water.

2.2 Synthesis of vinylbenzyl-N-methyl-D-gluca-mine (VbNMDG)

3.2 mL of VbCl was dissolved in dioxane and mixed with 8.52 g of NMDG at alkaline medium; after, the mixture was heated at 80 °C per 5 hours. Extraction was perfomed using diethyl ether. Synthesis was verified by polymerization test, FT-IR and NMR (Fourier-Transformed Infrared and Nuclear magnetic resonance, respectively).

2.3 Synthesis of polyols with different molecular weights

Poly(VbNMDG) with different molecular weights were synthesized by free radical polymerization using different molar percentages of radical initiator (APS at 3, 10 and 20 %). Conditions of polymerization were 80 °C per 5 h. Characterization was performed by FT-IR and molecular weight was determined by DLS.

2.4 Development of macrocrosslinkers

Macrocrosslinkers were synthesized from sorbitol and MDI. For that, 0.0500 g of sorbitol/5 mL of

DMF was reacted with MDI (OH:NCO ratios of 1.0:0.5, 1.0:1.0 and 1.0:2.0). Characterization was performed by FT-IR.

2.5 Synthesis of polyurethanes

PUs were synthesized from poly(VbNMDG) and macro-crosslinkers. 0,1 g of poly(VbNMDG) were dissolved in 5.0 mL of DMF. Amount of macrocrosslinker was 10% respect to polymer (separately polymer was dissolved in DMF). Reaction was carried out at 60 °C per 48 h. Characterization of PUs was performed by FT-IR.

2.6 Boron retention experiments

Batch-type experiments were performed using 20 mL of boron solution (20 mg/L) at different pH (7.0, 9.0 and 10.0). Boron concentration was measured ot the time. Boron concentration was measured using azomethine-H method.

3. Results and discussion

Reaction for synthesis of VbNMDG is shown in the Figure 2. For this reaction, results were similar to those previously reported. Thus, synthsis of VbNMDG is carried out by nucleophilic sustitution and, in cosequence, a monomer with double functionality is obtained (therefore, VbNMDG can react by free radical polymerization and by urethanization reaction). Polymerization of VbNMDG using different amounts of crosslinking agent results in the making of poly(VbNMDG) with different molecular weights (892, 419 and 201 kDa for 3, 10 and 20 % of PSA, respectively) (see Table 2). FT-IR/ATR spectra for VbNMDG and poly(VbNMDG) are shown in Figure 3. In the spectrum of VbNMDG, four bands are identified in the region of 1032, 1083, 1650 and 3400 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations of the bonds C–O, C–N, C=C and O–H, respectively. Furthermore, the spectrum of the polymer has the characteristic bands of the synthesized monomer, however, the characteristic band of the C=C presents a remarkable decrease in intensity due to monomer polymerization induced by free radicals generated by homolytic decomposition of ammonium persulfate.

In Figure 4 is shown the infrared spectrum of the synthesized macroentrecruzadores. The forming of urethane groups in the materials obtained was verified by the appearance of two characteristic bands of the ester group, the first in the region between 1690-1650 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of bond C=O, and a second band in the region of 1090-1070 cm^{-1} corresponding to stretching vibration of the bond C–O–C.
Figure 5 shows the infrared spectrum of each of the synthesized PUs. A characteristic band in the region of 3330-3300 cm^{-1} characteristic of –OH poly(VbNMDG) can be observed. The presence of these groups indicates that the urethanization reaction did not occur on the total –OH groups of the polymer and consequently a fraction of these are available for retention boron.
In Figure 6 the release of boron at different pHs is shown. The selection of pH was based on the published results prevamente (see ref. 19-21). It was observed that the release was affected by the degree of crosslinking of the matrix and pH. Just at short time (less than 5 hours) the amount released was higher for polymer with intermediate crosslinking at pH 7. The order in terms of pH was 7 > 9 > 10.

4. Conclusion

It is possible to obtain polyurethanes with boron retention capacity from the urethanization of high molecular weight polyols using polyols based macrocrosslinkers. This macrocrosslinkers can be synthesized from VbNMDG and a molar excess of MDI. Boron release is favored by using a cross-linking 10% and pH 7.0.

Acknowledgment

Authors thanks to Fundación Banco de la República, Universidad del Valle and Mindtech s.a.s. Authors thanks to Program Mindtech for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PMSKD 2016-2020) by funds associated to the publication costs.

Interest conflict

No interst conflict

References

See long version.