



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ENCAPSULACIÓN DE FERTILIZANTES EN  
EMULSIONES MULTICAPA

T E S I S A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

GUTIERREZ LARA GABRIELA ESTEFANIA

TUTOR

LOPEZ CERVANTES JOSE LUIS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

JURADO ASIGNADO:

**PRESIDENTE:**

Profesor: TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL

**VOCAL:**

Profesor: LÓPEZ CERVANTES JOSE LUIS

**SECRETARIO:**

Profesor: MARTÍNEZ VITELA MARIO ALBERTO

**1er. SUPLENTE:**

Profesor: LEMUS BARAJAS MA GUADALUPE

**2° SUPLENTE:**

Profesor: GARCÍA FIGUEROA ARTURO ANTONIO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio de superficies, Edificio F Laboratorio 331, Facultad de Química UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

---

LÓPEZ CERVANTES JOSE LUIS

**SUSTENTANTE:**

---

GUTIÉRREZ LARA GABRIELA ESTEFANIA

# Dedicatorias

A mi familia que me enseñó los valores que poseo y estuvo apoyandome en mi camino.

A mi madre que me ha escuchado toda la vida y por quien he mejorado cada día.

# Agradecimientos

A mis profesores por guiarme con sus conocimientos y experiencia, en especial a mi tutor que siempre tuvo la paciencia para resolver mis dudas y aclarar mis confusiones.

# Índice general

<b>1. Resumen</b>	<b>7</b>
<b>2. Objetivo</b>	<b>8</b>
<b>3. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>4. Metodología de revisión bibliográfica</b>	<b>10</b>
<b>5. Emulsiones</b>	<b>13</b>
5.1. Emulsión . . . . .	13
5.2. Estabilidad . . . . .	14
5.3. Tensoactivo . . . . .	15
5.4. Micelas . . . . .	16
5.5. Emulsiones multicapa . . . . .	17
5.6. Métodos de emulsificación multicapa . . . . .	17
5.6.1. Método de saturación . . . . .	20
5.6.2. Método de centrifugación . . . . .	20
5.6.3. Método de filtración . . . . .	21
5.7. Parámetros que definen estabilidad en emulsiones multicapa . . . . .	21
5.7.1. Efecto del pH . . . . .	21
5.7.2. Salinidad . . . . .	21
5.7.3. Tipo de tensoactivo . . . . .	22
5.7.4. Número de capas . . . . .	22
5.7.5. Temperatura . . . . .	22
<b>6. Fertilizantes</b>	<b>24</b>
6.1. Función del fertilizante . . . . .	24
6.1.1. Nutrientes . . . . .	24
6.1.2. Suelo . . . . .	26
6.1.3. Tipos de fertilizantes . . . . .	27
6.2. Problemas con los fertilizantes . . . . .	28
6.3. Fertilizantes de liberación controlada . . . . .	31
6.4. Encapsulación de fertilizantes . . . . .	31
<b>7. Encapsulación de fertilizante mediante emulsiones</b>	<b>35</b>
<b>8. Encapsulación de fertilizante mediante emulsiones multicapa</b>	<b>41</b>

<b>9. Resultados</b>	<b>43</b>
9.1. Propuesta de diseño experimental . . . . .	43
9.2. Etapas . . . . .	43
9.3. Formación de la emulsión multicapa . . . . .	44
9.4. Medición de la estabilidad de la emulsión multicapa . . . . .	45
9.5. Propuesta de la medición de la liberación del fertilizante . . . . .	45
<b>10. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>11. Bibliografía</b>	<b>48</b>
<b>A. Glosario de términos</b>	<b>53</b>

# Capítulo 1

## Resumen

En este trabajo se fundamenta de forma teórica el uso de las emulsiones multicapa en la encapsulación de fertilizante (urea) y se discuten tres diseños experimentales para ser aplicados en la fabricación de sistemas de liberación lenta.

Para el desarrollo de este trabajo se hace uso de tres buscadores científicos que son SciFinder, Web of Science y Scopus.

Las etapas del documento son las siguientes:

1. Revisión bibliográfica de emulsiones y emulsiones multicapa, para definir sus características.
2. Revisión bibliográfica de los compuestos fertilizantes que pueden ser encapsulados y la selección del compuesto que contiene uno de los tres macronutrientes más importantes y que más se ha reportado en la literatura, en este caso es la urea.
3. Proponer un diseño experimental que permita la encapsulación de urea mediante emulsiones multicapa.

Palabras clave: emulsiones, emulsión multicapa, encapsulación, fertilizante, urea.



# Capítulo 2

## Objetivo

Evaluar el proceso de emulsificación en multicapa para la fabricación de un fertilizante de liberación lenta mediante una revisión bibliográfica en los buscadores SciFinder, Scopus y Web of science en los últimos cinco años.

## Pregunta de investigación

¿Es posible el uso de emulsiones multicapa para encapsular urea como nutriente usado en los fertilizantes de liberación lenta?

# Capítulo 3

## Introducción

Las emulsiones están presentes en muchas industrias como farmacéutica, alimentaria, petrolera, plástica, tratamiento de agua, agrónoma etc. y tienen un gran número de usos y presentaciones, ya sea su uso durante el proceso o como producto final. En éste trabajo se hablará de las emulsiones multicapa y se hará un enfoque en la encapsulación de fertilizante. Se eligió esta aplicación debido a su importancia a nivel mundial, pues la alimentación en todo el mundo depende de la producción en las hectáreas de cultivo.

La fertilización del suelo es importante ya que aumenta el rendimiento de producción de cada hectárea. Esto genera una mayor cantidad de alimentos que son esenciales para nosotros pues nos proveen de oligoelementos como el hierro (Fe), zinc (Zn) y yodo (I) que el ser humano no puede producir y su deficiencia puede causar enfermedades como la anemia [37].

Al utilizar fertilizante en exceso se generan problemas como la lixiviación de nitrógeno lo cual daña cuerpos de agua causando eutrofización, para disminuir la cantidad del nutriente que genera ese problema se pueden desarrollar fertilizantes de liberación lenta.

En este documento se pretende implementar teóricamente el uso de la tecnología de emulsificación multicapa en la fabricación de un fertilizante de liberación lenta para disminuir la cantidad de aplicaciones y así reducir los daños ambientales como la lixiviación de nitrógeno y con ello la eutrofización.

# Capítulo 4

## Metodología de revisión bibliográfica

Para este trabajo se ocuparon diferentes artículos que fueron resultado de una revisión bibliográfica. Como primer paso se seleccionaron tres diferentes buscadores científicos, después se definen las palabras clave, la parte más importante, luego se aplican filtros en relación al área temática, intervalo de tiempo y tipo de documento. Por último se extraen los documentos que contengan la información que estamos buscando.

La siguiente tabla 4.1 que se refiere a la primer revisión bibliográfica (emulsiones multicapa) nos muestra el número de documentos encontrados en los diferentes buscadores científicos utilizados, se emplearon las mismas palabras clave para cada uno de ellos y se usó el filtro *año de publicación*, en el cual se limitó al intervalo *2019-2021*. Se realizó con el objetivo de conocer la estabilidad de las emulsiones multicapa.

Tabla 4.1: Emulsiones multicapa

Buscador	Palabras clave	No de documentos sin filtro	No de documentos con filtro
Sci-Finder	(multilayer emulsions) AND	2144	190
Scopus	(stability OR strength OR durability)	227	56
Web of Science		253	69

Podemos observar una gran disminución en el número de artículos con la adición del filtro, lo que optimiza el tiempo de revisión.

A continuación se muestran las tablas 4.2 y 4.3 que corresponden a la segunda revisión bibliográfica (fertilizantes) que se hizo con el objetivo de conocer el compuesto fertilizante frecuentemente encapsulado por medio de emulsiones.

Para la última revisión (fertilizantes en emulsiones multicapa) como se muestra en la tabla 4.4 se fijó el objetivo de conocer la forma en la que se encapsula un

Tabla 4.2: Formulaciones de fertilizantes

Buscador	Palabras clave	No de documentos sin filtro	No de documentos con filtro
Sci-Finder	(fertilizer OR compost) AND	382003	90836
Scopus	(formulation OR application OR mixture)	10491	2768
Web of Science		8832	2419

Tabla 4.3: Fertilizantes encapsulados

Buscador	Palabras clave	No. de documentos filtro
Scopus		219
Web of Science	(Fertilizer OR compost) AND (emulsion OR emulsification)	165
Sci Finder		65

fertilizante con la tecnología multicapa, sin embargo sólo se encontró un artículo relacionado, los demás utilizaban otro tipo de emulsiones.

”

# Capítulo 5

## Emulsiones

### 5.1. Emulsión

Una emulsión es una mezcla heterogénea de dos fluidos inmiscibles, en donde uno de ellos se dispersa en el otro a través de la aplicación de trabajo mecánico. La formación de este sistema disperso trae como consecuencia el incremento del área de la interfase líquido-líquido. En la emulsión se puede identificar una fase continua y una fase dispersa. Esta última en forma de gotas, como se observa en la figura 5.1 [5][6].

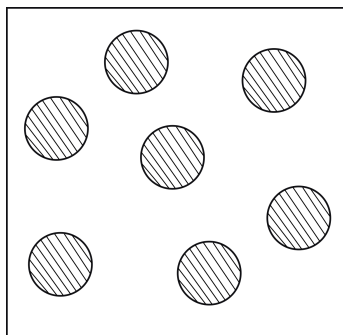


Figura 5.1: Representación de una emulsión, donde los círculos rayados representan una fase dispersa que está rodeada por la fase continua.

Cuando la fase dispersa es el aceite “O” y la fase continua es el agua “W” se le conoce como emulsión aceite en agua (O/W), como se muestra en la figura 5.2, ejemplos de éste tipo de emulsión son la mayonesa, la leche, herbicidas formulados en emulsión, entre otros. Cuando la fase dispersa es el agua se tiene una emulsión de agua en aceite (W/O) y como ejemplo de éstas emulsiones tenemos la mantequilla y emulsiones de protección solar.

El tipo de emulsión depende de la solubilidad del tensoactivo, como se muestra en la tabla 5.1, es decir, si es más soluble en agua entonces esa será la fase continua y tendremos una emulsión aceite en agua, a esto se le conoce como “la regla de Bancroft” [1].

En las emulsiones múltiples mostradas en la figura 5.3, hay una fase dispersa en otra fase dispersa, por ejemplo aceite disperso en agua que a su vez está disperso en aceite y se indica como O/W/O. Cuando una fase acuosa está dispersa en un aceite que está disperso en una fase acuosa se indica como W/O/W. Estas últimas tienen

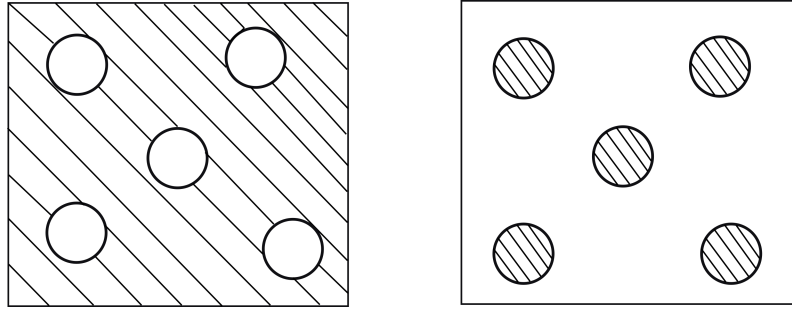


Figura 5.2: Tipos de emulsiones dependiendo de la fase continua y dispersa. Donde los círculos rayados son aceite dispersos en agua (O/W) y los círculos blancos agua dispersa en aceite (W/O).

Tabla 5.1: Tipo de emulsión

Parámetro	Situación	Tipo de emulsión
Tensoactivo	El tensoactivo es soluble en agua	Aceite en agua O/W
Tensoactivo	El tensoactivo es soluble en aceite	Agua en aceite W/O
Relación volumen	El volumen de agua es mayor que el de aceite	Aceite en agua O/W
Relación volúmen	El volumen de aceite es mayor que el del agua	Agua en aceite W/O

aplicaciones importantes en el área farmacéutica como la liberación y transporte de medicamentos hidrofílicos de una manera lenta o en el área ambiental para remover materia tóxica del agua residual. Las emulsiones comunes muchas veces son el producto mismo mientras que las dobles llevan el componente activo dentro de la fase dispersa que está dentro de otra fase dispersa [1][2][3][5].

Dentro de las características que tienen las emulsiones se encuentra la distribución de tamaño de las gotas que pueden definir la estabilidad, mientras las gotas posean un tamaño más homogéneo la emulsión será más estable. En un rango de 1000 nm a 100,000 nm de diámetro son macroemulsiones y pueden observarse en la industria de los alimentos para la preparación de aderezos, postres, etc. cuando la distribución es de 20 a 500 nm son nanoemulsiones y por último sí la distribución de tamaño va de 10 a 50 nm se le conoce como microemulsión. La principal diferencia es que la única que es termodinámicamente estable es la microemulsión mientras que la nanoemulsión y macroemulsión sólo presentan estabilidad cinética [6][7].

## 5.2. Estabilidad

La estabilidad de las emulsiones es función de diferentes parámetros como la temperatura, composición, distribución de tamaño de las gotas dispersas y la presencia de tensoactivos [5][6].

Existen fenómenos que hacen que las emulsiones sean inestables, como la flo-

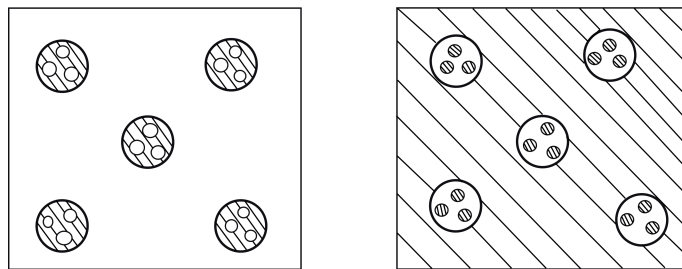


Figura 5.3: Representación de dos multiemulsiones, donde los círculos rayados con círculos blancos en el interior representan agua dispersa en aceite que a su vez están dispersos en agua (W/O/W) y los círculos blancos con círculos rayados en el interior representan aceite disperso en agua que a su vez están dispersos en aceite (O/W/O).

culación en la que las gotas que se agregan conservan sus propiedades físicas, está la floculación débil que es reversible y la floculación fuerte que es irreversible o la coalescencia en la cual las gotas se fusionan y se agregan, este último proceso es irreversible [8].

La floculación es indeseada debido a que cuando las gotas forman flóculos que no interactúan entre sí la emulsión tiende a cremarse por el efecto de gravedad a la que los flóculos están sujetos. Por otro lado la coalescencia hace inestable a una emulsión cuando las gotas dispersas chocan rompiendo la membrana interfacial y formando una segunda fase no dispersa, esta ruptura puede ser evitada por los tensoactivos [8].

### 5.3. Tensoactivo

Los tensoactivos son importantes en los mecanismos de emulsificación por su capacidad de adsorción en la interfase y modificar significativamente la energía de superficie, disminuyendo la tensión superficial. Los tensoactivos son anfífilos, una parte de su estructura es hidrofílica o lipofóbica (representada con una porción polar) y otra hidrofóbica o lipofílica (representada como una cadena larga de grupos CH<sub>2</sub>), como se muestra en la figura 5.4. Existen diferentes tipos de tensoactivos, a continuación se darán a conocer algunos por su comportamiento en disolución [8].

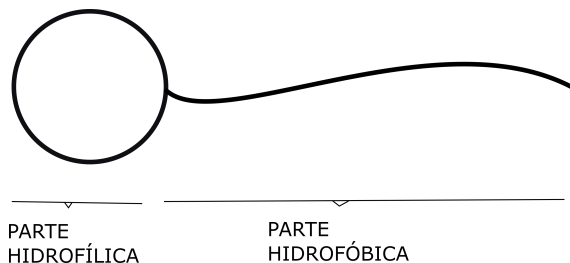


Figura 5.4: Representación de un anfililo con su parte hidrofílica e hidrofóbica.

**Aniónicos:** Originan iones con carga negativa cuando están en disolución acuosa debido a que tienen grupos funcionales solubles como sulfatos y sulfonatos de sodio, lo que da como resultado la actividad superficial. A este tipo pertenecen algunos detergentes sintéticos (alquil benceno y jabones), agentes espumantes (lauril sulfato), humectantes (sulfosuccinato), dispersantes (lignosulfonatos), etc. Este tipo de



tensoactivos son utilizados en la producción de detergente en polvo y jabón líquido [6].

No iónicos: A diferencia de los anteriores éstos trabajan con grupos funcionales hidrófilos como el alcohol, éter, amina, etc. que son solubles en agua, contienen también un grupo hidrofóbico ya sea un radical alquilo o un ácido graso. Son compatibles con todos los tensoactivos, generan poca espuma y generalmente son productos líquidos o pastosos [6].

Catiónicos: Originan iones con carga positiva a los que se les atribuye la actividad superficial y un contraión usualmente del tipo halogenuro. Son utilizados a un pH de 7 para emulsificar y poseen propiedades suavizantes, desinfectantes y facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa lo que los hace buenos agentes antiestáticos [6].

Anfotéricos: Son tensoactivos que depende de las condiciones del sistema tienen un comportamiento catiónico o uno aniónico, generalmente el pH determina su carácter, por ejemplo si la disolución tiene un pH ácido el tensoactivo será catiónico y si es básico será aniónico, pero algunos son insensibles al pH, la única forma de que presenten ambas cargas es en su punto isoeléctrico. Algunos ejemplos son los aminoácidos y fosfolípidos, se utilizan en la producción de shampoo [6].

Poliméricos: Se originan a partir de polimerizar moléculas hidrofílicas o lipofílicas, se utilizan como agentes humectantes y detergentes. También hay tensoactivos poliméricos con carga que son llamados polielectrolitos, generalmente son usados en la fabricación de emulsiones multicapa algunos ejemplos son el quitosano, alginato de sodio, algunas proteínas, polisacáridos y fosfolípidos [6][9].

Otros: existen otros tipos de tensoactivos como los siliconados que son tensoactivos con grupos órgano-silicona, aumentan el comportamiento hidrofóbico y son utilizados en farmacia como agentes antifatulentos. Por último están los tensoactivos fluorados que se forman al sustituir átomos de hidrógeno por átomos de flúor en la cadena hidrocarbonada, tienen la característica de aumentar el carácter hidrofóbico y disminuir la reactividad química, son utilizados en las espumas de extintores de incendio [6].

## 5.4. Micelas

La formación de micelas se debe a que al aumentar la concentración de tensoactivo en una disolución éstos se adsorben en la superficie o en la interfase y comienzan a saturarla, cuando ya no hay espacio para que más tensoactivo se adsorba se denomina concentración micelar crítica “CMC”. Si la concentración de tensoactivo es mayor que la CMC se formarán las micelas como se observa en la figura 5.5, su forma va a depender de las características del anfifilo y sus interacciones [6][8].

En el caso de las emulsiones multicapa el proceso es igual al inicio, la primera capa es formada de la manera antes descrita, a esta emulsión se le llama “emulsión primaria” y es fabricada con el uso de polielectrolitos que son tensoactivos con carga. En ese punto las gotas tienen cargada la superficie por lo que es posible agregar

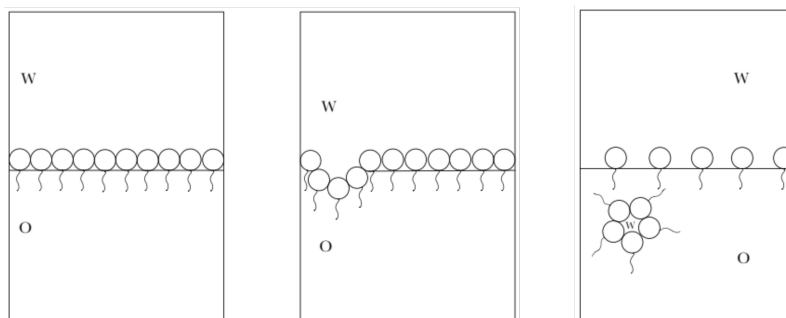


Figura 5.5: Formación de micela al superar la concentración micelar crítica.

polielectrolito con carga opuesta, cuando la segunda capa está completa la nueva emulsión se llama “emulsión secundaria”. Dependiendo del número de capas que contengan las emulsiones es el nombre que se le asigna (emulsión primaria, emulsión secundaria, emulsión terciaria... etc.).

## 5.5. Emulsiones multicapa

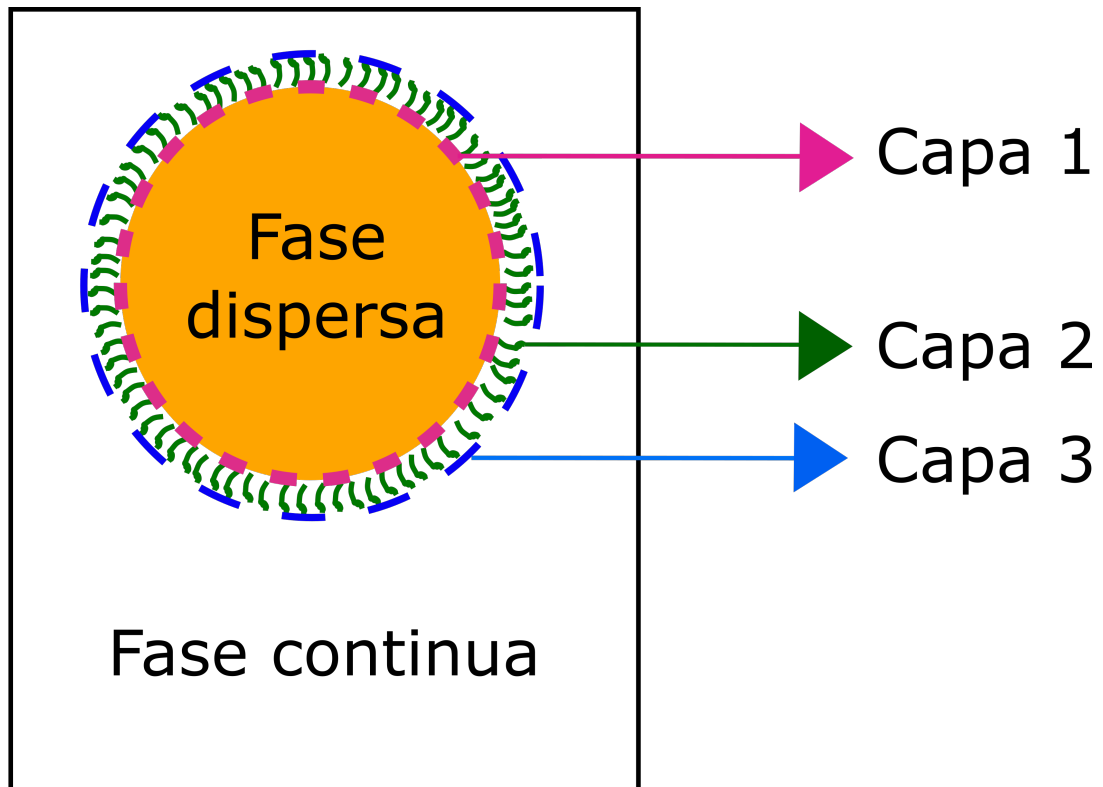
En las emulsiones multicapa las gotas de aceite están rodeadas por más de una capa de polielectrolito, que funciona como tensoactivo (figura 5.6). Las capas de polielectrolito evitan la segregación debido a la repulsión electrostática entre las capas. La distribución del tamaño de partícula y la concentración de las gotas del núcleo en emulsiones multicapa se pueden controlar, al aumentar capas podemos disminuir o aumentar el tamaño de los agregados, y la concentración del núcleo se prepara antes de que se encapsule, así como las características de la cáscara de polielectrolito alrededor de las gotas. Este tipo de emulsiones es ampliamente usado en la industria alimentaria y farmacéutica ya que funcionan como sistemas de liberación y protegen a los lípidos de la oxidación. Una de las ventajas que tienen es la posibilidad de diseñar con precisión las propiedades de las capas que recubren las gotas lo cual deja un gran margen para mejorar la estabilidad y el rendimiento funcional [4].

Los tensoactivos más comunes son las proteínas, polisacáridos, fosfolípidos y tensoactivos que tienen moléculas pequeñas, es decir que el monómero del polielectrolito no sea largo. No existe un tensoactivo universal que se pueda usar en todos los casos debido a que su eficacia varía con distintas condiciones ambientales como el pH, salinidad, fuerza iónica, calentamiento y congelación, también influyen el costo, disponibilidad, facilidad de uso y compatibilidad con otros ingredientes [9].

La adición de polisacáridos a una emulsión O/W puede aumentar su estabilidad cuando se forman múltiples capas protectoras, pero también pueden generar inestabilidad promoviendo el agotamiento o la floculación por formación de puentes entre las gotas, por lo cual se deben establecer las condiciones óptimas de forma experimental para cada sistema [10].

## 5.6. Métodos de emulsificación multicapa

Existen tres procesos para obtener una emulsión multicapa los cuales se basan en técnica LBL que significa “Layer By Layer”, consiste en una serie de pasos repre-



- Tensoactivo catiónico (+)
- ◁ Tensoactivo aniónico (-)
- Tensoactivo catiónico (+)

Figura 5.6: Partes de una emulsión multicapa.

sentados en la figura 5.7, el primero tiene por objetivo la formación de una emulsión primaria (una capa de polielectrolito) posteriormente una secundaria (dos capas de polielectrolito) hasta llegar a la emulsión deseada. Describiendo el proceso rápidamente, durante la homogeneización se emplea un tensoactivo iónico que se adsorbe de manera rápida en las gotas de aceite formadas obteniendo así la primera capa, luego se utiliza un polielectrolito con carga opuesta que se adsorbe a la superficie de las gotas formando así la segunda capa, a partir de este punto, se puede repetir el procedimiento para agregar más capas a las gotas cambiando el polielectrolito de modo que la carga de la superficie de las gotas sea contraria a la del polielectrolito siguiente. Estas capas darán una mayor resistencia y estabilidad a las emulsiones contra las condiciones ambientales comparado con las emulsiones convencionales debido a que las gotas tienen una superficie con mayor grosor [9].

Algunos usos de este método son la formación de películas multicapa en soportes planos de vidrio, oro, grafito, sobre partículas inorgánicas como látex y poliestireno, también sobre partículas orgánicas como proteínas, células sanguíneas y ADN, incluyendo la encapsulación de enzimas y producción de nanopartículas huecas, ver figura 5.8 [9].

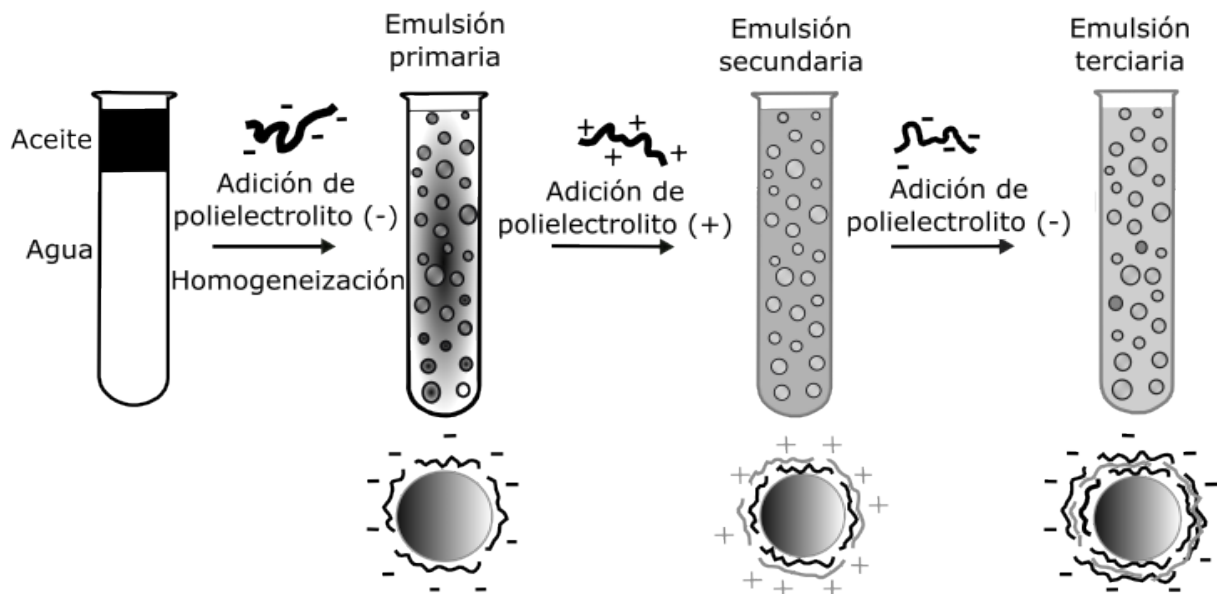


Figura 5.7: Representación de técnica "LBL" para la preparación de una emulsión multicapa. McClements y Guzey (2006).

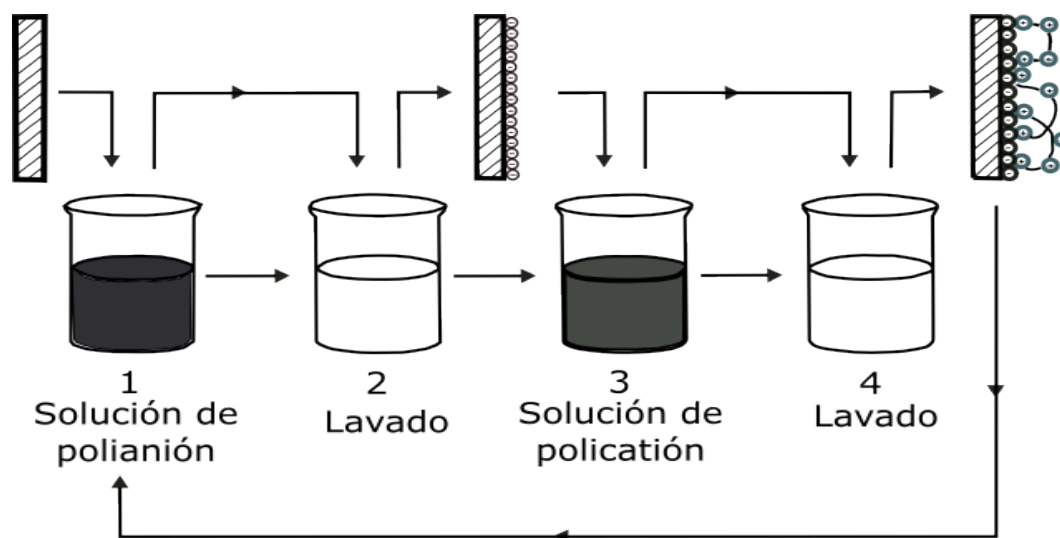


Figura 5.8: Representación del proceso de formación de una película multicapa en un soporte plano. McClements y Guzey (2006).

El principal problema de la técnica LBL es que las gotas tienden a agregarse durante el proceso de preparación. Se puede decir que el método que pierde menos gotas por agregación es el de filtración. Pero aún así se debe cuidar que haya la cantidad suficiente de polielectrolito para cubrir la superficie de las gotas y que éste se adsorba rápido en las partículas formadas antes de que colisionen además que no haya demasiado polielectrolito para evitar la floculación por agotamiento y que las fuerzas repulsivas entre las gotas sean lo suficientemente fuertes para no agregarse. A continuación se describen los tres métodos [9].

### 5.6.1. Método de saturación

El método de saturación consiste en formar una emulsión primaria mediante la técnica LBL y la adición de la cantidad óptima de polielectrolito para saturar la superficie de las gotas formadas en la emulsión primaria. Si la concentración de polielectrolito es suficiente para lograr una saturación completa, entonces, la superficie tendrá la carga del polielectrolito. Por otro lado si la concentración del polielectrolito es mayor a la que se necesita podría ocurrir la floculación por agotamiento, que se refiere a la acumulación de carga del polielectrolito en la fase continua que se genera una fuerza osmótica atractiva mayor a la fuerza de repulsión entre las gotas, lo que las obliga a juntarse y formar flóculos. Además el polielectrolito libre podría interferir en la formación de una nueva capa pues la carga es atractiva para el polielectrolito de la siguiente capa. Si la concentración de polielectrolito es menor de lo que se requiere se puede dar la floculación de puente, ésto significa que un mismo polielectrolito se adsorbe en dos gotas uniéndolas como se ve en la figura 5.9, el inconveniente de este método es que la concentración de saturación debe ser determinada empíricamente mediante experimentación previa midiendo por ejemplo el potencial Z. [9].

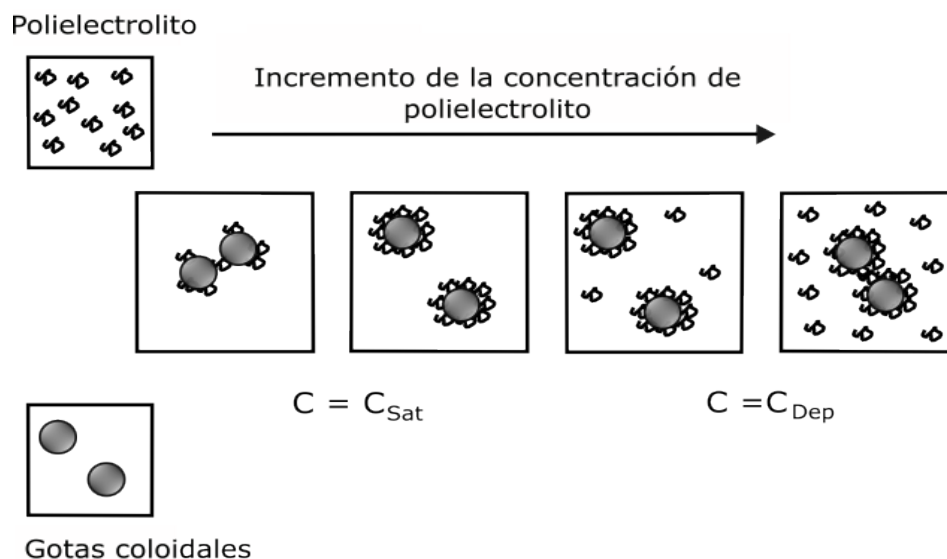


Figura 5.9: Representación de la saturación de la superficie de las gotas al aumentar la concentración de polielectrolito. McClements y Guzey (2006).

### 5.6.2. Método de centrifugación

En el segundo método se agrega el polielectrolito en exceso a la emulsión primaria (o el número de emulsión después de la primera capa) y mediante centrifugación se retira lo que no fue adsorbido, puede aplicarse las veces que sea necesario antes de agregar la siguiente capa, el polielectrolito es recuperado en una solución buffer, la desventaja de usarlo es que algunas gotas se agregan ya que el movimiento de la centrifugación hace que las gotas se acerquen unas con otras [9].

### 5.6.3. Método de filtración

Por último tenemos la filtración en donde se agrega a la emulsión primaria una solución que contiene más polielectrolito del que se requiere para saturar la superficie de las gotas y el sobrante se elimina de la solución coloidal mediante una membrana que solo permite el paso de polielectrolito sin dejar pasar las gotas es decir la fase dispersa, básicamente la emulsión se somete a cierta presión que lo obliga a la fase continua a moverse a través del filtro y al mismo tiempo se suministra un buffer para mantener el volumen constante esto para que las gotas no se vean obligadas a estar juntas [9].

## 5.7. Parámetros que definen estabilidad en emulsiones multicapa

### 5.7.1. Efecto del pH

Dentro de las condiciones que modifican estas emulsiones se encuentra el pH que es importante tanto en el proceso de emulsificación como después de ello debido a que determina la ionización de los grupos que se encuentran en la superficie de las gotas por lo tanto la densidad de carga final, también puede controlar el grado de adsorción de polielectrolito y las características eléctricas. Controlar el pH puede significar el control de la liberación de proteínas y carbohidratos ya que pueden quedar atrapados en sistemas multicapa a un pH alto y liberarse a pH bajo. Este parámetro se debe seleccionar tomando en cuenta que las cargas de las partículas coloidales y del polielectrolito sean opuestas y suficientemente altas en caso de usar LBL [9].

El pH puede generar cambios en las interacciones tanto del polielectrolito con la superficie como entre polielectrolitos adsorbidos, esto conlleva a un cambio en el empaque, integridad de la interfase (que esté uniforme y saturada) y el grosor, éste último puede resultar en un aumento o disminución de estabilidad debido a que produce variaciones en la magnitud y el rango de la repulsión estérica y las fuerzas atractivas de van der Waals entre las gotas [9].

### 5.7.2. Salinidad

Además de los parámetros antes mencionados, la salinidad juega un papel importante en la estabilidad de las emulsiones multicapa porque determina la fuerza iónica y ésta a su vez modifica la estructura, espesor y composición de la interfase. El aumento en la salinidad produce una disminución en el intervalo y la magnitud de las interacciones electrostáticas existentes entre el polielectrolito y la superficie, esto se debe a la acumulación de contra-iones alrededor de las gotas y se conoce como apantallamiento electrostático. Éste fenómeno incrementa al aumentar la concentración de sales que contienen iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  o la valencia de los contra-iones y puede ser predicho teóricamente por la longitud de apantallamiento de Debye [9].

Cuando el polielectrolito se adsorbe en las gotas generan repulsión entre sí haciendo que el polielectrolito esté casi completamente adherido pero con los contra-iones que produce la presencia de sal la repulsión entre gotas es menor, así entonces el

polielectrolito adsorbido tienen un reordenamiento en la superficie dejando espacio para más moléculas, por esa razón a mayor concentración de sal se necesita más polielectrolito para saturar la superficie [9].

### 5.7.3. Tipo de tensoactivo

El tipo de tensoactivo y su concentración modifican las propiedades de la interfase de las emulsiones multicapa, propiedades como el grosor, la densidad de empaquetamiento, la carga, la estabilidad y el rendimiento. La selección de un tensoactivo depende no sólo de sus propiedades sino también de las regulaciones o normatividad, el costo y la estabilidad que dará a la emulsión [10].

Las cargas de los polielectrolitos provienen de grupos funcionales en el caso de los aniónicos se encuentran los grupos sulfato, fosfato y carbonato, mientras que en el caso de los catiónicos son los grupos amino o imina los que dan la carga positiva a las partículas. Existe un fenómeno en que un polielectrolito aniónico puede adsorberse sobre una superficie con una misma carga neta, ésto se genera cuando hay parches positivos en dicha superficie [9].

### 5.7.4. Número de capas

Uno de los parámetros que podemos controlar es el número de capas, lo cual es útil para aumentar el grosor de la capa en la interfase y por tanto aumenta también la densidad efectiva de las gotas de aceite recubiertas, mejorando así su estabilidad en la formación de cremas. Por otro lado, las capas interfaciales gruesas y altamente cargadas pueden servir para disminuir las interacciones coloidales atractivas y repulsivas entre las gotas, mejorando así su estabilidad a la floculación y coalescencia debido a la repulsión electrostática. Por último, mecánicamente se pueden diseñar recubrimientos interfaciales fuertes para ralentizar de maduración por el efecto Ostwald en las emulsiones debido a que este fenómeno consiste en la disolución de pequeñas partículas de solución para después depositarse en superficies más grandes [4].

Existen estudios que comprueban que las emulsiones multicapa aumentan la estabilidad física en pruebas de digestión gástrica, lo que es útil para el área de desarrollo de alimentos y mejora la resistencia a pHs alcalinos [12].

### 5.7.5. Temperatura

La mayoría de emulsiones que se utilizan para las distintas áreas industriales son sometidas a algún tipo de procedimiento térmico, ya sea durante su producción, almacenamiento o utilización. Por lo que es importante que sean capaces de soportar cambios de temperatura sin segregar en dos fases debido a la floculación o coalescencia de las gotas.

La resistencia al aumento de temperatura puede deberse a los cambios de solubilidad o estabilidad térmica del tensoactivo usado. Por ejemplo, algunos tensoactivos presentan una temperatura de inversión de fase que consiste en que la fase dispersa se convierte en la continua y la continua en la dispersa. Si se sobrepasa dicha temperatura ocurre la coalescencia de gotas debido a que se pierde la estabilidad y los agregados se deshacen, mientras que existen proteínas globulares que tienen un

temperatura de desnaturalización térmica en la que se produce la floculación. Las emulsiones multicapa que contienen gotas recubiertas por un tensoactivo aniónico y un polielectrolito catiónico son estables al proceso térmico de 30 a 90 °C, por ejemplo SDS-quitosano, lecitina-quitosano o SDS-gelatina. Cuando se realizaron experimentos a las combinaciones antes mencionadas se observó una mayor estabilidad para las emulsiones secundarias, es decir, con dos capas, comparadas con las primarias [9].

También se ha demostrado que las emulsiones multicapa que contienen gotas recubiertas por proteína-polisacárido tienen una mejor estabilidad al procesamiento térmico que las estabilizadas sólo con proteínas debido a que las proteínas son las más susceptibles a cambios en su funcionalidad de acuerdo a las condiciones del medio o procesamiento, por su compleja estructura molecular [9] [44].



# Capítulo 6

## Fertilizantes

Para enfocar el uso de las emulsiones multicapa en la agronomía es necesario saber cómo funcionan los fertilizantes, qué son, cuáles son y los problemas que deben resolverse. Todo esto para tener una idea más clara de la aplicación de la tecnología.

Definimos a un fertilizante como cualquier material natural o industrializado, que contenga al menos cinco por ciento de uno o más de los tres nutrientes primarios (N,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ), es importante mencionar que el rendimiento de un cultivo no será mejor si se añade en exceso algún nutriente, dependerá del nutriente limitante [11].

### 6.1. Función del fertilizante

Los fertilizantes son sustancias que contienen nutrientes para las plantas con el objetivo de obtener una mayor producción por cada hectárea de tierra cultivada. El uso de los mismos aumenta la producción de alimento, mejora su calidad y aumenta los ingresos de los agricultores.

Las plantas necesitan nutrientes para crecer y los obtienen de dos fuentes. La primera es el aire del cual obtienen carbono en forma de dióxido de carbono, la segunda es el suelo donde deben estar presentes los macronutrientes y los micronutrientes. Las plantas obtienen los nutrientes del suelo como podemos ver en la figura 6.1, para realizar la fotosíntesis a través de la evaporación del agua, es importante que haya un buen suministro de los mismos ya que si uno de ellos no está presente, el proceso se retrasa o si está pero es insuficiente, la planta lo demostrará (cómo un humano que no es alimentado correctamente). El crecimiento de la planta entonces está limitado por el o los nutrientes de los que el suelo tenga carencia [11].

#### 6.1.1. Nutrientes

Los macronutrientes son aquellos que las plantas necesitan en grandes cantidades y se dividen en dos tipos, los primarios y los secundarios. Cada macronutriente tiene un beneficio para la planta, y muchas veces el suelo carece de alguno o algunos de éstos por lo que es necesario administrarlos mediante fertilizantes [11].

En la figura 6.2 podemos observar la composición promedio de una planta, vemos que el nitrógeno y el potasio juegan un papel importante después del oxígeno, carbono e hidrógeno.

- Macronutrientes primarios:

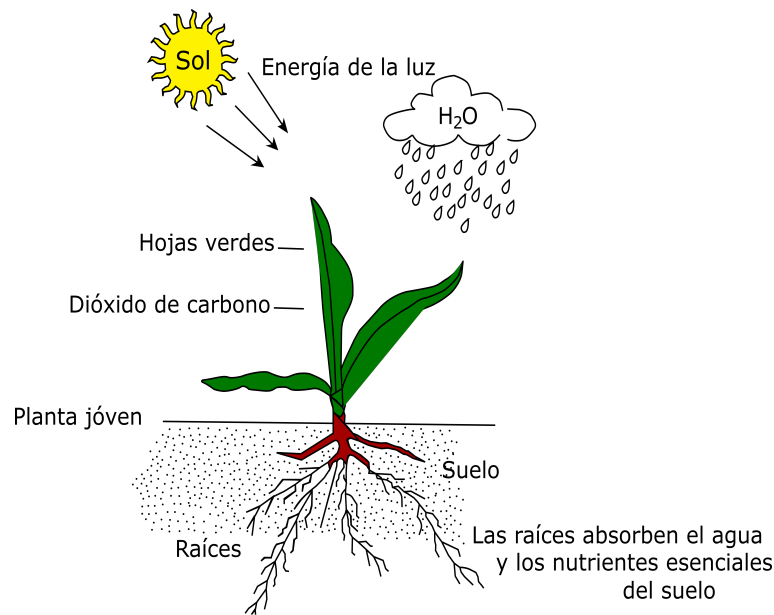


Figura 6.1: Representación de la absorción de nutrientes que hace una planta. IFA y FAO (1992).

- Nitrógeno: se encarga de formar aminoácidos y proteínas al juntarse con otros componentes en la planta y es absorbido como nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) o amonio ( $\text{NH}_4^+$ ).
- Fósforo: se encarga de la transferencia de energía, ayuda a la fotosíntesis, diferenciación de células, desarrollo de tejido y usualmente es deficiente en los suelos por lo que su fijación limita su disponibilidad.
- Potasio: aumenta la tolerancia a las sequías, activa enzimas para regular la vida de la planta y disminuye el riesgo de enfermedades en plantas.
- Macronutrientes secundarios:
  - Magnesio: es el constituyente central de la clorofila, aceptor de energía y proporciona la pigmentación verde.
  - Azufre: es constituyente de las proteínas y ayuda a la formación de clorofila.
  - Calcio: ayuda al crecimiento de raíces, reduce la acidez del suelo (muchas veces se aplica en el encalado), es deficiente en suelos tropicales.

Por otro lado los micronutrientes son aquellos que las plantas necesitan en cantidades menores y que si están en exceso podría ser contraproducente. Se pueden ver como vitaminas y son el hierro, manganeso, zinc, cobre, molibdeno, cloro y boro. Los fertilizantes pueden ser preparados de forma que contengan estos nutrientes conjuntamente con los porcentajes adecuados de macronutrientes para suelos y cultivos de los que sean conocidas sus características (deficiencias existentes)[11].

### Composición elemental promedio de las plantas

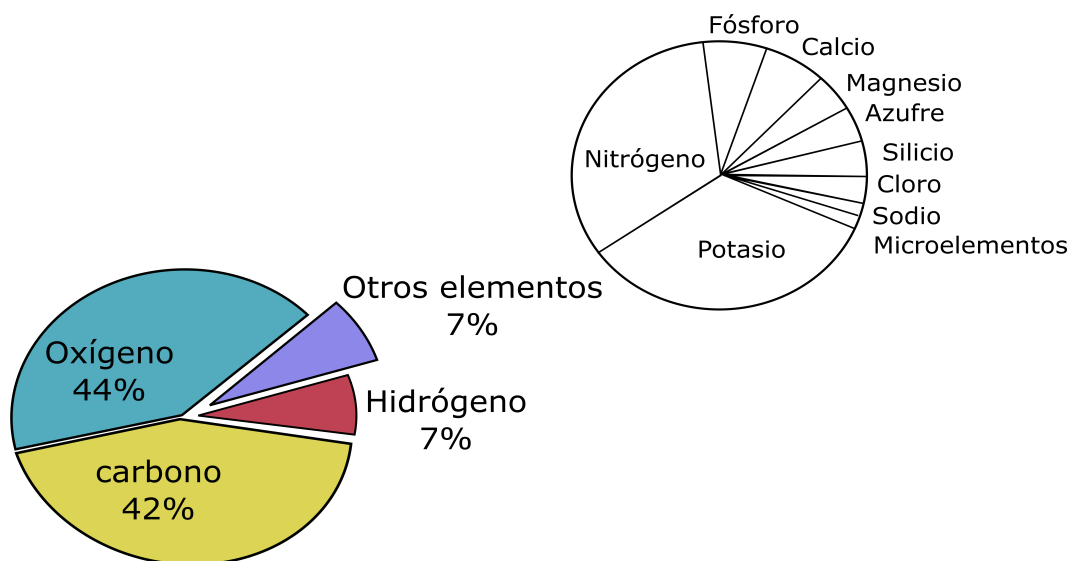


Figura 6.2: Gráfico de porcentajes de elementos que componen a una planta. IFA y FAO (1992).

#### 6.1.2. Suelo

El suelo es la capa superficial de la tierra, es un recurso natural heterogéneo que sustenta la vida en la tierra, ha cambiado con el paso del tiempo debido a causas naturales y antrópicas. Está destinado a producir alimentos para la creciente población del mundo. Está compuesto de partículas minerales de distintos tamaños que proceden de la alteración del material parental y de materia orgánica (como residuos de plantas y animales) también dependiendo del tipo de suelo, cantidades distintas de agua y aire [11][37].

En el suelo se encuentran nutrientes y agua, que en conjunto con la radiación solar y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) son utilizados por las plantas para el proceso de fotosíntesis y para producir alimentos para la humanidad y animales. Los suelos almacenan el agua que reciben de los riegos y las lluvias, para posteriormente dosificarla y así mantener el crecimiento y la reproducción de las plantas [37].

La calidad de los alimentos está influenciada por la fertilidad del suelo, ya que los nutrientes que se encuentran en él son llevados a las hojas de las plantas mediante una gran cantidad de agua que se evapora y los arrastra. En la mayoría de las áreas de África y Asia los suelos fértiles, sólo soportan bajos rendimientos de cultivos porque requieren fertilizantes adicionales [11][37].

Los siguientes factores determinan la fertilidad del suelo son:

- Materia orgánica: que incluye la biomasa microbiana.
- Textura: la cual mide las proporciones relativas de arena, limo y arcilla que contiene. Dependiendo de eso se pueden clasificar en arenas, francos arenosos, francos, francos arcillosos, arcillas, etc. y también podemos caracterizarlos en ligeros o pesados, mientras más arcilla contenga más pesado [11].
- Estructura: hace referencia a la agregación de las partículas finas del suelo en unidades más grandes. Un suelo con un volumen de 50 por ciento de mate-

rial sólido, 25 por ciento de aire y 25 por ciento de agua se considera bien estructurado [11].

- Profundidad: que es el volumen de suelo accesible al sistema radicular [11].
- Contenido de nutrientes: los nutrientes que existen en el suelo sin agregarlos.
- Capacidad de almacenamiento: se refiere a la capacidad de adsorción de agua y iones en la superficie de partículas de materia orgánica o de arcilla [11].
- Ausencia de elementos tóxicos: elementos como el aluminio libre.

La textura y la estructura determinan qué tan posible es para el suelo retener el agua y los nutrientes, por ejemplo para los suelos arenosos es más difícil evitar la lixiviación de nitrógeno y potasio ya que los tamaños de partícula de la grava y la arena son mayores que los del limo y la arcilla.

Los nutrientes, en especial el nitrógeno que está adsorbido en las partículas que conforman al suelo será liberado para posteriormente ser absorbido por las raíces de los cultivos, así el nitrógeno se moverá por difusión de los sitios con mayor concentración hacia los de menor concentración, en este caso las raíces debido a que se está constantemente absorbiendo [11].

Sin embargo la deforestación, erosión del suelo, pastoreo incontrolado y la eliminación de desechos son las principales razones de la degradación del suelo. Todo lo mencionado anteriormente disminuye la fertilidad del mismo, lo que provoca un mal rendimiento en los cultivos [37].

### 6.1.3. Tipos de fertilizantes

Los fertilizantes se pueden caracterizar por medio del número de nutrientes que poseen. Los simples son aquellos que contienen sólo un nutriente primario, los multinutrientes contienen dos o tres nutrientes primarios, dentro de estos se encuentran los binarios o los ternarios, en el cuadro 6.1 se presentan algunos ejemplos de fertilizantes importantes [11].

- Ejemplos de fertilizantes simples:
  - Urea: es la mayor fuente de nitrógeno debido a su alta concentración, contiene alrededor del 46 por ciento de nitrógeno y su precio por unidad es normalmente atractivo. Su aplicación requiere buenas prácticas agrícolas para disminuir o evitar pérdidas por evaporación de amoníaco en el aire. Debería ser aplicada sólo cuando sea posible incorporar inmediatamente en el suelo después de esparcida o cuando la lluvia se espera pocas horas después de la aplicación debido a que en condiciones tropicales o subtropicales la transformación del amido-N en amoníaco se lleva a cabo relativamente rápido y se perdería una parte por evaporación del mismo [11].
  - Sulfato amónico: contiene el 21 por ciento de nitrógeno (en forma de amoníaco) no es tan concentrado como la urea, también contiene 23 por ciento de azufre, su uso es preferente en cultivos irrigados [11].

- Nitrato amónico cálcico: contiene por encima del 27 por ciento de nitrógeno (como amoníaco y nitrato en igual cantidad), su uso es preferible en regiones semiáridas de los subtrópicos [11].

Sabemos que los macronutrientes son indispensables para el crecimiento y el buen rendimiento de los cultivos, pero los nutrientes secundarios y micronutrientes también tienen importancia. En el cuadro 6.2 podemos observar algunos fertilizantes que contienen micronutrientes.

Con respecto a los fertilizantes multinutrientes, tienen la ventaja de proveer al cultivo una fertilización equilibrada ya que cuenta con más de un nutriente. En el cuadro 6.3 se presentan los porcentajes de cada nutriente que tienen algunos tipos de estos fertilizantes. Existen tres tipos de fertilizantes multinutrientes de acuerdo a su fabricación y composición que se mencionan a continuación.

- Fertilizantes multinutrientes:
  - Complejos: son aquellos que en su proceso de fabricación existe una reacción química entre los componentes que contienen los nutrientes primarios [11].
  - Compuestos: son aquellos en los que los gránulos contienen los nutrientes en diferentes proporciones [11].
  - Mixtos o mezclados: son mezclas mecánicas de fertilizantes simples, es decir, se juntan dos o más fertilizantes que contienen un solo nutriente, por lo que pudiera no ser homogéneo [11].

La siguiente tabla muestra algunos ejemplos de multinutrientes de acuerdo con la Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes “IFA” y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura “FAO” (por su nombre en inglés Food and Agriculture Organization).

## 6.2. Problemas con los fertilizantes

La población aumenta con el tiempo y con ella la demanda de alimento incrementando la cantidad de fertilizante usado para mejorar el rendimiento de las cosechas. En los últimos años el suelo se ha degradado y erosionado, lo que afecta directamente en la cantidad de alimento producido. Uno de los problemas que se presenta es el poco aprovechamiento de los fertilizantes que a su vez implica no solo pérdidas económicas sino también fenómenos contra el medio ambiente como la eutrofización del agua, estrés salino y deterioro de la estructura del suelo [13]. La degradación del suelo se debe a la presión que ejercen varios sectores de la sociedad, incluida la urbanización e industrialización [37].

El uso de una alta cantidad de fertilizantes químicos (en especial fósforo) y la reducción del uso de orgánicos (como el estiércol) conducen a la eutrofización en los cuerpos de agua circundantes. También el exceso de la cantidad del catión nitrógeno que se aplica, provoca la disminución de la capacidad de fijar el carbono al suelo [37].

Tabla 6.1: Ejemplos de fertilizantes importantes. Fuente: IFA (Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes) y FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) (1992).

Nombres comunes (fórmulas)	Grado o análisis en porcentaje				
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	M	S
<b>Fertilizantes nitrogenados</b>					
Sulfato amónico (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21	0	0	-	23
Nitrato amónico NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	33-34.5	0	0	-	-
Nitrato amónico-cálcico NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +CaCO <sub>3</sub>	20.5-26	0	0	-	-
Urea CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	45-46	0	0	-	-
Nitrosulfato amónico (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26	0	0	-	15
<b>Fertilizantes Fosfatados</b>					
Superfosfato simple Ca(H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> +CaO <sub>4</sub>	0	16-20	0	-	12
Superfosfato triple o concentrado Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	46	0	-	-
Fosfato de roca molido (fosfato mineral)	0	20-40	0	-	-
<b>Fertilizantes potásicos</b>					
Muriato o cloruro de potasio KCl	0	0	60	-	-
Sulfato potásico K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	50	-	18
Sulfato potásico-magnésico K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -2MgSO <sub>4</sub>	0	0	26-30	5-7	16-22
<b>Fertilizantes de Magnesio</b>					
Kieserita MgSO <sub>4</sub> -7H <sub>2</sub> O	-	-	-	16	22
Kieserita Calcinada MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	-	-	-	20	27
<b>Fertilizantes azufrados</b>					
Yeso CaSO <sub>4</sub> -2H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	16-18

Tabla 6.2: Ejemplos de fertilizantes con micronutrientes. Fuente: IFA (Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes) y FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) (1992).

Portador de micronutrientes	Fórmula	Micronutrientes
Sulfato ferroso	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Hierro (Fe)
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cobre (Cu)
Sulfato de zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zinc (Zn)
Sulfato de magnesio	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Manganeso (Mn)
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Boro (B)
Molibdato de sodio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Molibdeno (Mo)

Tabla 6.3: Ejemplos de fertilizantes multinutrientes Fuente: IFA (Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes) y FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) (1992).

Tipo de fertilizante	%N	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%K <sub>2</sub> O
Fertilizantes NPK	5-26	5-35	5-26
Fosfatos amónicos DAP	16-18	42-48	-
Fosfatos amónicos MAP	11	52	-
Ntrofosfatos NP	20-26	6-34	-
Fertilizantes PK	-	6-30	6-30

La liberación de carbono y la lixiviación de nitrógeno contribuyen al efecto invernadero y amenazan la seguridad de las aguas subterráneas y superficiales. Además el uso desequilibrado de fertilizantes con fósforo y nitrógeno modifican las cualidades del suelo haciendo que disminuya el rendimiento de los cultivos [37].

La necesidad de un fertilizante de liberación controlada crece con el tiempo. Las emulsiones multicapa pueden ser una buena opción debido a su resistencia a los cambios ambientales, ya que la mayoría de fertilizantes nitrogenados pierden entre el 40-60 por ciento de este macronutriente primario por lixiviación, evaporación y escorrentía [13].

### 6.3. Fertilizantes de liberación controlada

Una alternativa para evitar los daños al medio ambiente, la pérdida de fertilizante y consecuentemente pérdidas económicas, es el uso de fertilizantes de liberación controlada (SRF slow release fertilizer), CRF (controlled release fertilizer), además se reduce la cantidad de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3$  que se libera en la atmósfera circundante debido a que el nitrógeno es liberado lentamente [39]. Los fertilizantes de liberación controlada o lenta son aquellos que retienen el nutriente (usualmente es nitrógeno) por más tiempo, es decir, después de la aplicación demora significativamente más su disponibilidad para la absorción de la planta que un fertilizante convencional [11].

Comúnmente para lograr este efecto se cubre el fertilizante (nitrógeno o NPK) con azufre o con un material polimérico (semi permeable). La liberación de nitrógeno de los SRF y CRF depende de la temperatura y humedad del suelo [11].

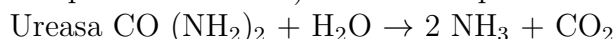
La ventaja de los fertilizantes de liberación controlada es que se necesitan menos aplicaciones, por ejemplo para el periodo de crecimiento solo se necesita una, por lo que reduce la toxicidad que pudiera causar a la siembra y la cantidad de fertilizante invertida es menor mejorando así la eficiencia del nitrógeno contenido en el mismo.

### 6.4. Encapsulación de fertilizantes

De la revisión bibliográfica se sabe que los principales elementos que están presentes en los fertilizantes son el nitrógeno, fósforo y el potasio. De estos tres elementos el más usado es el nitrógeno en forma de urea. Los cuadros 6.4, 6.5 y 6.6 muestran el fertilizante usado, su forma de uso y la función en la planta.

La razón por la que la urea es el compuesto más encapsulado es porque contiene el 46 por ciento de nitrógeno, de ese porcentaje las raíces solo absorben de entre el 30 y 35 por ciento, el restante como se ha mencionado anteriormente se pierde mediante la lixiviación y la desnitrificación [39].

La urea contiene el nitrógeno como amido-N y la enzima ureasa (que se encuentra en la superficie del suelo) lo hidroliza para transformarlo en amoníaco,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ :



Este proceso de transformación del amido-N a amoníaco en condiciones tropicales y subtropicales es completado en pocas horas, mientras que a temperaturas relativamente bajas lleva de uno a tres días. Cuando la urea no es incorporada en el suelo y es dejada en la superficie, ocurren pérdidas por evaporación de amoníaco, particularmente en suelos alcalinos (con pH alto).



Tabla 6.4: Compuestos usados como fertilizantes.

No.	COMPUESTO ENCAPSULADO	FORMA DE USO	FUNCIÓN	REFERENCIA
1	Fertilizante fosfado	Gránulos	Aumento de altura de la planta de amaranto rojo y lechuga de agua.	[14]
2	75 % Composta de bagazo de caña de azúcar 25 % Urea	Gránulos	Aumento de altura de planta.	[15]
3	Esmectita (montmorillonita-beidellita), glauconita, y urea (N)	Polvo	Crecimiento de planta.	[16]
4	Lodos fecales higienizados con aserrín + sulfato de amonio + muriato de potasa y triple fosfato.	Mezcla sólida	Aumenta el rendimiento en cultivos de lechuga.	[17]
5	Sedimentos orgánicos de estanques de peces, paja de trigo y hierba recién cortada	Mezcla sólida	Aumentan la longitud de las raíces de Cardamine L., aumenta la altura y el número de hojas.	[18]
6	Compost 106,5g: Urea 2,96 g: TSP 3,15 g: MOP 1,86 g por planta	Mezcla sólida	El limoncillo (citratos de Cymbopogon) obtiene un mayor rendimiento de forraje, rendimiento de materia seca y rendimiento de aceite.	[19]
7	PGPR mixta modificada con trehalosa y 50 % de NPK	Líquido	Crecimiento de plantas en cultivos de amaranto.	[20]
8	Fertilizantes NPK (Nitrógeno, Potasio y Fósforo)	Sólido	Mayor altura de planta, número de ramas primarias, número de ramas secundarias, índice de área foliar.	[21]

Tabla 6.5: Compuestos usados como fertilizantes.

No.	COMPUESTO ENCAPSULADO	FORMA DE USO	FUNCIÓN	REFERENCIA
9	Urea, arcillas y organo arcillas es-mectíticas naturales	Sólido	Crecimiento de plantas en cultivos de amaranto.	[22]
10	Triple superfosfato recubierto (TSP) lignina extraída de orujo de aceituna (OP). biopolímero de biomasa y k-carragenina	Gránulos	Crecimiento de plantas en cultivos de amaranto.	[23]
11	$KNO_3$ , $K_2HPO_4$ y como plaguicida <i>Bacillus thuringiensis</i>	Perlas sólidas	Bioplaguicida y fertilizante, para crecimiento de planta.	[24]
12	Fitolitos, diatomita Y bentonita, para suministro lento de potasio y fósforo	Gránulos	Crecimiento de planta.	[25]
13	Urea	Sólido	Crecimiento de planta.	[26]
14	Éster metílico de glicina (GLY) como fuente de nitrógeno orgánico y plaguicidas CMC-PGMA-GLY	Líquido	Crecimiento de planta y disminución de plagas.	[27]
15	Ácido fulvico	Microcápsulas sólidas	Retención de humedad, crecimiento de la raíz de cultivo y crecimiento de planta.	[28]
16	Urea	Líquido	Crecimiento de plantas.	[29]
17	Urea	Microcápsulas sólidas	Crecimieo de plantas.	[30]

Tabla 6.6: Compuestos usados como fertilizantes.

No.	COMPUESTO ENCAPSULADO	FORMA DE USO	FUNCIÓN	REREFENCIA
18	(2-((1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il)oxi)-N-(3,4-diclorofenil)-propanamida)	Polvo	Fertilizante y fungicida contra <i>Rhizoctonia solani</i> .	[31]
19	Ácido fulvico y fosfato amónico magnésico (MAP)	Microcápsulas sólidas	El ác. Fúlvico regula la ingestión de nutrientes, estabiliza el PH del suelo y el MAP es rico en nitrógeno, fósforo y magnesio, en planta de ajo.	[32]
20	Fosfato diamónico (DAP) (46 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 18 % N)	Gránulos	Crecimiento de planta.	[33]
21	Urea	Microcápsulas sólidas	Crecimiento de planta.	[34]
22	Urea	Microcápsulas sólidas	Crecimiento de plantas, producción de proteína y clorofila.	[35]
23	Ácido citrico y naringina	Microcápsulas sólidas	La naringina ayuda a la fijación efectiva de nitrógeno y la simbiosis, el ácido nítrico es quimioatrayente de rizobacterias y solubilizantes de fósforo inorgánico.	[36]

# Capítulo 7

## Encapsulación de fertilizante mediante emulsiones

En la literatura se reportan distintas formas y métodos para producir emulsiones de urea para su encapsulación. A continuación se describen tres métodos de formación emulsión para la encapsulación de fertilizantes reportados en literatura.

- Emulsión múltiple.

El primer método consiste en la fabricación de microcápsulas mediante una emulsión múltiple como se muestra en la figura 7.1.

En la primera etapa se prepara una emulsión 1 de agua en aceite. La fase dispersa y acuosa contiene urea disuelta en agua y acetato de polivinilo (PVA) como tensoactivo. La fase oleosa contiene cloroformo y el polímero 3-hidroxibutirato (PHB, por sus siglas en inglés Poly(3-hydroxybutyrate)). Esta emulsión resultante se agrega gota a gota a una disolución acuosa de PVA, lo que genera una nueva emulsión o/w (emulsión 2) en la que la fase dispersa son las gotas de la emulsión 1 y se agita para favorecer la evaporación del cloroformo que se encuentra en la fase dispersa de la emulsión 1 y así las gotas empiezan a solidificar.

Una vez que la agitación se detiene las microcápsulas caen al fondo del vaso de precipitados [41].

A continuación se describe el procedimiento en diferentes etapas de la fabricación de las microcápsulas reportadas por Carvalho Arjona [41].

Etapas 1: Se preparan tres disoluciones, la primera es una mezcla de cloroformo y PBH, que corresponde a la fase hidrofóbica. La segunda es una mezcla de urea, agua y PVA, que corresponde a la fase hidrofílica. La tercera disolución corresponde a la disolución acuosa del polímero PVA [41].

Etapas 2: La fase hidrofóbica de PHB y cloroformo se mezcla con la solución acuosa de urea y PVA. Se agita para obtener la emulsión 1, donde la fase continua es la fase hidrofóbica W/O [41].

Etapas 3: A la solución de PVA se añade gota a gota la emulsión 1 previamente preparada mientras se agita. La agitación favorece la evaporación del cloroformo y promueve la solidificación de microcápsulas [41].

Etapas 4: Una vez que el cloroformo se ha evaporado y las microcápsulas han precipitado son separadas y sometidas a pruebas para la evaluación de la liberación lenta de la urea [41].

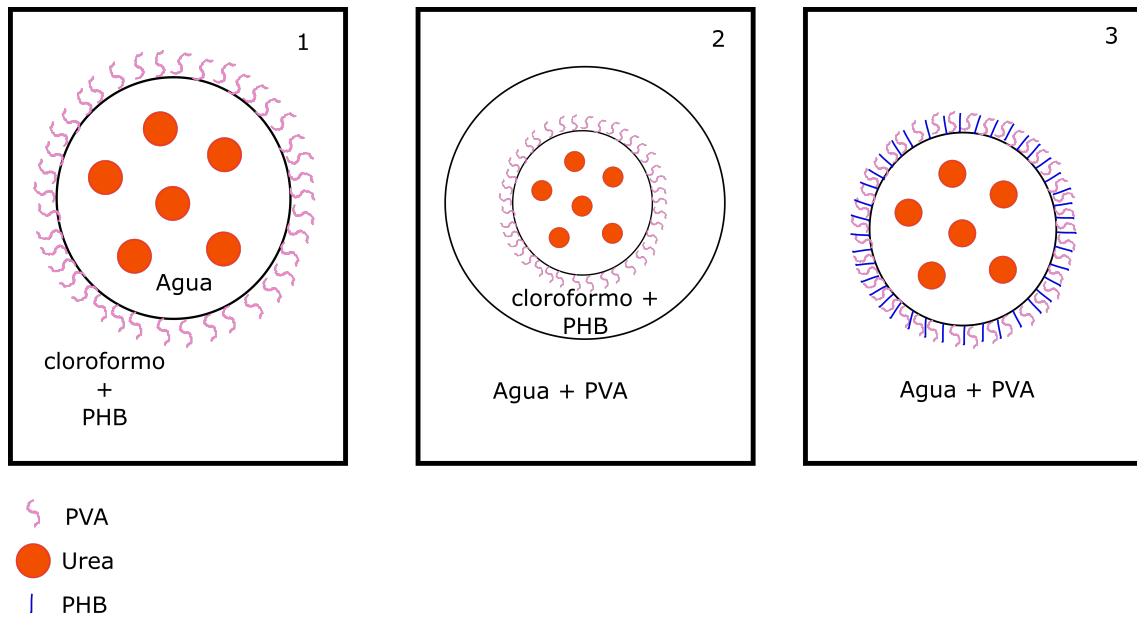


Figura 7.1: Representación de fabricación de microcápsulas del método 1, en la que se muestra la formación de la emulsión 1 con PVA como tensoactivo y posteriormente la interacción entre el PVA y el PHB para la solidificación de las cápsulas.

El experimento se repite con la adición de arcillas, las diferentes microcápsulas son comparadas (con arcillas y sin arcillas) y se realizan las siguientes pruebas: difracción de rayos X (XRD), para verificar la cristalinidad de las microcápsulas; microscopía electrónica de barrido (SEM), para medir la morfología y el tamaño de las microcápsulas; microscopía de fuerza atómica (AFM), para la rugosidad; análisis termogravimétrico (TGA); prueba de biodegradación (ASTM 5988-92), para determinar la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en suelo [41].

En el método emulsión múltiple se observa que al aumentar la concentración de PVA aumenta la rugosidad de la superficie y la cristalinidad. También se comprueba que las microcápsulas formadas con únicamente PHB no dejan residuos al contrario de las que contienen arcillas en su estructura, además de que la biodegradación de estas últimas es mayor que las primeras (las de solamente PHB) como se muestra en la figura 7.2 [41].

Del análisis de este método de encapsulación, se concluye que, la técnica de emulsificación multicapa se podría integrar para obtener microesferas con un mayor tiempo de retención, al aumentar el número de capas que recubren a las microcápsulas. Con esto se podrían realizar mezclas de esferas comunes con esferas multicapa lo que nos daría distintos tiempos de liberación del fertilizante para reducir la cantidad de aplicaciones del nutriente a la tierra.

La integración de la técnica podría darse en la etapa 1, donde en lugar de mezclar la urea con PVA se mezcla con alginato de sodio o quitosano que podría funcionar como el tensoactivo de la primera capa y posteriormente agregar el PVA para formar la segunda o tercera capa y posteriormente seguir el procedimiento conocido. También podría implementarse en la etapa 3 durante la evaporación del cloroformo se podría añadir un polímero con carga para generar las otras capas.

- Emulsión híbrida.

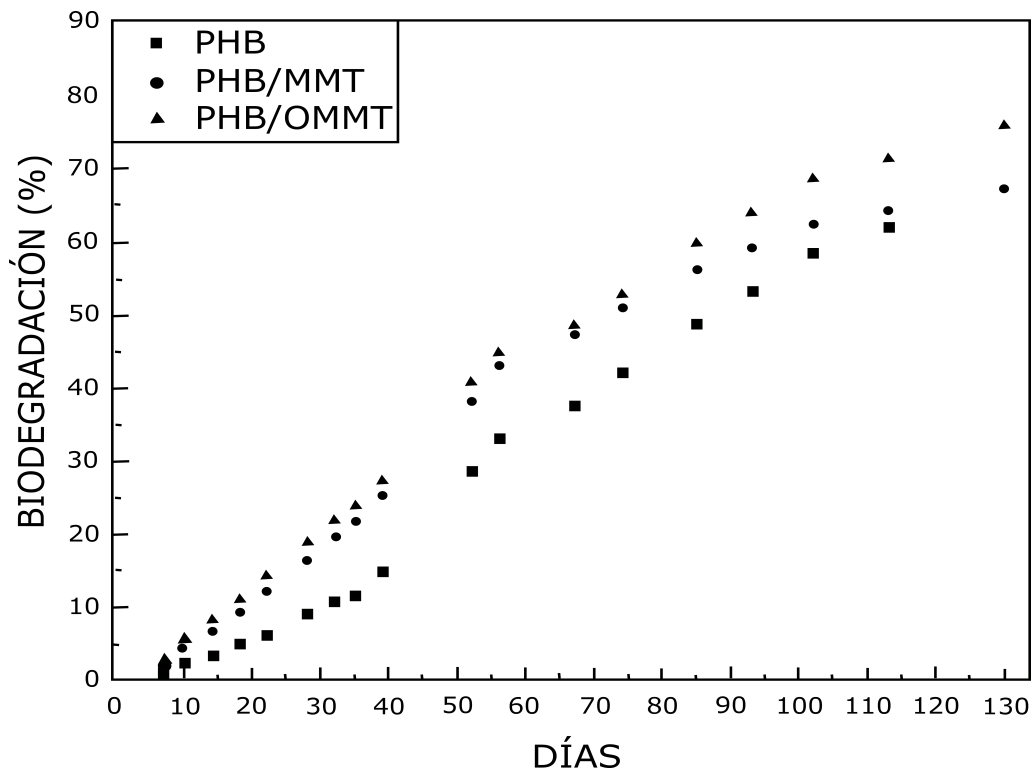


Figura 7.2: Gráfica de biodegradación de microcápsulas vs el tiempo en días variando el recubrimiento de las microcápsulas del método 1. Datos tomados de Carvalho Arjona (2021) [41]

En este método se usan emulsiones híbridas de sílice y poliacrilato como recubrimiento de gránulos de urea como se ve en la figura 7.3, el procedimiento se expondrá a continuación en forma de etapas para una explicación más descriptiva.

Etapas 1: Primeramente se prepara una emulsión de poliacrilato mediante la técnica de polimerización en emulsión convencional, con n-butil acrilato (BA), metil acrilato (MMA) y ácido metacrílico (MAA) [42].

Etapas 2: Se dispersaron nanopartículas de sílice en agua desionizada con movimiento [42].

Etapas 3: Se mezclan las dos soluciones preparadas anteriormente, la de sílice y la de poliacrilato con agitación, así obtenemos la emulsión híbrida [42].

Etapas 4: Se agrega la urea a la emulsión híbrida y así es recubierta [42].

Etapas 5: Finalmente la emulsión se vierte en una placa de plástico y se seca en un horno [42].

La técnica multicapa podría integrarse al finalizar la etapa cuatro, una vez obtenidos los gránulos se meterían en una emulsión para darles las capas deseadas.

- Reticulación en emulsión.

Para el tercer método que se representa en la figura 7.4, se utilizó la técnica de reticulación en emulsión con tolueno saturado de glutaraldehído (GST) como agente de reticulación. A continuación se desglosa el procedimiento en diferentes etapas como se describe en la referencia [43].

Etapas 1: Se mezcla solución de glutaraldehído con tolueno, luego se agita y se deja reposar 24 h, posteriormente se extrae la capa superior que es el tolueno saturado de glutaraldehído (GST) [43].

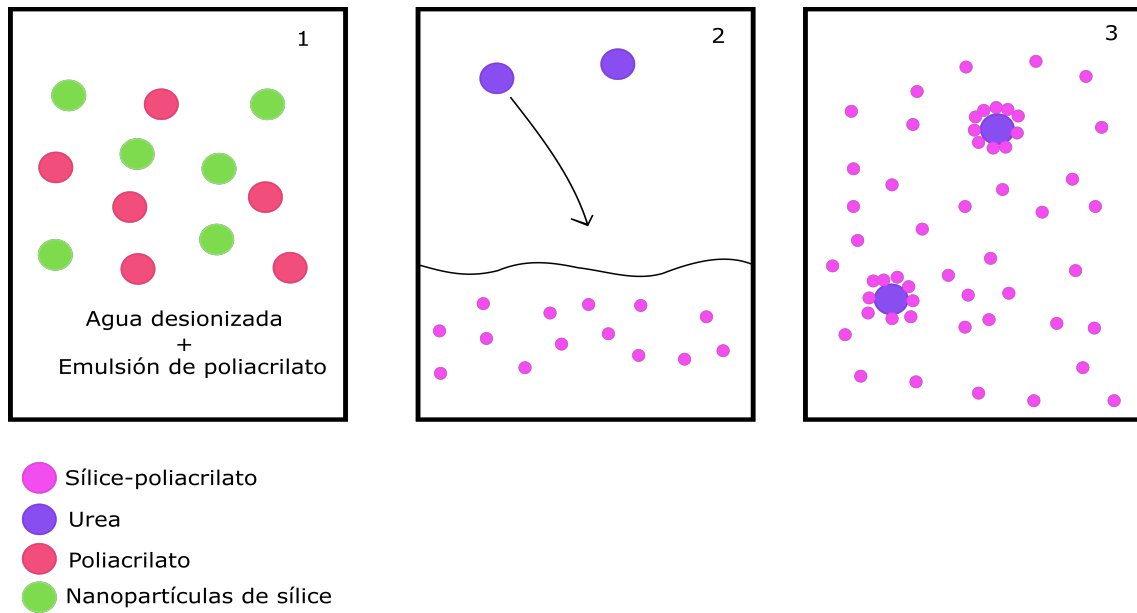


Figura 7.3: Representación de fabricación de gránulos de urea recubiertos con emulsión híbrida (método 2), en donde se muestra la mezcla de la emulsión de poliacrilato con las partículas de sílice, la adición de urea a la solución de sílice-poliacrilato y la adsorción de éstas a la superficie del nutriente .

Etapa 2: Se disuelve quitosano en ácido acético glacial, después se añade urea y se agita hasta que se disuelve [43].

Etapa 3: Se mide un volumen de aceite vegetal [43].

Etapa 4: La solución de quitosano con urea se añade gota a gota al aceite vegetal con agitación para formar una emulsión [43].

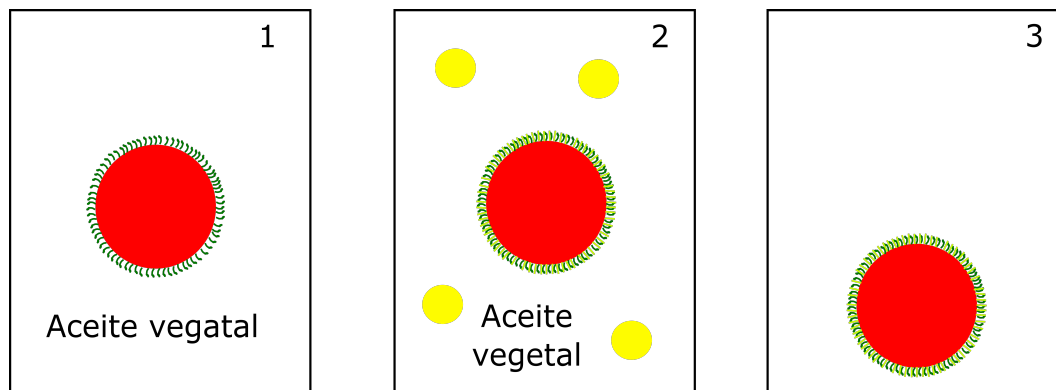
Etapa 5: Una vez formada la emulsión se le añade la solución de tolueno saturado de glutaraldehído en cuatro pasos y en cada paso se agrega gota a gota con agitación. Posteriormente se añade solución de glutaraldehído y se agita [43].

Etapa 6: Por último las microesferas se secan en un horno [43].

Se menciona un problema en la morfología ya que las imágenes SEM mostraron que había pequeños bultos en la superficie de las microesferas, esta forma puede deberse al proceso de reticulación desigual entre las capas de quitosano en la gota de emulsión con GST [43]

Las variables de este experimento reflejaron que al aumentar la proporción en la fase continua, es decir, el aceite vegetal, el rendimiento de la producción de microesferas aumenta ya que al aumentar el volumen disminuye la probabilidad de que las gotas coalescan al contrario del tamaño que disminuye al aumentar el volumen de aceite. La absorción de agua fue mayor para las microesferas hechas con un menor volumen de aceite. Los porcentajes de liberación obtenidos de las variantes de volumen de la fase oleosa van del 35.01 (el volumen más alto) al 37.69 (el volumen más bajo) por ciento en 30 días, lo que nos dice que las microesferas con un volumen mayor de aceite son menos porosas y más duras como se observa en la figura 7.5. Este método sugiere un ahorro de aplicación de fertilizante de 20 a 30 por ciento en un mismo producto [43].

La técnica multicapa podría funcionar en la etapa 2 donde se podría cambiar el quitosano que se disuelve en ácido acético glacial por un polímero catiónico como



- Solución de urea + ác. acético glacial + agua
- ◌ Quitosano
- Tolueno saturado de glutaraldehído GST
- ◌ Glutaraldehído

Figura 7.4: Representación de fabricación de microcápsulas con reticulación en emulsión (método 3), en la cual se observa la formación de la emulsión primaria recubierta de quitosano, la reticulación del quitosano con el glutaraldehído y las gotas solidificadas.

lecitina o alginato de sodio para que funcione como tensoactivo y podamos implementar ya sea dos o tres capas dejando el quitosano siempre como capa externa para no alterar la reticulación.



”

## Capítulo 8

# Encapsulación de fertilizante mediante emulsiones multicapa

Se realizó una revisión bibliográfica en los buscadores Sci Finder, Scopus y Web of science en el intervalo de tiempo 2021-2022 donde se encontró un sólo artículo donde se describe la encapsulación de fertilizantes mediante emulsiones multicapa.- En este artículo se emplea una emulsión terciaria que se describe a continuación.

En el artículo se describe la encapsulación de COV de cadena larga y cadena corta, seleccionan los polielectrolitos de acuerdo al potencial Z, ya que deben tener carga contraria para generar la atracción entre capas.

Se utiliza lecitina de soya como primera capa, quitosano para la segunda y alginato de sodio para la tercera, las concentraciones fueron seleccionadas utilizando nuevamente el potencial Z, cuando el gráfico de las mediciones del potencial vs la concentración llegue a un punto en el que el potencial ya no cambia significa que esa es la concentración correcta como se muestra en la figura 8.1 [40].

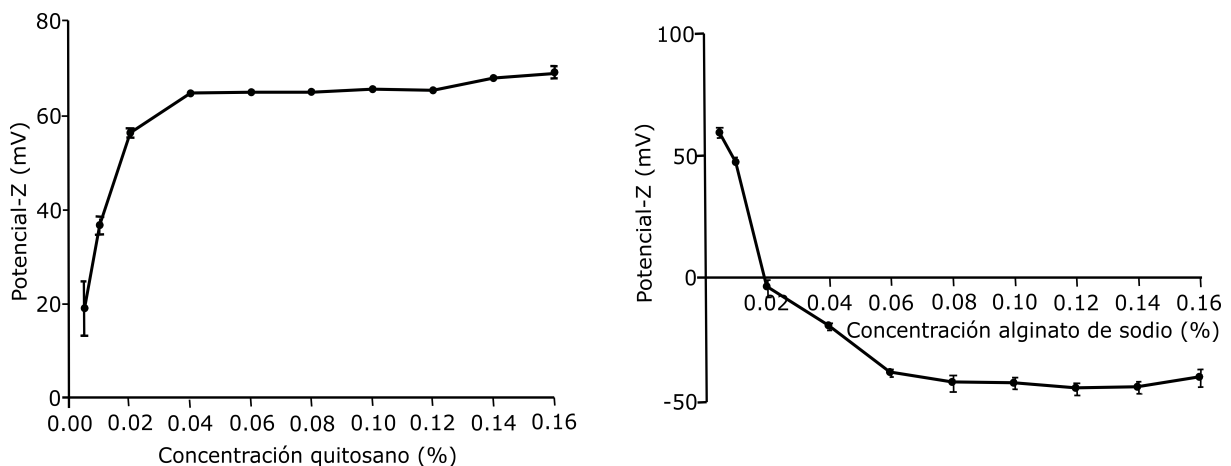


Figura 8.1: Gráficas para determinar la concentración de quitosano y alginato de sodio que se ocupa para saturar la superficie de las gotas. Datos tomados de Fincheira (2019).

Se analizan varias cosas, dentro de las cuales se encuentra la distribución de tamaño de gota, sucede algo muy curioso y es que el tamaño de la emulsión primaria tiene un rango de 384 nm - 582nm, la secundaria va de 1438 nm a 2182 nm, mientras que la terciaria tiene un rango de 263 nm a 294 nm, podría pensarse que el diámetro

de las gotas sería mayor con cada capa pero hay compuestos como el alginato de sodio que pueden producir un blindaje electrostático que provoca que los polielectrolitos se puedan plegar y retraer, reduciendo así el tamaño [40].

Para medir la estabilidad de las emulsiones primaria, secundaria y terciaria graficaron el potencial Z vs temperatura y pH, la forma de interpretar los gráficos es observar que mientras más se asemeje la línea de tendencia a la de una constante mayor estabilidad tiene la emulsión como nos muestra la figura 8.2.

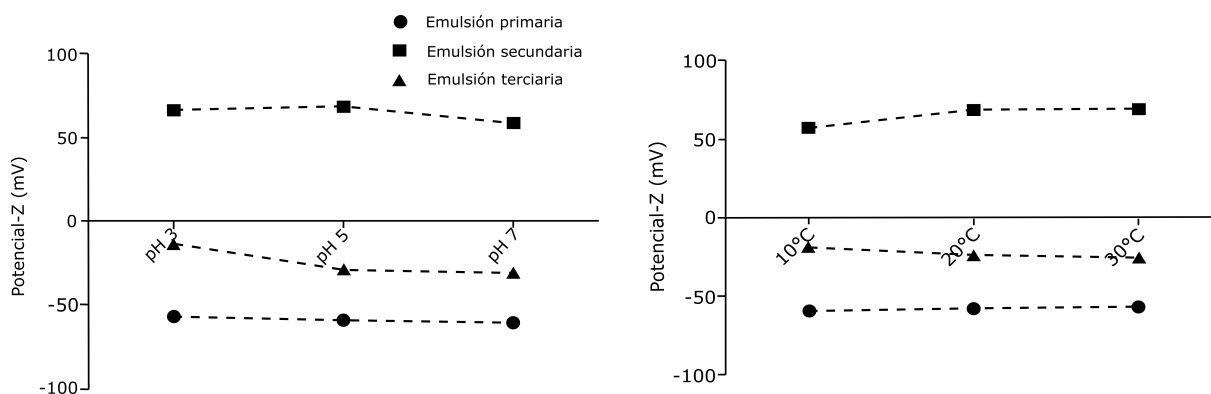


Figura 8.2: Gráficas de potencial Z vs temperatura y pH para la medición de estabilidad de una emulsión. Datos tomados de Fincheira (2019).

En este experimento los COV de cadena larga tuvieron un tiempo de retención mayor que los de cadena corta y ésto se debe a que les es más fácil atravesar la membrana debido a su tamaño como se muestra en la figura 8.3. La forma de uso fue el estado líquido, de esta forma al evaporarse los nutrientes llegaban a las hojas para realizar los procesos anteriormente mencionados [40].

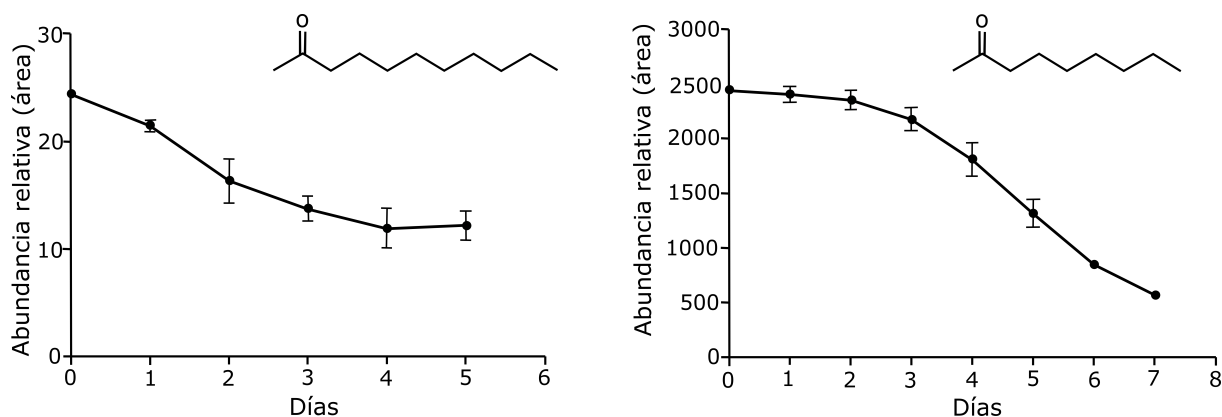


Figura 8.3: Gráficas de abundancia relativa vs tiempo en días para medir la liberación de compuestos orgánicos volátiles de cadena corta y cadena larga. Datos tomados Fincheira (2019).

Al final podemos observar que la estabilidad de la emulsión terciaria es menor que la de la primaria y secundaria, por lo que en este artículo no se cumple la teoría de la resistencia de las emulsiones multicapa con respecto a las condiciones ambientales. Sin embargo lo que se encapsuló no fué urea y no se solidificaron las gotas sino que se usó en forma líquida.

# Capítulo 9

## Resultados

### 9.1. Propuesta de diseño experimental

Objetivo del diseño experimental:

Usar la técnica de emulsificación multicapa en la encapsulación de urea mediante microesferas que posean un tiempo de liberación más prolongado y así poder fabricar un fertilizante con microesferas comunes y multicapa.

### 9.2. Etapas

Se utilizará como base el método 3 antes mencionado y se describirán las etapas implementando la tecnología multicapa como se muestra en la figura 9.1.

Etapa 1: Primeramente se mezclará solución de glutaraldehído con tolueno, luego se agitará y se dejará reposar 24 h, posteriormente se va a extraer la capa superior que es el tolueno saturado de glutaraldehído (GST)[43].

Etapa 2: Se disolverá alginato de sodio en ácido acético glacial. También se preparará una solución de quitosano en ácido acético glacial.

Etapa 3: Se disolverá quitosano en ácido acético glacial, después se añadirá urea y se agitará hasta que se disuelva [43].

Etapa 4: Se medirá un volumen de aceite vegetal [43].

Etapa 5: La solución de quitosano con urea se añadirá gota a gota al aceite vegetal con agitación para formar una emulsión primaria [43].

Etapa 6: Se agregará gota a gota la solución de alginato de sodio a la emulsión primaria con agitación para formar la emulsión secundaria.

Etapa 7: A la emulsión secundaria se le agregará una solución de quitosano en ácido acético glacial gota a gota con agitación para añadir la tercera capa a las gotas dispersas y así obtener la emulsión terciaria.

Etapa 8: Una vez formada la emulsión se le añadirá la solución de tolueno saturado de glutaraldehído en cuatro pasos y en cada paso se agregará gota a gota con agitación. Posteriormente se añadirá solución de glutaraldehído y se agitará [43].

Etapa 9: Por último las microesferas se secarán en un horno [43].

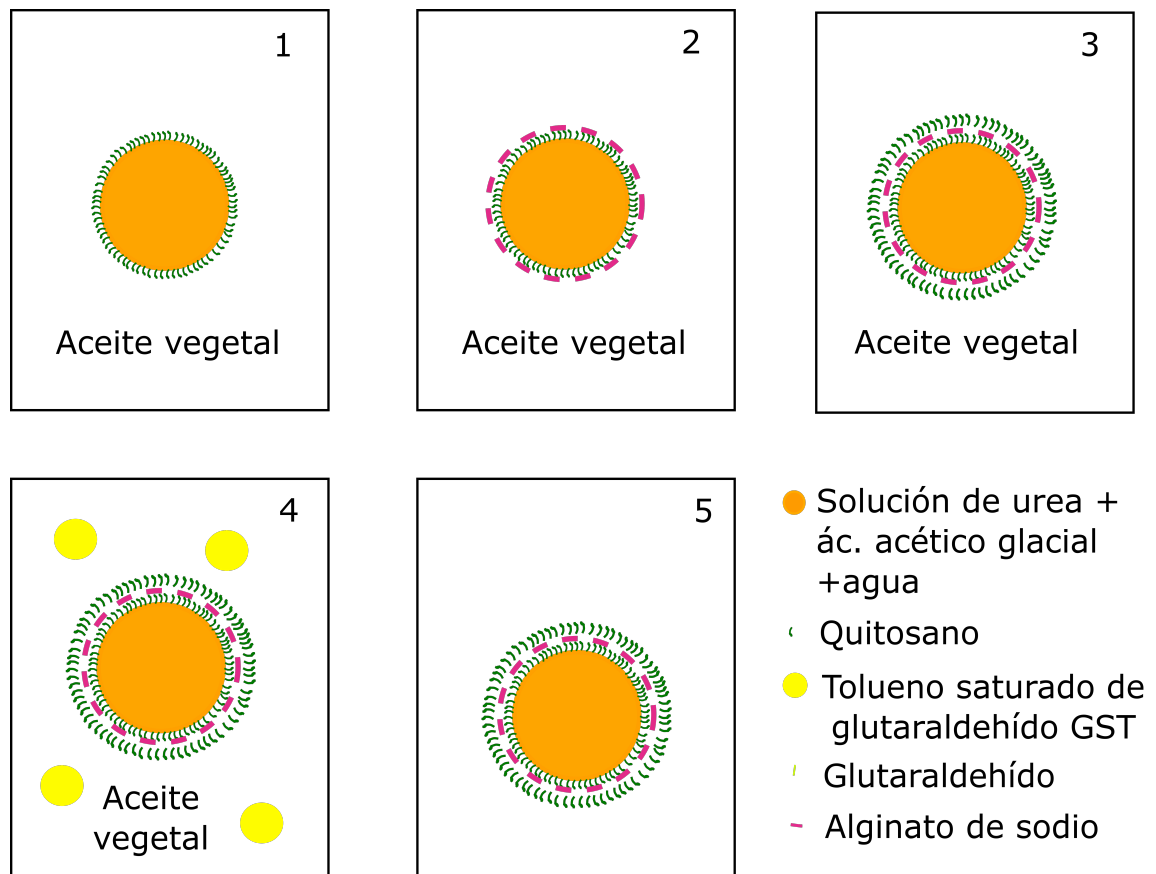


Figura 9.1: Representación del proceso por el que pasa una gota al adquirir las capas de tensoactivo en el diseño experimental.

### 9.3. Formación de la emulsión multicapa

En la figura 9.2 se muestran las estructuras de las moléculas que intervienen en el proceso de elaboración de las microesferas.

Para la formación de la emulsión primaria se eligió el quitosano como tensoactivo ya que se ha demostrado que puede encapsular la urea y también porque tiene una carga positiva como se ve en la figura 9.3 lo que facilitará la adición de la segunda capa.

Para la emulsión secundaria se eligió el alginato de sodio ya que tiene una carga negativa que generará la atracción con la capa de quitosano.

La tercera capa pudo ser un tensoactivo con carga positiva pero se seleccionó el quitosano nuevamente no solo por su carga sino también porque es importante que sea la capa externa de las gotas debido a que la solidificación de las mismas se da mediante la reticulación entre el quitosano y el glutaraldehído que implica la formación de una base de schiff, el enlace se forma entre el grupo funcional aldehído del glutaraldehído y el grupo amina del quitosano ( $-\text{NH}_2$ ) [43].

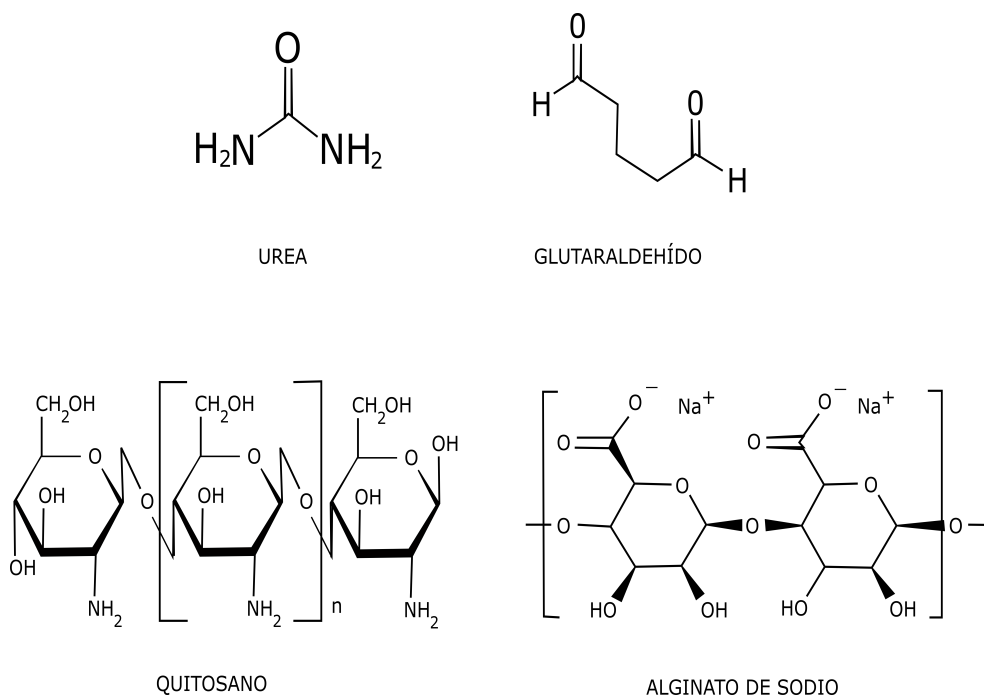


Figura 9.2: Estructura de las moléculas que interactúan en el diseño experimental.

## 9.4. Medición de la estabilidad de la emulsión multicapa

- Microscopía electrónica de barrido (SEM): con la que se estudiará la morfología y el tamaño de las microesferas comunes, con dos capas y con tres capas. Se espera que las microcápsulas con multicapa sean de mayor tamaño ya que su coraza será más gruesa.
- Análisis termogravimétrico (TGA): para medir la resistencia a los cambios de temperatura que tendrán las microesferas de acuerdo a su número de capas. Se espera que las microesferas que poseen tres capas sean más resistentes al cambio de temperatura.

## 9.5. Propuesta de la medición de la liberación del fertilizante

- Prueba de biodegradación (ASTM 5988-92): para medir la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en suelo de las diferentes microesferas. Se espera que las microesferas que poseen tres capas tengan un tiempo de biodegradación mayor en comparación con las otras, lo que indicaría una mayor tiempo de liberación de la urea.
- Prueba de absorción de agua: ya que la liberación de nitrógeno empieza con la absorción de agua es necesario saber el porcentaje de agua que pueden absorber las microcápsulas.
- Prueba de liberación acumulada: con esta prueba podremos medir el tiempo de

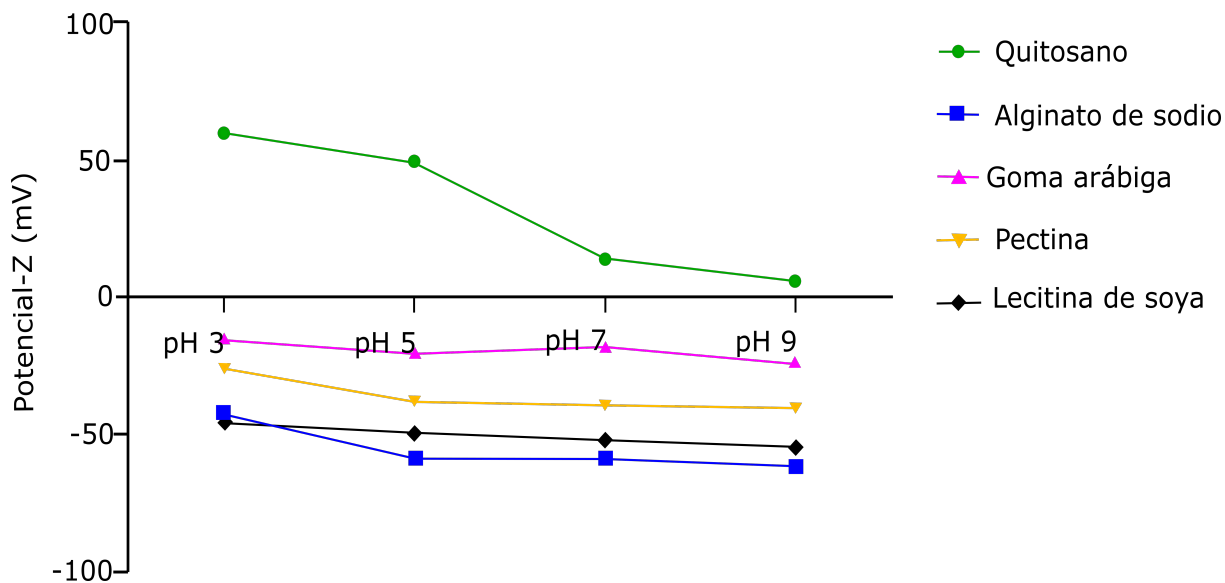


Figura 9.3: Gráfica de potencial-Z vs pH para determinar la carga superficial de los tensoactivos y seleccionar los adecuados. Datos tomados de Fincheira (2019).

liberación de nitrógeno de las microcápsulas convencionales y las microcápsulas fabricadas mediante la técnica de emulsificación multicapa, en donde se espera un mayor tiempo de liberación de estas últimas [43].

# Capítulo 10

## Conclusiones

Como resultado de la revisión bibliográfica se reportan tres alternativas probables para ser implementadas con la tecnología de emulsión multicapa para fabricar un fertilizante de liberación lenta con la posibilidad de modificar el tiempo de retención del nutriente en función del número de capas.

De acuerdo con el análisis de los procesos de fabricación se concluye que la mejor alternativa para implementar la tecnología de emulsificación multicapa es la *Reticulación en emulsión* (método 3) que consiste en una emulsión formada por una solución de urea como fase dispersa con quitosano como reticulante con carga positiva y alginato como tensoactivo con carga negativa. Se propone aceite vegetal como fase continua a la que posteriormente se le añadirá glutaraldehído saturado como promotor de la reticulación en la superficie de las gotas para solidificarlas.

En este trabajo se presenta una propuesta experimental para evaluar la capacidad de encapsulación y liberación controlada de la urea de una emulsión multicapa formada por alginato de sodio y quitosano para ser usadas como fertilizantes de liberación lenta.



# Capítulo 11

## Bibliografía

- 1 Rosen, M. J. y Kunjappu, J. T. (2012). Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley and Sons. Capítulos 1, 2 y 3.
- 2 Bancroft, W. D. (1913). The Theory of Emulsification, V. The Journal of Physical Chemistry, 17(6), 501–519. <https://doi.org/10.1021/j150141a002>
- 3 Jose Munoz, M. d. C. A. e. I. Z. (2007). Avances en la formulación de emulsiones. Grasas y aceites, 58:64–73.
- 4 McClements, D. J., y Li, Y. (2010). Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components. Advances in Colloid and Interface Science. Published.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.010>
- 5 Calderon, L. (2007). Emulsion science (segunda ed.). Springer.
- 6 Ortega, A. F. (2006). Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. PhD thesis, Universidad de Granada.
- 7 Adheeb Usaid, A. S., Premkumar, J., y Ranganathan, T. V. (2014). Emulsion and its applications in food processing – A review. Journal of engineering research and applications, 4(1), 241–248.
- 8 Pichot, R. (2010). Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants. University of Birmingham, 29–32.  
<https://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/3271/1/Pichot12PhD.pdf>
- 9 McClements, D. J., y Guzey, D. (2006). Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. Advances in Colloid and Interface Science. Published.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.021>
- 11 IFA y FAO. (1992). Los fertilizantes y su uso.  
<https://www.fao.org/3/x4781s/x4781s.pdf>

- 12 Beicht, J. (2013). Influence of layer thickness and composition of cross-linked multilayered oil-in-water emulsions on the release behavior of lutein. *Food y Function*. Published.  
<https://doi.org/10.1039/c3fo60220f>
- 13 Jayanudin, Lestari, R. S., Kustiningsih, I., Irawanto, D., Bahaudin, R., Wardana, R. L., Muhammad, F., Suyuti, M., y Luthfi, M. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material to controlled release of urea fertilizer. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38, 70–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.005>
- 14 Mamun, S. A. (2021). Phytoaccumulation of Cadmium in Leafy Vegetables Grown in Contaminated Soil under Varying Rates of Compost and Phosphate Fertilizer Application. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Published. <https://doi.org/10.1080/00103624.2021.19211>
- 15 Yusuf, M. (2018). Effects of Appropriate Composition of Sugarcane Bagasse Compost and Nitrogen Fertilizer on the Growth and Yield of Soybean (*Glycine max L. Merrill*). *Proceedings of the international conference on food, agriculture and natural resources (FANRES 2018)*, 172, 126–132.
- 16 Rudmin, M. (2020). Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glaucanite and urea mixtures. *Applied Clay Science*. Published.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775>
- 17 Pradhan, S. K. (2019). Fecal Sludge Derived Products as Fertilizer for Lettuce Cultivation in Urban Agriculture. *Sustainability*. Published.  
<https://doi.org/10.3390/su11247101>
- 18 Drózdź, D. (2020). Potential of Fish Pond Sediments Composts as Organic Fertilizers. *Waste and Biomass Valorization*. Published.  
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01074-6>
- 19 Premathilake, U. G. A. T. (2018). Effect of Different Fertilizers on Crop Growth, Oil yield and Chemical Composition of Lemongrass (*Cymbopogon citrates (DC.) Stapf*). *JOURNAL OF AGRICULTURAL SCIENCES*. Published. <https://doi.org/10.4038/jas.v13i3.8399>
- 20 Gopi, G. K. (2020). Application of liquid formulation of a mixture of plant growth promoting rhizobacteria helps reduce the use of chemical fertilizers in Amaranthus (*Amaranthus tricolor L.*). *RHIZOSPHERE*. Published.  
<https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2020.100212>
- 21 Verma, S. (2020). Effects of organic formulations and syntetic fertilizer on the performance of pigeonpea in eastern region of uttar pradesh. *Bangladesh Journal of Botany*. Published.  
<https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2020.100212>

- 22 Silva, I. A. (2020). Encapsulation of nitrogen fertilizers in mixtures with organoclays for controlled release. *Clean Technologies and Environmental Policy*. Published. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01967-z>
- 23 Fertahi, S. (2019). Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations. *ACS Sustainable Chemistry y Engineering*. Published. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b004>
- 24 Joshi, P. P., van Cleave, A., Held, D. W., Howe, J. A., y Auad, M. L. (2020). Preparation of slow release encapsulated insecticide and fertilizer based on superabsorbent polysaccharide microbeads. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(39), 49177. <https://doi.org/10.1002/app.49177>
- 25 Dinh, V. M., Nguyen, H. T., Nguyen, A. M., Nguyen, T. T., Nguyen, T. L., Uteau, D., y Nguyen, N. H. (2022). Pelletized rice-straw biochar as a slow-release delivery medium: Potential routes for storing and serving of phosphorus and potassium. *Journal of environmental chemical engineering*, 10(2), 107237. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107237>
- 26 Cordeiro, C. F. D. S., Rodrigues, D. R., y Echer, F. R. (2022). Cover crops and controlled-release urea decrease need for mineral nitrogen fertilizer for cotton in sandy soil. *Field Crops Research*, 276, 108387. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2021.108387>
- 28 Zuo, W., Jincheng, W., Shiqiang, S., Pinhua, R., Runkai, W., y Shihui, L. (2020). Microencapsulated soil conditioner with a water-soluble core: improving soil nutrition of crop root. *Journal of microencapsulation*, 38(1), 22–35. <https://doi.org/10.1080/02652048.2020.1836056>
- 29 Zhang, S., Gao, N., Shen, T., Yang, Y., Gao, B., Li, Y. C., y Wan, Y. (2019). One-step synthesis of superhydrophobic and multifunctional nano copper-modified bio-polyurethane for controlled-release fertilizers with “multilayer air shields”: new insight of improvement mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(16), 9503–9509. <https://doi.org/10.1039/c9ta00632j>
- 30 Yu, Z., Yang, Y., Wang, C., Shi, G., Xie, J. (2021). Nano-soy-protein microcapsule-enabled self-healing biopolyurethane-coated controlled-release fertilizer: preparation, performance, and mechanism. *Materials Today Chemistry*, 20, 100413. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100413>
- 31 Yu, F., Wang, Y., Zhao, Y., Chou, J., y Li, X. (2021). Preparation of Polyurea Microcapsules by Interfacial Polymerization of Isocyanate and Chitosan Oligosaccharide. *Materials*, 14(13), 3753. <https://doi.org/10.3390/ma14133753>
- 32 Youzhi, W., Jincheng, W., Shiqiang, S., Pinhua, R., Runkai, W., Shihui, L., Liqi, X., y Feng, Z. (2020). Preparation and application properties of sustainable gelatin/chitosan soil conditioner microspheres. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 685–695. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.122>

- 33 Sofyane, A., ben Ayed, E., Lahcini, M., Khouloud, M., Kaddami, H., Ameduri, B., Boufi, S., y Raihane, M. (2021). Waterborne butyl methacrylate (co)polymers prepared by pickering emulsion polymerization: Insight of their use as coating materials for slow release-fertilizers. *European Polymer Journal*, 156, 110598. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110598>
- 34 Qi, H., Ma, R., Shi, C., Huang, Z., Liu, S., Sun, L., y Hu, T. (2019). Novel low-cost carboxymethyl cellulose microspheres with excellent fertilizer absorbency and release behavior for saline-alkali soil. *International journal of biological macromolecules*, 131, 412–419.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.047>
- 35 Jayanudin, Lestari, R. S., Kustiningsih, I., Irawanto, D., Bahaudin, R., Wardana, R. L., Muhammad, F., Suyuti, M., y Luthfi, M. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material to controlled release of urea fertilizer. *South african journal of chemical engineering*, 38, 70–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.005>
- 36 Cesari, A., Loureiro, M. V., Vale, M., Yslas, E. I., Dardanelli, M., y Marques, A. C. (2020). Polycaprolactone microcapsules containing citric acid and naringin for plant growth and sustainable agriculture: physico-chemical properties and release behavior. *Science of The Total Environment*, 703, 135548. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135548>
- 37 Meena, Ram Swaroop. (2020). *Nutrient dynamics for sustainable crop production*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8660-2>
- 38 Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. (2020). La eutrofización de cuerpos de agua: un síntoma antropogénico que requiere atención. Gobierno de México. Recuperado 10 de octubre de 2022, de <https://10.24850/b-imta-perspectivas-2020-08>
- 39 Mehmood, A., Khan Niazi, M. B. y Hussain, A. (2019). Slow-release urea fertilizer from sulfur, gypsum, and starch-coated formulations. *Journal of plant nutrition*, 42(10), 1218-1229.  
<https://doi.org/10.1080/01904167.2019.1609502>
- 40 Fincheira, P., Rubilar, O. (2019). Formulation of a controlled-release delivery carrier for volatile organic compounds using multilayer O/W emulsions to plant growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580, 123738. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123738>
- 41 de Carvalho Arjona, J., das Graças Silva-Valenzuela, M., Wang, S. H. y Valenzuela-Díaz, F. R. (2021). Biodegradable nanocomposite microcapsules for controlled release of urea. *polymers*, 13(5), 722. <https://doi.org/10.3390/polym13050722>
- 42 Shen, Y., Zhou, J. y Du, C. (2019). Development of a Polyacrylate/Silica Nanoparticle Hybrid Emulsion for Delaying Nutrient Release in Coated Controlled-Release Urea. *Coatings*, 9(2), 88.  
<https://doi.org/10.3390/coatings9020088>

43 Jayanudin, Lestari, R. S., Kustiningsih, I. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material to controlled release of urea fertilizer. South African Journal of Chemical Engineering, 38, 70-77.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.005>

44 Baeza R. I., (2003). Interacciones entre B- lactoglobulina y polisacáridos en coloides alimentarios. Universidad de Buenos Aires.

# Apéndice A

## Glosario de términos

- Absorción: es el proceso en el que los átomos, iones o moléculas pasan de una fase A a una fase B en la que se disuelve o se dispersa, es decir, que hay transferencia de materia.
- Adsorción: es un proceso en el cual los átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en una determinada superficie interfacial.
- Eutrofización: la palabra proviene del griego *eutrophos*, que significa “bien alimentado”. Es el término para referirse a incrementos de nutrientes (principalmente N y P) que resultan de actividades humanas, en comparación con los que se dan por causas naturales [38].
- Desnitrificación: es la pérdida de nitrógeno del suelo debido a la conversión bacteriana bajo condiciones anaeróbicas a óxidos nitrogenados y a nitrógeno gaseoso [11].
- CRF: son los fertilizantes de liberación controlada por su nombre en inglés controlled release fertilizer.
- SRF: son los fertilizantes de liberación lenta por su nombre en inglés slow release fertilizer.
- COV: Compuestos orgánicos volátiles.