



SEP

SES

TecNM

---

---

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“Síntesis y caracterización de perlas microencapsuladas  
a base de alginato para la liberación  
de un plaguicida”

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

P r e s e n t a:  
**BEATRIZ MAGDALENA MILLÁN OLVERA**

**No. CONTROL:**  
**8928D0408**

**ASESOR:**  
**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**

**CO-ASESORA:**  
**DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2019.

# EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019. Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 12/diciembre/2019  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-395-1151/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PERLAS MICROENCAPSULADAS A BASE DE ALGINATO PARA LA LIBERACIÓN DE UN PLAGUICIDA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctora en Ciencias Ambientales presenta la C. BEATRIZ MAGDALENA MILLÁN OLVERA con número de control 8928D0408 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. JOSE LUIS GARCIA RIVAS  
DIRECTOR DE TESIS

DRA. BEATRIZ GARCIA CAITAN  
CO-DIRECTORA DE TESIS



DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NIÑEZ  
REVISOR DE TESIS

MARITHZA RAMÍREZ GERARDO  
REVISOR DE TESIS

DR. WALDO M. MARQUELLES MONAL  
REVISOR DE TESIS

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE  
REVISOR DE TESIS



Ave. Tecnológico 516, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149  
Metepec, Estado de México 14172, 20217295, Sector Académico 20217295  
Número de Placa Oficina 20217295, Núm. Administrativo 20217295, Correo: 20217295  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx

Número de registro: RPJL-072  
Fecha de inicio: 2021-04-10  
Termino de la certificación: 2021-04-10





# EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 12/diciembre/2019

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1153 /2019

C. BEATRIZ MAGDALENA MILLÁN OLVERA  
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN  
CIENCIAS AMBIENTALES  
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PERLAS MICROENCAPSULADAS A BASE DE ALGINATO PARA LA LIBERACIÓN DE UN PLAGUICIDA", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS **DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx

Número de registro: RPrIL-072  
Fecha de inicio: 2017-04-10  
Término de la certificación: 2021-04-10



*A la luz de los conocimientos ya logrados, lo felizmente conseguido parece evidente, y cualquier estudiante inteligente lo comprende sin demasiado esfuerzo, pero la búsqueda en la obscuridad, año tras año, de lo anhelado, bajo tensiones, alternativas de confianza y desanimo, hasta obtener lo perseguido, eso no lo conoce quien no lo ha vivido.*

*Albert Einstein*

## **DEDICATORIAS**

A Dios por darme la vida, por estar conmigo en los momentos difíciles y por darme la fortaleza necesaria para ser lo que soy.

A mi papá Eduardo †, por su ejemplo de lucha y no darse por vencido para alcanzar sus sueños.

A ti mamá Chayito, por ser mi amiga, mi confidente y estar conmigo en cada momento, siempre pendiente de mí.

A ti Marco, por ser mi esposo, mi compañero, por amarme y por compartir cada momento de nuestra vida.

A Derek, Ethan y Elian, por ser mi motor y la alegría en mi vida, esperando les sirva como un estímulo para alcanzar sus metas profesionales.

A mi hermana Sonia, por su impulso y motivación, y por darme la oportunidad de contar contigo en cada momento.

A mi hermano Luis, a Gaby, a Lalito y a David, por su apoyo, su amor, su alegría y por creer en mí.

A mi querida tía Alejandra, por impulsarme a terminar este proyecto y por su ejemplo de lucha en el día a día.

A mis amigos, José Luis, Flor, Citlali, Rodo por su amistad, su confianza y darme la seguridad para culminar este trabajo.

A mis amigos Anete y Yesenia por brindarme su amistad y su valioso apoyo en la realización de mis estudios.

**Todos en conjunto me hicieron ver, que sin importar cuánto tiempo me tome,  
todo se puede si de verdad se quiere**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para el desarrollo del trabajo a través del programa “Becas Nacionales CONACYT”.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por el apoyo económico para el trámite de titulación, mediante el programa “Beca titulación EDOMEX”

Al Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Toluca por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en estos años.

A la empresa Agricultura Nacional, S.A. de C.V. por las facilidades otorgadas durante la elaboración de esta investigación.

Al Dr. José Luis García Rivas y a la Dra. Beatriz García Gaitán por haberme guiado, en la elaboración de este trabajo y por brindarme su apoyo para desarrollarme profesionalmente.

Al Dr. Waldo Argüelles Monal por los conocimientos compartidos en la realización de esta tesis.

A los doctores que formaron parte de mi comité revisor: Dra. Marithza Ramírez Gerardo, Dra. Ma. De la Luz Jiménez Núñez, Dra. Rosa Elvira Zavala Arce por su tiempo y valiosas observaciones.

Al Ing. Irvin Ruiz Aguilar por su amistad y el apoyo otorgado durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Humberto García Arellano y a la UAM Lerma, por las facilidades y la capacitación en el uso del HPLC.

## ÍNDICE

|   |      |
|---|------|
| DEDICATORIAS .....  | v    |
| AGRADECIMIENTOS .....   | vi   |
| ÍNDICE .....  | vii  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | viii |
| ÍNDICE DE TABLAS.....   | viii |
| RESUMEN .....   | ix   |
| ABSTRACT .....  | xi   |
| INTRODUCCIÓN .....  | 1    |
| 1. FUNDAMENTOS .....  | 5    |
| 1.1 Alginato.....   | 8    |
| 1.1.1 Caracterización del alginato.....                           | 9    |
| 1.1.2 Entrecruzamiento del alginato .....                         | 11   |
| 1.2 Insecticidas .....  | 13   |
| 1.3 Hidrogeles.....   | 18   |
| 1.4 Suelo.....  | 22   |
| 1.4.1 Caracterización de suelos.....                              | 24   |
| 1.5 Liberación del ingrediente activo .....                       | 33   |
| 1.6. Ajuste a modelos matemáticos para la libración en agua. .... | 38   |
| 1.7.Determinación del ingrediente activo .....                    | 41   |
| 1.7.1. Cromatografía líquida de alta eficacia.....                | 41   |
| 1.7.2.Espectrofotometría UV-Visible.....                          | 42   |
| 1.8.Cultivo de melón .....  | 44   |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL.....  | 45   |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.1.</b> Estructura química del alginato.....   | 9  |
| <b>Figura 1.2.</b> Interacciones electrostáticas entre el bloque gulurónico y los iones calcio bivalentes (a), y representación de la estructura “caja de huevo” (b)..... | 12 |
| <b>Figura 1.3.</b> Estructura química del imidacloprid.....   | 16 |
| <b>Figura 1.4.</b> Fórmula estructural de tiameksam.....  | 17 |
| <b>Figura 1.5.</b> Triángulo de texturas.....   | 28 |
| <b>Figura 1.6.</b> Mecanismos de liberación (Katime, 2003).....   | 33 |
| <b>Figura 1.7.</b> Sistema de liberación controlada con núcleo interno. (Katime, 2003).....   | 34 |
| <b>Figura 1.8.</b> Sistema de liberación monolítico de difusión controlada .....  | 35 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1. 1.</b> Clases químicas y características generales de algunos insecticidas.        | 14 |
| <b>Tabla 1.2.</b> Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH.....                      | 25 |
| <b>Tabla 1.3.</b> Interpretación de conductividad eléctrica.....                               | 26 |
| <b>Tabla 1.4.</b> Clasificación del suelo de acuerdo con el contenido de materia orgánica..... | 27 |
| <b>Tabla 1.5.</b> Interpretación de resultados de textura.....                                 | 28 |
| <b>Tabla 1. 6.</b> Interpretación del contenido de nitrógeno.....                              | 30 |
| <b>Tabla 1.7.</b> Clasificación del suelo de acuerdo con el contenido de fósforo. ....         | 31 |
| <b>Tabla 1. 8.</b> Interpretación de resultados de potasio (K).....                            | 32 |

## RESUMEN

El propósito de este trabajo fue encapsular insecticidas en una matriz polimérica a base de alginato de sodio utilizando los insecticidas imidacloprid y tiometoxam, (los cuales también son llamados ingredientes activos, ia), para obtener un material estable, poroso y con alta resistencia mecánica. Las perlas obtenidas fueron sometidas a cinéticas de liberación en agua y suelo para su posterior aplicación en un cultivo de melón.

Las perlas se caracterizaron mediante fracción de agua, tamaño y distribución de partícula, microscopia electrónica de barrido (SEM) para observar su morfología, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para constatar la presencia de los grupos funcionales presentes en las perlas, finalmente se determinó el área específica por el método BET antes y después de su liberación.

La evaluación de la liberación de insecticidas se realizó tanto a perlas hidratadas como a liofilizadas mediante cinéticas de liberación en agua y en tierra; la cuantificación de los ia en la cinética de agua se realizó a los sobrenadantes mediante espectrofotometría de UV-Visible, mientras que para la cuantificación del insecticida liberado en tierra se analizaron los lixiviados recogidos y se utilizó la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia para el análisis.

Para la determinación del coeficiente de difusión D, se utilizó la ley de Fick. Así mismo, para conocer el tipo de difusión que se lleva a cabo en la cinética en agua, se utilizaron las ecuaciones de Rigtter & Peppas, Korsmeyer, Higuchi, Lindner y Sahlin, donde el mejor ajuste fue a la ecuación de Sahlin, para los dos insecticidas valorados.

Las perlas hidratadas fueron aplicadas en un cultivo de melón chino (*Cucumis melo*), en el “Rancho Itzímbaro” Tierra Blanca Guerrero. Para el cultivo se estableció

un diseño experimental de bloques completamente al azar, en un surco, el experimento constó de cinco tratamientos con cuatro repeticiones, donde se plantaron 16 plantas por tratamiento, con un total de 320 plantas. Se emplearon perlas de 1.5 mg de imidacloprid/perla, se suministraron diferentes cantidades de perlas para variar las dosis en cada uno de los tratamientos.

Conforme a los resultados obtenidos, los insecticidas encapsulados en la matriz de alginato de sodio son materiales prometedores para su aplicación en los cultivos y mantenerlos protegidos de los insectos durante su ciclo de vida, así mismo se evitan las pérdidas debidas a la forma de aplicación actual (por aspersión) los cuales son ocasionadas por el viento y la lixiviación, evitando la exposición prolongada de los agricultores con los ia, de igual forma debido a la forma de aplicación de las perlas, se genera un ahorro de agua, ya que para aplicar las perlas no se necesita agua.

## **ABSTRACT**

The purpose of this work was to encapsulate insecticides in a polymer matrix based on sodium alginate using the insecticides imidacloprid and thiamethoxam, (which are also called active ingredients, ia), to obtain a stable, porous material with high mechanical resistance. The pearls obtained were subjected to release kinetics in water and soil for later application in a melon crop.

The pearls were characterized by water fraction, particle size and distribution, scanning electron microscopy (SEM) to observe their morphology, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to verify the presence of the functional groups present in the beads, finally the specific area was determined by the BET method before and after its release.

The evaluation of the release of insecticides was carried out on both hydrated and lyophilized pearls by means of release kinetics in water and on land; The quantification of the ia in the water kinetics was performed on the supernatants by UV-Visible spectrophotometry, while for the quantification of the insecticide released on land, the leachates collected were analyzed and the high-performance liquid chromatography technique was used for analysis.

For the determination of the diffusion coefficient D, Fick's law was used. Likewise, to know the type of diffusion that is carried out in the kinetics in water, the equations of Rigtter & Peppas, Korsmeyer, Higuchi, Lindner and Sahlin were used, where the best fit was to the Sahlin equation, for the Two insecticides valued.

The hydrated pearls were applied in a cultivation of Chinese melon (*Cucumis melo*), in the “Rancho Itzíbaro” Tierra Blanca Guerrero. For the cultivation an experimental design of completely randomized blocks was established, in a groove, the experiment consisted of five treatments with four repetitions, where 16 plants

were planted per treatment, with a total of 320 plants. 1.5 mg imidacloprid / pearl beads were used, different amounts of beads were supplied to vary the doses in each of the treatments.

According to the results obtained, insecticides encapsulated in the sodium alginate matrix are promising materials for their application in crops and keep them protected from insects during their life cycle, and losses due to the current application form are avoided. (by sprinkling) which are caused by wind and leaching, avoiding prolonged exposure of farmers with ia, in the same way due to the way of applying the pearls, water savings are generated, since to apply pearls do not need water.

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la demanda de alimentos debida al crecimiento poblacional requiere que la producción agrícola sea optimizada, disminuyendo las pérdidas en el campo, así como en el transporte y almacenamiento (Pérez, Navarro, & Miranda, 2013). La producción de alimentos para la población humana debe considerarse de forma razonable, es decir que sean suficientes tanto en calidad como en cantidad, y debido a esto, el sector agrícola representa uno de los principales retos (Godfray & Garnett, 2014); (McClung, 2014), requiriendo un aumento en el uso de pesticidas y fertilizantes utilizándolos para maximizar la productividad agrícola. Sin embargo, los plaguicidas pueden representar un peligro para los seres humanos y otros organismos debido factores como toxicidad, grado de contaminación y duración de la exposición (Kohler & Triebeskorn, 2013).

Una de las principales causas de las pérdidas de cultivos es la acción de insectos y plagas, por lo que se requiere el uso de plaguicidas, los cuales son aplicados al cultivo mediante aspersión directa, generando que el mayor porcentaje del plaguicida se volatilice depositándose en el aire, suelo y algunas veces en cuerpos de agua, propagando la contaminación y el bajo aprovechamiento del plaguicida en el cultivo. Los insectos son una de las más grandes poblaciones de animales en el planeta con una historia evolutiva muy exitosa, dado que se pueden encontrar principalmente en todos los entornos posibles del mundo.

La presencia de los insectos se puede atribuir a varios aspectos evolutivos importantes: exoesqueleto maleable, alas, alto potencial reproductivo, hábitos de diversificación, resistencia de los huevos a la desecación y metamorfosis, sólo para nombrar algunos. Algunas especies son especialmente valiosas para los humanos debido a su capacidad para la producción de varios productos importantes, entre los que se encuentra la miel, colorantes, laca y la seda. Por otro lado, muchos

insectos son los responsables de muchas enfermedades, así como del daño en cultivos o maderas que afectan a la salud y causan grandes pérdidas económicas.

Entre todos los insectos identificados, más de 500,000 especies se alimentan de las hojas verdes. Alrededor del 75% de ellos tienen una dieta restringida; es decir, comen sólo un rango limitado de especies, a veces siendo incluso especies específicas (Chapman, 2009). Este tipo de insectos es de gran preocupación para la agricultura debido a que se estima que alrededor de 10,000 especies de insectos son plagas, comprometiendo la producción de alimentos, ya sea en el campo o después de la cosecha (Ware & Whitacre, 2004) Actualmente alrededor de 14-25% de la producción total de la agricultura se pierde debido a las plagas (DeVilliers & Hoisington, 2011).

Con el fin de disminuir las numerosas pérdidas agrícolas que son causadas por insectos en la agricultura, varios productos químicos se han usado para matar o inhibir sus hábitos de reproducción y alimentación. Los productos químicos, conocidos como insecticidas, son capaces de interferir en el metabolismo del insecto y alteran de tal manera su organismo que la plaga no puede alimentarse en el cultivo o la cosecha o incluso reproducirse más. Los insecticidas se usan de diferentes maneras, en función de las características fisicoquímicas de cada sustancia química, el área que necesita ser cubierta y la clase de insecto a controlar.

La aplicación típica de insecticidas en los cultivos se hace por pulverización de una solución, emulsión o suspensión coloidal que contiene el compuesto químico activo. Esta mezcla se prepara usando un líquido como un vehículo, normalmente agua, para asegurar una distribución homogénea. Sin embargo, debido a varios procesos de degradación, tales como lixiviación o la destrucción por la luz, la temperatura, el microorganismo o incluso el agua (hidrólisis), sólo una pequeña cantidad de estos productos químicos llega al sitio de destino. Por lo anterior, las concentraciones

aplicadas de estos compuestos han sido mucho más altas que las necesarias y sin embargo, la concentración que alcanza su objetivo podría ser inferior a la mínima eficaz.

De acuerdo a la FAO (por sus siglas en inglés: *Food and Agriculture Organization*) se estima que anualmente se utilizan en los cultivos 2.5 millones de toneladas de pesticidas (FAO, 2014); mientras que, el uso esporádico aumenta la resistencia de las plagas e impacta en la calidad de los alimentos, su mal uso y de forma excesiva generan residuos considerables, añadiendo a estos factores el costo, el daño ocasionado al medio ambiente y a la salud pública (Abhilash & Singh, 2009); (Kohler & Triebeskorn, 2013).

Sin embargo, se ha estimado que más del 90% de los plaguicidas aplicados se pierden al aire durante la etapa de aplicación y durante la escorrentía, lo que afecta a los costos de los agricultores así como a los ambientales (Ghormade, Deshpande, & Paknikar, 2011); (Stephenson, 2003). Por lo tanto, los métodos de aplicación de plaguicidas seguros y eficientes son esenciales para la prevención de los efectos negativos. Debido a lo anterior una nueva alternativa en la aplicación de plaguicidas es la encapsulación de los mismos en una matriz polimérica para generar una liberación controlada de agentes en el control de plagas, así como nutrientes para las plantas (Ghormade, Deshpande, & Paknikar, 2011); (Gonzalez, Gutierrez, Ferrero, & Band, 2014).

Por tanto, es importante desarrollar nuevas formulaciones de insecticidas que sean altamente eficaces y seguras (para el trabajador y para el medio ambiente), y que impliquen una baja relación costo/producción. En este sentido, las formulaciones de liberación controlada de plaguicidas se han hecho necesario en los últimos años, ya que a menudo aumentan su eficacia en dosis reducidas (Sopeña, Magreda, & Morillo, 2009).

Por esta razón se hace necesaria la síntesis de nuevos materiales poliméricos biodegradables que permitan la aplicación y la liberación controlada de ingredientes activos. De esta manera se evita la aplicación repetida y excesiva que podrían causar consecuencias indeseables y graves a los ecosistemas, (Panagiotakopulu, Buckland, Day, Sarpaki, & Doumas, 1995) así como a la salud humana. El objetivo de este proyecto fue sintetizar y caracterizar perlas a base de alginato de sodio que permitan la adecuada incorporación del ingrediente activo (insecticida), para su posterior evaluación como sistema de liberación controlada.

## 1. FUNDAMENTOS

La agricultura es uno de los principales pilares de crecimiento de la población humana, ya que provee a la humanidad de varios productos importantes: alimentos, madera, combustible y productos para el cuidado de la salud. Con el fin de combatir los bajos rendimientos en la producción de los cultivos, causados por los insectos, son utilizados varios productos químicos para matar o inhibir sus hábitos de reproducción y alimentación. Esas clases de compuestos conocidos como insecticidas, son capaces de interferir en el metabolismo del insecto, alteran su organismo de tal manera que la plaga no puede reproducirse ni alimentarse del cultivo o de la cosecha. Hoy en día, los insecticidas se emplean ampliamente en todo el mundo, algunos ingredientes activos (imidacloprid, lambda-cialotrina, etc) son extremadamente eficaces en el control o incluso en erradicar casi todas las plagas agrícolas (Panagiotakopulu, Buckland, Day, Sarpaki, & Doumas, 1995)P.

En los últimos años, la búsqueda de nuevas tecnologías para el mejoramiento en el control de plagas y el aumento en la eficiencia del uso de plaguicidas, ha promovido el desarrollo de estudios enfocados en la protección de ingredientes activos ia, mediante tecnologías de encapsulamiento; éstas tecnologías, tienen como principal función proteger al ia presente en los agroquímicos, mediante el desarrollo de formulaciones de liberación controlada a través de materiales inertes; siendo estos últimos, los responsables de la protección y la gestión de la velocidad de liberación del compuesto en el sitio de destino, en un período de tiempo definido. El objetivo principal de los sistemas de liberación controlada está en regular la disponibilidad del compuesto activo después de la aplicación (Wilkins, 2004). El mayor campo de aplicación de las formulaciones de liberación controlada está dividido en dos grandes campos agrícolas: la nutrición y la protección. La primera, se emplea en la entrega de fertilizantes (Xie, Ni, Zhang, & Wang, 2011); (Xie, Liu, Ni, & Wang, 2012). En la protección de campos agrícolas, estas formulaciones se utilizan sobre todo para el manejo de los insectos (plaga) de una manera sostenible (Park y col, 2010);

(US Patente nº US 20120156165 A1 20120621, 2012), no obstante, también se pueden aplicar para bloquear el crecimiento de las malas hierbas (WO Patente nº 2010003499 A2 20100114, 2010).

Alonso y col. en el 2013, desarrolló un proceso de encapsulación con  $\beta$ -ciclodextrina y algunos insecticidas nicotinoides como acetamiprid, imidacloprid y tiacloprid; así como, insecticidas piretroides como esbiothrina, permethrina, tetramethrina, d-fenotrina, ciflutrina,  $\alpha$ -cipermetrina y deltametrina, así mismo incluyendo carbamatos y tebuconazol. La formación de complejos de inclusión entre plaguicidas y  $\beta$ -ciclodextrinas constituye un ambiente seguro y un proceso industrial económicamente sostenible, esto debido a que el plaguicida es microencapsulado en la molécula de la  $\beta$ -ciclodextrinas. Por lo tanto, estas tecnologías establecidas ofrecen importantes beneficios para la industria de los plaguicidas con respecto a la química verde, y para la seguridad de los operadores (Alonso y col, 2013).

Otro estudio realizado por Jitendra Kumar y col. en el 2004, consistió en realizar la liberación controlada de insecticida imidacloprid de matrices sintetizadas con carboximetilcelulosa, poliestireno y cloruro de polivinilo, las cuales liberaron imidacloprid en agua en un periodo de 9-36 días y en suelo la liberación se mantuvo entre 24-46 días respectivamente (Kumar, Singh, Walia, Jain , & Parmar, 2004).

Loha y col. en el 2012 prepararon formulaciones de liberación controlada de  $\beta$ -ciflutrina, un insecticida de contacto de amplio espectro no sistémico con copolímeros anfíflicos basados en poli (etilenglicol), copolímeros de polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares y diversos ésteres de dimetilo y dimetil isoftalato. La evaluación de la liberación de la  $\beta$ -ciflutrina se realizó colocando las nanoformulaciones en Habas de Mung verdes (gramo verde) para observar la eficacia contra la Coleoptera: *bruchidae*. Los resultados sugieren que, dependiendo de la matriz de polímero utilizada, la tasa de aplicación de  $\beta$ -ciflutrina puede

optimizarse para lograr el control de insectos en el nivel y período deseados (Loha, Shakil, Kumar, Singh, & Srivastava, 2012).

En el 2012, Adak y col. estudiaron la aplicación de imidacloprid para eliminar y controlar las plagas en soja (*Glycine max*), después de la aplicación del insecticida realizó un estudio en la planta, para detectar la presencia de éste, encontrando que la soja no se vio afectado por el tratamiento de liberación controlada, ya que los residuos de imidacloprid en la semilla y en la cosecha no fueron detectables (Adak, Kumar , Dey, Shakil, & Walia, 2012).

Algunos otros ejemplos de ingredientes activos microencapsulados que han sido reportados en las investigaciones de los últimos años son: imidacloprid (Flores-Cespedes y col., 2012); (Fernandez-Perez, Garrido-Herrera, & Gonzalez-Pradas, 2011); etofenprox (Hwang, y col., 2011), butoxido de piperonilo y deltametrina (WO Patente nº 2010015256 A2 20100211, 2010), aceite esencial de ajo (Yang, Li, Zhu, & Lei, 2009), bifentrina (Liu, Tong, & Prud'homme, 2008), itraconazol (US Patente nº 20050249786 A1 20051110, 2005), así como microesferas de carbaril (Quaglia y col, 2001) con el mismo efecto que los microencapsulados de liberación prolongada del ingrediente activo.

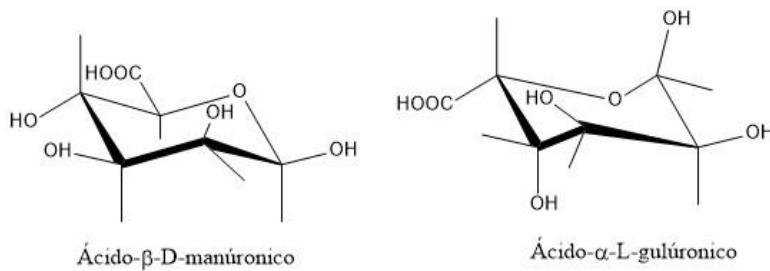
Wang y col. en el 2017, realizaron películas compuestas de polivinil alcohol-almidón, para la liberación controlada del herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D), obteniendo resultados de liberación favorables en agua. Por otro lado, a las mismas películas les agregó montmorillonita de sodio y alginato y, obtuvo una reducción significativa en la velocidad de liberación y se mantuvo la liberación durante un período más largo. En cuanto a la liberación en suelo, observó que la lixiviación a través de la capa de suelo mostró que la película cargada con el herbicida poseía buenas propiedades de liberación. La cantidad acumulada lixiviada del herbicida 2,4-D después de ocho riegos se redujo al 57.6% del 100% (Wang, y col., 2017)

En el 2017, Xiang y colaboradores, desarrollaron un nanosistema formado por clorpirifos, polidopamina, atapulgita y alginato de calcio. En el mismo sistema se estructuró una nano-red para obtener perlas porosas de hidrogel con una base de alginato de calcio. Dichas perlas colapsaron en solución alcalina y provocaron la liberación del clorpirifos, mostrando un buen rendimiento de liberación controlada en respuesta a los pH's en estudio (5.5, 7.0 y 8.0) (Xiang y col., 2017)

## 1.1 Alginato

Los alginatos, componentes estructurales de la pared celular de las algas, son los polisacáridos más abundantes que se encuentran en las algas marinas; su principal función es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de retener agua. Los alginatos son extraídos principalmente de tres especies de algas marrones (*Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, y *Macrosystis pyrifera*). En su estado natural, los alginatos se presentan como una mezcla de sales de los cationes que comúnmente se localizan en el mar, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Las proporciones en las que estos iones están unidos al alginato dependen de su composición, así como de la selectividad de enlace de los cationes alcalinotérreos por el alginato (Avendaño-Romero, López-Malo, & Palou, 2013).

Los alginatos (Figura 1.1) son una familia de polisacáridos lineales, conteniendo cantidades variables de ácido  $\beta$ -D-manurónico y de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico su composición está determinada por la relación característica manurónico/gulurónico, y sus secuencias varían dependiendo de la fuente de la cual proviene el polisacárido. Este polímero debe su carácter polianiónico a los grupos carboxilo que aparecen a lo largo de la cadena. La composición y extensión de las secuencias y el peso molecular determinan las propiedades físicas de los alginatos (Lupo, González , & Maestro, 2012).



**Figura 1.1.** Estructura química del alginato.

### 1.1.1 Caracterización del alginato.

#### Peso Molecular

El peso molecular promedio define las propiedades físicas y químicas de un polímero, el cual es formado por macromoléculas de distinta longitud, por lo anterior, el peso molecular está determinado por una gran cantidad de variables las cuales dependen de la forma de síntesis utilizada. El peso molecular promedio se puede obtener midiendo la viscosidad de disoluciones de polímeros a diferentes concentraciones, basándose en la capacidad que presentan las macromoléculas de aumentar considerablemente la viscosidad de los líquidos en los que están disueltos, incluso a pequeñas concentraciones, por lo anterior, la viscosidad aumenta con el peso molecular de las cadenas (López-Carrasco, 2014).

Para determinar la viscosidad capilar se utilizan las siguientes ecuaciones, así como para determinar la viscosidad reducida ( $\eta_{red}$ ), inherente ( $\eta_{inh}$ ) e intrínseca ( $[\eta]$ ).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t}{t_s} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (4)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (5)$$

Donde:

$\eta$  = viscosidad de la solución.

$\eta_s$  = viscosidad del solvente.

$t$  = tiempo de elución de la solución

$t_s$  = tiempo de elución del solvente.

$\eta_{rel}$  = viscosidad relativa, adimensional.

$\eta_{sp}$  = viscosidad específica, adimensional.

$\eta_{red}$  = viscosidad reducida, dL/g.

$\eta_{inh}$  = viscosidad inherente, dL/g.

$[\eta]$  = viscosidad intrínseca, dL/g.

El peso molecular promedio se relaciona con la viscosidad intrínseca del alginato de sodio por medio de la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^\alpha \quad (6)$$

Donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca,  $\bar{M}_v$  es la masa molar promedio de viscosidad, y  $K$  y  $\alpha$  son constantes para un sistema polímero/solvente, en este caso los valores son:  $K = 7.3 \times 10^{-4}$  dLg<sup>-1</sup>,  $\alpha = 0.92$  a 25°C (Pamies, Rodríguez Schmidt, López Martínez, & García de la Torre, 2010).

### Composición del alginato

Para determinar la composición del alginato de sodio, Filipov y Kohn, en 1974, propusieron un método para evaluar el ratio ácido manuronico/ácido gulurónico (M/G) mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). (Filippov & Kohn, 1974).

### **Pureza del alginato**

Una de las principales características del alginato de sodio es su capacidad de gelificación, lo cual depende de la cantidad de ácido manurónico y ácido gulurónico presentes en la estructura del polímero, lo cual determina las propiedades estructurales del mismo. Esta característica de gelificación es utilizada para determinar la pureza el alginato de sodio, mediante la siguiente fórmula (Hernández-Carmona, Arvizu-Higuera, & Rodriguez-Montesinos, 1999).

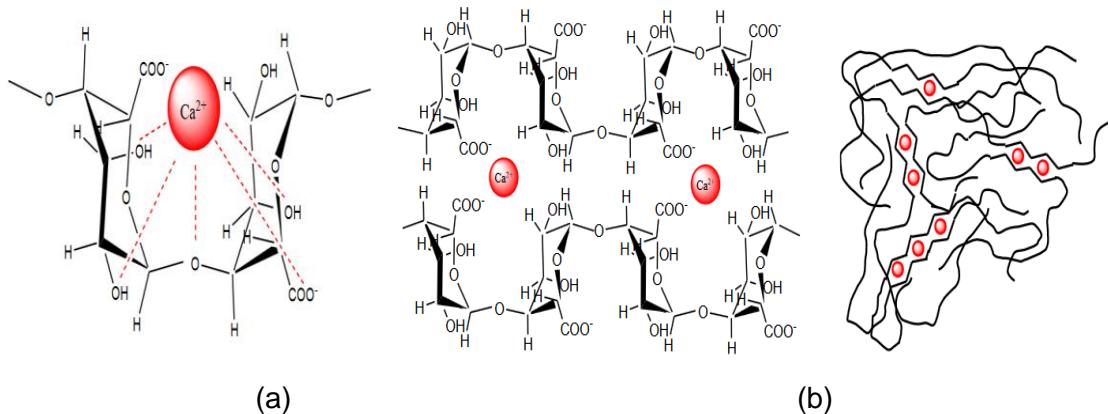
$$\text{Pureza} = \frac{\text{Peso del precipitado}}{\text{Peso del alginato base seca}} \times 100 \quad (7)$$

#### **1.1.2 Entrecruzamiento del alginato**

El entrecruzamiento es el proceso mediante el cual se unen químicamente dos o más moléculas, generalmente polímeros, por enlaces covalentes o iónicos (Alvarado, 2009). Cuando dos cadenas de bloque gulurónico de alginato se alinean se forman sitios de coordinación debido a la formación de bucles de estas cadenas. Las actividades que se llevan a cabo entre ellas tienen el tamaño adecuado para acomodar un catión; por ejemplo, el ion calcio; además los grupos carboxílicos y otros átomos de oxígeno electronegativos, son ligandos favorables y permiten un alto grado de coordinación con los iones calcio, esto es llamado el modelo de la caja de huevos, como se observa en la Figura 1.2. b. (Lencina, 2013).

Por esta circunstancia estructural se pueden emplear cationes polivalentes como agentes entrecruzantes para solidificar soluciones de alginato de sodio y formar hidrogeles mecánicamente estables. El catión más empleado para este proceso es el catión calcio  $\text{Ca}^{2+}$ , aunque también se emplean  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , entre otros. Cuando se suministran dichos cationes, comienzan a remplazar al sodio en los extremos

carboxílicos del alginato. Por su valencia múltiple, estos cationes actúan atrayendo electrostáticamente los extremos aniónicos de dos cadenas adyacentes de alginato como se muestra en la Figura 1.2.a. (Alvarado, 2009).



**Figura 1.2.** Interacciones electrostáticas entre el bloque gulurónico y los iones calcio bivalentes (a), y representación de la estructura “caja de huevo” (b).

La estabilidad del hidrogel depende de la composición química del alginato empleado y del catión polivalente (entrecruzante empleado), por lo que la solución en la cual se forma el hidrogel, debe tener una concentración mínima del ion entrecruzante para evitar la disgregación del alginato entrecruzado (Alvarado, 2009).

En la formación de las perlas de alginato, al entrecruzarse las cadenas del polímero con el cloruro de calcio, ocurre la reacción de intercambio iónico, en la que el sodio es remplazado por el calcio dando al hidrogel su consistencia sólida característica. Dado que esta reacción se supone reversible, es posible en principio reemplazar el calcio a su vez con otros iones. Por ejemplo, si las partículas de alginato de calcio se dejan en una solución que contenga iones aluminio  $\text{Al}^{3+}$ , el aluminio puede intercambiarse con el calcio, por su mayor valencia, el gel de alginato de aluminio tiene una mayor dureza que el de alginato de calcio. En agua destilada el intercambio ocurriría entre los iones calcio  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones hidrógeno  $\text{H}^+$ , dando

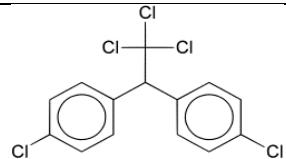
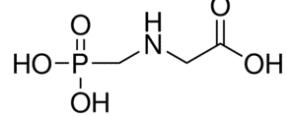
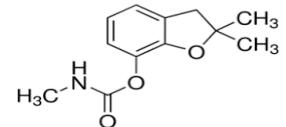
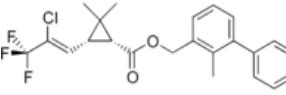
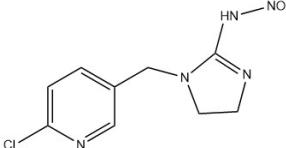
lugar a la formación del ácido algínico. Por otro lado, si la solución contiene una elevada concentración de iones sodio ( $\text{Na}^+$ ), éstos remplazarán al calcio regenerando así el alginato de sodio (Cheong & Zhitomirsky, 2008).

## 1.2 Insecticidas

Los insecticidas son sustancias que sirven para combatir a los organismos que afectan el desarrollo de los cultivos y del ganado. Normalmente, incluyen compuestos de las clases de organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, piretroides sintéticos y nicotinoides. Los dos primeros son inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa, mientras que los tres últimos afectan los canales iónicos de las neuronas, los cuales son regulados por voltaje y sirven para transmitir impulsos nerviosos a través de potenciales de acción que se esparcen por las dendritas y axones. Todos los organismos con un sistema neuronal pueden ser afectados por estas clases de compuestos químicos (Skinner, 2005).

Los insecticidas tienen diferentes clasificaciones, dependiendo de la toxicidad, persistencia, estructura química, su uso o el modo de acción. La Tabla 1.1 muestra algunos insecticidas junto con sus características y clases químicas generales, así como la clasificación desarrollada y aprobada por el Comité de Acción para la Resistencia a los Insecticidas (IRAC), según su modo de acción.

**Tabla 1. 1.** Clases químicas y características generales de algunos insecticidas.  
(Nicolopoulou-Stamati, Maipas, Kotampasi, Stamatis, & Hens, 2016).

| Clase química    | Ejemplo      | Mecanismo de acción   |
|------------------|--------------|---|
| Organoclorados   | DDT          |  Afecta el cierre de los canales de sodio de las neuronas.                                |
| Organofosforados | Glifosato    |  Inhibidores de la acetilcolinesterasa.<br>Afectan irreversiblemente el sistema nervioso. |
| Carbamatos       | Carbofuran   |  Inhibidores de acetilcolinesterasa.<br>Afectan irreversiblemente el sistema nervioso.    |
| Piretroides      | Bifentrina   |  Bloqueo de los canales iónicos neuronales.<br>Afectan el sistema nervioso.               |
| Neonicotinoides  | Imidacloprid |  Efectos sobre la acetilcolina.<br>Afectan el sistema nervioso.                         |

La familia de insecticidas denominada neonicotinoides fue descubierta a finales de la década de los 80', son una clase relativamente nueva de insecticidas derivados de la nicotina (Estrada, Berrouet, & Andrés, 2016). Los cuales actúan en el sistema nervioso central de los insectos (García y col., 2018) tienen su sitio de acción en los receptores nicotínicos del acetilcolina y por ellos su modo de acción es sobre el sistema nervioso (Carrillo, Neira, Silvestre, & Valdivia, 2015) debido a su alta neurotoxicidad para los insectos son muy eficaces en el control de ciertas plagas (García y col., 2018)

Estas sustancias conocidas como neonicotinoides incluye varios insecticidas, entre los más conocidos están los siguientes: imidacloprid, tiametoxam, clotianidina,

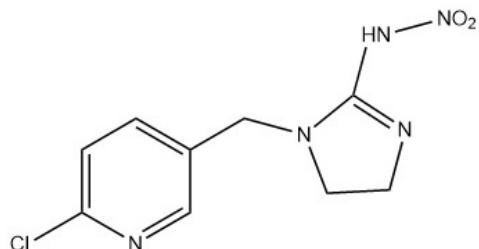
dinotefurano, nitenpiram, acetamiprida y tiacloprida (Bayer, 2017). Pueden ser aplicados en tratamientos foliares, en gránulos en el suelo o como recubrimiento de semillas, por lo tanto, se han convertido en una de las clases de insecticidas más utilizados en agricultura (García y col., 2018). Los neonicotinoides por sus características fisicoquímicas son absorbidos por las raíces de las plantas y distribuidos en toda su estructura y las vuelve tóxicas por periodos variables de tiempo (Estrada, Berrouet, & Andrés, 2016). Tienen propiedades sistémicas, por lo que son absorbidos por la totalidad del sistema vascular de la planta y provocando que todas las partes de las plantas en crecimiento contengan residuos de los plaguicidas, incluso el polen y el néctar (García y col., 2018). La toxicidad de los neonicotinoides en mamíferos y seres humanos es muy baja, siendo ese uno de los motivos por los que estos insecticidas han reemplazado a muchos productos más antiguos que tenían un perfil de seguridad humano menos favorable (Bayer, 2017).

Estos compuestos tienen actividad contra diferentes organismos que afectan gran variedad de cultivos, entre ellos: *Aphidae* (áfidos), *Aleyrodidae* (mosca blanca), *Cicadellidae* (chicharras), *Chrysomelidae* (gusano de la raíz del maíz), *Elateridae* (gusano de alambre), *Pseudococcidae* (cochinillas) y ácaros fitófagos (Estrada, Berrouet, & Andrés, 2016).

### **Imidacloprid**

Su nombre químico es 1-(6-cloro-3-piridin-3-ilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamida (Figura 1.3), es un insecticida neonicotinoide, el cual actúa directamente en el sistema nervioso, por lo tanto es clasificado como neuroactivo y es obtenido a partir de la nicotina. Se caracteriza por tener un modo de acción sistémico y de contacto, un amplio espectro de acción y la posibilidad de ser absorbido tanto por follaje como por raíces. Además, posee un mecanismo de acción diferente al de la mayoría de los insecticidas, por lo que no se han registrado casos de resistencia en

las plagas, posee un efecto residual de varias semanas y una baja toxicidad para mamíferos (Collavino & Giménez, 2008).

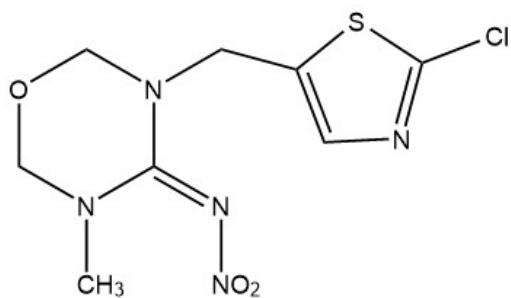


**Figura 1.3.** Estructura química del imidacloprid.

El imidacloprid tiene una amplia variedad de usos en los suelos, las semillas y la aplicación hacia las plantas. Se utiliza para controlar a los insectos chupadores, a los ácaros y también los saltamontes de la hoja y de la planta del arroz, los áfidos o pulgones, los trips y la mosca blanca (Cox, 2001).

### **Tiametoxam**

Es un compuesto neonicotinoide con propiedades insecticidas de amplio aspecto (FAO, 2010). Su nombre químico por la IUPAC [3- (2-cloro-1,3-tiazol5-ilmetil) -5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno (nitro) amina] (Figura 1.4) (PubChem, 2018). Presenta una fórmula condensada  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{S}$  con peso molecular 291.71 g/mol. Fue descubierto por Ciba (actualmente Syngenta), es una nueva clase de neonicotinoides de segunda generación (Kumar, Srivastava, Chauhan, & Srivastava, 2013). Pertenece a la subclase tanicotinilo, fue sintetizado por primera vez en 1991 (Maienfisch, 2006). Se ha convertido en el segundo neonicotinoide de comercialización más grande del mundo (Zhang, Zhang, Ni, Ma, & Li, 2014).



**Figura 1.4.** Fórmula estructural de tiametoxam.

Pertenece a la clase química de insecticidas de alto consumo, debido a que supera el 15% del mercado total de los insecticidas. Su éxito se basa en sus propiedades químicas y biológicas únicas, como la actividad insecticida de amplio espectro, las bajas tasas de aplicación, las excelentes características sistémicas, el perfil de seguridad favorable y un nuevo modo de acción (Maienfisch, 2006). El tiametoxam afecta selectivamente al sistema nervioso de los insectos al actuar como agonista de los receptores nicotínicos de acetilcolina, bloqueando las vías neuronales y atrayendo la acumulación del neurotransmisor acetilcolina (Zhang, Zhang, Ni, Ma, & Li, 2014). Sus propiedades sistémicas han resultado en su uso contra insectos de alimentación foliar mediante el tratamiento de semillas, la aplicación al suelo, a través de sistemas de riego o aplicados a los troncos de los árboles, también está registrado para aplicación foliar directa (FAO, 2010).

Se utiliza a menudo para controlar los insectos en los cultivos de papa, tales como los saltamontes, los pulgones y los escarabajos. Esta registrado para su uso en numerosos cultivos en muchos países contra insectos que chupan y mastican vegetales, plantas ornamentales, cultivos de campo, cítricos, algodón y arroz (Kumar, Srivastava, Chauhan, & Srivastava, 2013).

### 1.3 Hidrogeles

La forma no hidratada de un hidrogel se denomina xerogel, el cual es una red tridimensional de cadenas flexibles que se hinchan en presencia de un líquido, cuando el líquido es agua recibe el nombre de hidrogel, que al hincharse un xerogel aumenta considerablemente su volumen pero mantiene su forma hasta alcanzar su equilibrio físico-químico, no se disuelve en los líquidos formando así materiales blandos y elásticos (Carhuapoma & Santiago, 2005); (Echeverri, Vallejo, & Londoño, 2009); (Patachia & Baciu, 2007).

Los hidrogeles son materiales poliméricos que poseen unas características importantes, son hidrófilos, insolubles en agua y en presencia de agua se hinchan aumentando su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico químico. Los métodos tradicionales de síntesis de hidrogeles incluyen reticulación, copolimerización, reticulación mediante reactivos precursores de polímeros, y la reticulación a través de reacción polímero-polímero. En la síntesis de un hidrogel, junto a los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se necesita de un agente entrecruzante, que va a ser el responsable de la estructura reticulada del gel (Kopeček, 2007).

Algunas de las propiedades más importantes que presentan los hidrogeles es el grado de hinchamiento, la permeabilidad para disolver diferentes solutos y su capacidad de adsorción (Ortiz, Antonio-Cruz, Cruz-Gómez, Mendoza-Martínez, & Morales-Cepeda, 2006). Con base en la naturaleza, los grupos presentes, sus propiedades mecánicas y estructurales, éstos pueden clasificarse de diferente manera.

Según la naturaleza de las uniones existentes entre los materiales utilizados en la síntesis del hidrogel, pueden clasificarse en físicos y químicos. Los primeros tienen cadenas conectadas por fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno o enredamientos en la cadena polimérica. Los hidrogeles químicos o entrecruzados están unidos por enlaces covalentes, debido a que este tipo de enlace es muy fuerte, su ruptura da como resultado la degradación del material (Katime, Katime, & Katime, 2003); (Patachia & Baciu, 2007); (Liu y col., 2016).

Los polímeros son una parte importante en la vida cotidiana, los productos hechos a partir de polímeros pueden ser artículos sofisticados, tales como los biomateriales (prótesis de cadera y rodilla articulaciones) y materiales aeroespaciales. Una de las razones de la gran popularidad exhibida de los polímeros es su facilidad de procesamiento. Las propiedades de los polímeros se pueden adaptar para satisfacer las necesidades específicas variando la estructura de los monómeros y el peso molecular. La flexibilidad también se puede variar a través de la presencia de ramificaciones de cadena lateral y de acuerdo con las longitudes y las polaridades en las cadenas laterales. El grado de cristalinidad se puede controlar a través de la cantidad y de la orientación impartida a los polímeros durante el procesamiento, a través de copolimerización mediante la mezcla con otros polímeros y la incorporación de una enorme gama de compuestos, lo cual puede llevarse a cabo a través de interacciones electrostáticas, enlaces covalentes y no covalentes (Puoci y col., 2008).

Es importante conocer las características estructurales del hidrogel, ya que de esta forma se determinan sus propiedades estructurales, morfológicas, porosidad, así como la capacidad de retener agua y el tamaño del hidrogel obtenido. Entre las caracterizaciones más frecuentes se tienen las que se describen a continuación.

### **Fracción de agua**

En los hidrogeles, la cantidad de agua es esencial, debido a que controla la mayoría de sus propiedades mecánicas y superficiales, su permeabilidad y su biocompatibilidad. La composición química del hidrogel y el entrecruzamiento afectan el contenido de agua en el equilibrio (Katime, 2003). Para determinar la cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio se utiliza la siguiente expresión:

$$W_T = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}} \quad (8)$$

Donde  $W_T$  es la fracción de agua en peso.

### **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier**

La Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (por sus siglas en inglés FTIR-ATR) es una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura química de las moléculas. Esta técnica se basa en el principio de que la radiación infrarroja excita transiciones vibratorias de las moléculas (Sócrates, 2004). El espectro de vibración se considera una propiedad física única y es característica de cada molécula. Como tal, el espectro de infrarrojo se puede utilizar como una huella dactilar para la identificación de los grupos funcionales de cada uno de los polímeros precursores en la síntesis de materiales y de los enlaces formados por el entrecruzamiento (Coates, 2006; McMurry, 2012).

### **Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite observar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.). Así mismo, puede contar con la técnica de espectroscopía de dispersión de energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que sirve para hacer el análisis elemental con la cual se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a cuatro de manera cualitativa y semicuantitativa (Wiedendanger, 1998).

### **Microscopio estereoscópico**

Los microscopios son instrumentos ópticos o electrónicos con un elevado poder resolutivo, que posibilita la observación de los microorganismos, células y otras estructuras microscópicas, al proporcionar una imagen aumentada virtualmente del tamaño real a total magnitud que posibilitan su observación a través de su empleo. El microscopio estereoscópico difiere del microscopio óptico convencional, no solo en su diseño, sino además en el principio de su poder de aumento y en la finalidad de su empleo.

El principal funcionamiento del microscopio estereoscópico no está basado como en el microscopio óptico en el poder de resolución, sino en su capacidad directa de aumento, por lo que la imagen ampliada se observará en el campo microscópico en el mismo plano que el objeto real, no invirtiendo su posición como sucede con el microscopio de uso común.

### **Área superficial y porosidad (BET)**

El área superficial y porosidad de un material son características importantes capaces de afectar la calidad y la utilidad de muchos materiales. Por esta razón, es importante determinarlas y controlarlas con precisión. Del mismo modo, el conocimiento de la porosidad y de la superficie con frecuencia son claves en la comprensión de la estructura, la formación y las aplicaciones potenciales de diferentes materiales naturales. La técnica más utilizada para la estimación del área superficial es el método BET, donde generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Para poder determinar es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular (Fagerlund, 1973); (Vargas-Rodríguez y col., 2008).

### **1.4 Suelo**

El suelo es la capa superficial de la corteza terrestre en la que viven numerosos organismos y crece la vegetación; sirve de soporte a las plantas y le proporciona los elementos nutritivos necesarios para su desarrollo. El suelo se compone de minerales, materia orgánica, diminutos organismos vegetales y animales, aire y agua. Es una capa delgada que se ha formado muy lentamente, a través de los siglos, con la desintegración de las rocas superficiales por la acción del agua, los cambios de temperatura y el viento. Las plantas y animales que crecen y mueren dentro y sobre el suelo son descompuestos por los microorganismos, siendo transformados en materia orgánica y mezclados con el suelo (FAO, 2014).

Los minerales provienen de la roca madre, que se deshace lentamente o son arrastrados desde otras zonas por el viento y el agua. La materia orgánica es el producto de la descomposición de vegetales y animales muertos, la cual almacena

gran cantidad de agua y es rica en minerales. Los microorganismos pueden ser de dos tipos: los que despedazan la materia orgánica (insectos y lombrices) y los que la descomponen liberando los nutrientes (hongos, bacterias). Éstos viven en el suelo y, además intervienen para que la materia orgánica sea nuevamente utilizada por las plantas, así mismo ayudan a pulverizar las rocas. Mientras que las lombrices e insectos forman poros que permiten la aireación, el almacenaje del agua y el crecimiento de las raíces.

El agua y el aire ocupan los poros, los cuales son los espacios entre las partículas de suelo que se producen por las irregularidades de su forma y tamaño. La distribución y tamaño de los poros es importante, debido a que una excesiva cantidad de poros pequeños origina suelos compactos, pesados, húmedos y un pobre crecimiento de las raíces; así como, demasiados poros grandes forman suelos sueltos que se secan rápidamente, de manera que cuando más pequeño es el poro, más difícil es para la planta absorber agua de él.

Los organismos del suelo y las plantas necesitan agua para vivir. Las plantas la utilizan para mantener sus tejidos, transportar nutrientes y realizar la respiración y nutrición. El agua del suelo es absorbida por las raíces y utilizada en el proceso de fotosíntesis. La disolución de minerales y materia orgánica en el agua facilita su captación por las plantas. Cuando el agua del suelo es escasa, se detiene el crecimiento de las plantas, que llegan a marchitarse y morir. Un exceso de agua desplaza el aire del suelo y limita el aporte de oxígeno para la respiración de las raíces. Además, es la fuente del nitrógeno que transforman las bacterias, haciéndolo aprovechable por las plantas (FAO, 1996).

#### 1.4.1 Caracterización de suelos

El análisis de suelo inicia con la toma de muestra, la cual debe ser representativa del suelo en estudio. El mayor riesgo de error en el análisis de suelo está en la toma de la muestra, por lo que es necesario considerar la época de muestreo, la delimitación de área y la toma de submuestras.

Las técnicas más usadas para la toma de submuestras que sean representativas de un área son varias, las más usuales son: muestreo en zig-zag y muestreo en esquinas y el centro. Este tipo de muestreo se realiza solo en terrenos homogéneos y se recomienda tomar un mínimo de 20 submuestras por cada muestra de suelo en 10 ha (García-Gutierrez & Félix-Herrán, 2014).

#### **pH**

El pH es una de las mediciones más comunes e importantes en los análisis químicos rutinarios de suelo, ya que controla reacciones químicas y biológicas. La determinación del pH es afectada por varios factores tales como: el tipo y cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos que contribuyen a la acidez del suelo, la concentración de sales en la solución, la relación suelo: solución, la presión parcial de dióxido de carbono y el efecto de la suspensión asociado con el potencial de unión, etc. Para la determinación del pH se utiliza el método electrométrico en muestras de suelo en una solución de agua pura. De acuerdo con el valor obtenido, el suelo se clasifica de acuerdo a la siguiente Tabla:

**Tabla 1.2.** Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH.

| Clasificación         | pH        |
|-----------------------|-----------|
| Fuertemente ácido     | < 5.0     |
| Moderadamente ácido   | 5.1 - 6.5 |
| Neutro                | 6.6 - 7.3 |
| Medianamente alcalino | 7.4 - 8.5 |
| Fuertemente alcalino  | > 8.5     |

### **Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica (CE) mide la capacidad del suelo para conducir corriente eléctrica al aprovechar la propiedad de las sales en la conducción de ésta; por lo tanto, la CE mide la concentración de sales solubles presentes en la solución del suelo. Su valor es más alto cuanto más fácil se mueva dicha corriente a través del mismo suelo por una concentración más elevada de sales. Estas sales reducen el potencial osmótico de la solución del suelo, reduciendo al mismo tiempo la disponibilidad de agua para las plantas, a pesar de que el suelo muestre niveles razonables de humedad.

Los problemas de salinidad son más acentuados en regiones áridas y semiáridas (Havlin, Tisdale, Nelson, & Beaton, 2013). La siguiente Tabla muestra la interpretación de los resultados obtenidos en la determinación de la conductividad eléctrica.

**Tabla 1.3.** Interpretación de conductividad eléctrica.

| Conductividad eléctrica<br>dS m <sup>-1</sup> a 25°C | Efectos                               |
|--|---------------------------------------|
| < 1.0  | Efectos despreciables de la salinidad |
| 1.1 - 2.0  | Muy ligeramente salino                |
| 2.1 - 4.0  | Moderadamente salino                  |
| 4.1 - 8.0  | Suelo salino                          |
| 8.1 - 16.0   | Fuertemente salino                    |
| > 16.0   | Muy fuertemente salino                |

### **Materia orgánica**

La materia orgánica de los suelos es el producto de la descomposición química de las excreciones de animales y microorganismos, residuos de plantas o de la degradación de cualquiera de ellos tras su muerte. En general, la materia orgánica se clasifica en compuestos húmicos y no húmicos. La determinación de materia orgánica del suelo es evaluada mediante el contenido de carbono orgánico utilizando el método de Walkley y Black. Este método se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe<sup>3+</sup> y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso. Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar entre suelo y suelo. De acuerdo a los resultados obtenidos, el suelo se clasifica de acuerdo a lo presentado en la Tabla 1.4.

$$\% C \text{ orgánico} = \left( \frac{B-T}{g} \right) (N) (0.39) \times mcf \quad (9)$$

Donde:

- B = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (mL).
- T = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (mL).
- N = Normalidad exacta del sulfato ferroso (valorar por separado al momento de analizar las muestras).
- g = Peso de la muestra empleada (g).
- mcf = Factor de corrección de humedad.

$$\% \text{ Materia orgánica} = \% C \text{ orgánico} \times 1.724 \quad (10)$$

**Tabla 1.4.** Clasificación del suelo de acuerdo con el contenido de materia orgánica.

| Clase                | Materia orgánica (%) |
|----------------------|----------------------|
| Suelos no volcánicos |                      |
| <b>Muy bajo</b>      | < 0.5                |
| <b>Bajo</b>          | 0.6 – 1.5            |
| <b>Medio</b>         | 1.6 – 3.5            |
| <b>Alto</b>          | 3.6 – 6.0            |
| <b>Muy alto</b>      | > 6.0                |

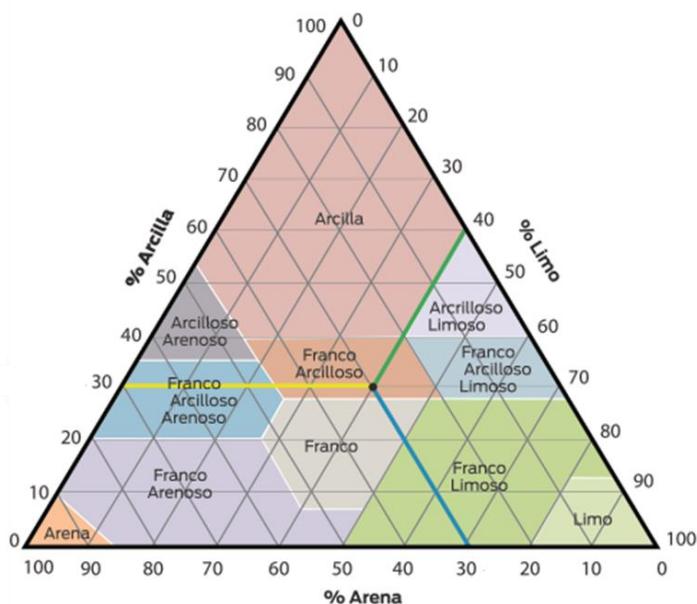
### Textura

La textura indica el contenido relativo de partículas de diferente tamaño, como arena, limo y arcilla, en el suelo. La textura tiene que ver con la facilidad con que se puede trabajar el suelo, la cantidad de agua y aire que retiene y la velocidad con que el agua penetra en el suelo y lo atraviesa. Para la determinación de la textura

del suelo se utiliza el procedimiento de Bouyoucos. La textura del suelo se define como la proporción relativa de grupos dimensionales de partículas y proporciona una idea general de las propiedades físicas del suelo. La determinación de la textura del suelo es rápida y aproximada, consiste en separar los agregados y analizar sólo las partículas. Para reportar los resultados de textura se utilizan las abreviaturas reportadas en la Tabla 1.5, la cual es acorde al Triángulo textural.

**Tabla 1.5.** Interpretación de resultados de textura.

| Clave | Clase de textura       | Clave | Clase de textura |
|-------|------------------------|-------|------------------|
| R     | Arcillosa              | C     | Francosas        |
| RI    | Arcillo limosa         | CI    | Franco limosa    |
| Ra    | Arcillo arenosa        | L     | Limosa           |
| Cr    | Franco arcillosa       | Ca    | Franco arenosa   |
| Crl   | Franco arcillo limosa  | Ac    | Areno franca     |
| Cra   | Franco arcillo arenosa | A     | Arenosa          |



**Figura 1.5.** Triángulo de texturas.

### **Nitrógeno asimilable**

El nitrógeno tiene un papel en la alimentación de las plantas como factor de crecimiento y desarrollo vegetativo. El nitrógeno es uno de los constituyentes de los compuestos orgánicos de los vegetales. Interviene en la multiplicación celular y se considera factor de crecimiento. Es necesario para la formación de los aminoácidos, proteínas, enzimas, etc. De modo que, el aporte del nitrógeno en cantidades óptimas conduce a la obtención de forrajes y granos con mayor contenido proteico. Además, muy recientemente se ha demostrado la relación directa del nitrógeno con el contenido en vitaminas.

La deficiencia en nitrógeno afecta de manera notable al desarrollo de la planta. La carencia de nitrógeno se manifiesta, en primer lugar, en las hojas viejas, que se vuelven cloróticas desde la punta hasta extenderse a la totalidad a través del nervio central. Las hojas adquieren un color verde amarillento y en los casos más graves la planta se marchita y muere por fisiopatía provocada en las plantas por falta de clorofila, que precisa cuatro átomos de nitrógeno para cada molécula (Epstein & Bloom, 2005). Para calcular la cantidad de nitrógeno inorgánico se utiliza la siguiente ecuación:

$$Ni = (M - B) \times N \times 14 \times \frac{Vi}{a} \times \frac{1}{p} \times 1000 \quad (11)$$

Donde:

Ni = Nitrógeno inorgánico.

M, B = Volumen de ácido sulfúrico usados en la titulación de muestra y el blanco respectivamente, mL.

N = Normalidad del ácido.

Vi = Volumen del extractante.

A = Alícuota destilada.

P = Peso de la muestra, g.

Los resultados de los análisis de nitrógeno inorgánico pueden interpretarse conforme a la siguiente Tabla.

**Tabla 1. 6.** Interpretación del contenido de nitrógeno.

| Clase    | N inorgánico en el suelo<br>(mg/kg) |
|----------|-------------------------------------|
| Muy bajo | 0-10                                |
| Bajo     | 10-20                               |
| Medio    | 20-40                               |
| Alto     | 40-60                               |
| Muy alto | >60                                 |

### **Fósforo.**

El fósforo (P) es el segundo nutriente mineral en importancia en la agricultura nacional y mundial, la razón es porque el fósforo es un elemento muy reactivo en el suelo y rápidamente pasa a formas más complejas que son de difícil absorción para las plantas. En otras palabras, gran parte de la superficie agrícola mundial tiene un alto potencial de retención del fósforo, por ejemplo, es fuertemente enlazado a partículas del suelo o fijado en las partículas de la materia orgánica, lo que limita su disponibilidad para los cultivos.

Este método de Bray y Kurtz, es ampliamente utilizado en estudios de fertilidad de suelos para la determinación de fósforo disponible en suelos ácidos. El fósforo determinado con este procedimiento ha mostrado una estrecha relación con la respuesta de los cultivos. La solución extractora de fósforo consiste de una combinación de HCl y NH<sub>4</sub>F la cual remueve formas de fosforo ácido soluble como los fosfatos de calcio y una porción de fosfatos de aluminio y hierro. El NH<sub>4</sub>F disuelve los fosfatos de aluminio y de hierro al formar un ion complejo con estos iones metálicos en solución ácida. Los resultados de los análisis de suelos pueden ser interpretados de manera aproximada con la Tabla 1.7.

$$P = CC \times Vf/VA \times Vi/p \quad (12)$$

Donde:

$P$  = mg de fósforo / kg de suelo

$CC$  = mg de fósforo / L de solución.

$Vf$  = Volumen final de la muestra colorimétrica, mL.

$A$  = Alícuota del extracto usado colorimetría, mL.

$Vi$  = Volumen de la solución empleada para hacer el extracto, mL.

$p$  = peso de la muestra seca al aire, g.

**Tabla 1.7.** Clasificación del suelo de acuerdo con el contenido de fósforo.

| Clase | Disponible en el suelo<br>(mg/kg) |
|-------|-----------------------------------|
| Bajo  | < 15                              |
| Medio | 15 - 30                           |
| Alto  | > 30                              |

### **Potasio asimilable**

El potasio ( $K^+$ ) es un nutriente importante en el crecimiento y desarrollo de las plantas, ya que tiene participación en diferentes procesos bioquímicos y fisiológicos de los vegetales. Desempeña funciones esenciales, un ejemplo de ello es en la fotosíntesis, donde participa en la activación de enzimas e interviene en la producción de adenosín trifosfato (ATP). Así mismo, desempeña un papel esencial en la apertura y cierre de las estomas que regulan la transpiración y absorción de  $CO_2$  (Intagri, 2017).

Para calcular la cantidad de potasio presente se utiliza la siguiente fórmula:

$$K = 2.557 \times \left( \frac{a-b}{w} \right) \quad (13)$$

Donde:

$K$  = Cantidad de Potasio en cmol(+) / kg.

- 
- a = Concentración de potasio medido en la muestra (mg/L).  
 b = Concentración de potasio medido en el blanco (mg/L).

**Tabla 1. 8.** Interpretación de resultados de potasio (K).

| Clase    | Potasio asimilable<br>cmol(+) / kg |
|----------|------------------------------------|
| Muy baja | < 0.2                              |
| Baja     | 0.2 – 0.3                          |
| Media    | 0.3 – 0.6                          |
| Alta     | >0.6                               |

### **Humedad en suelo.**

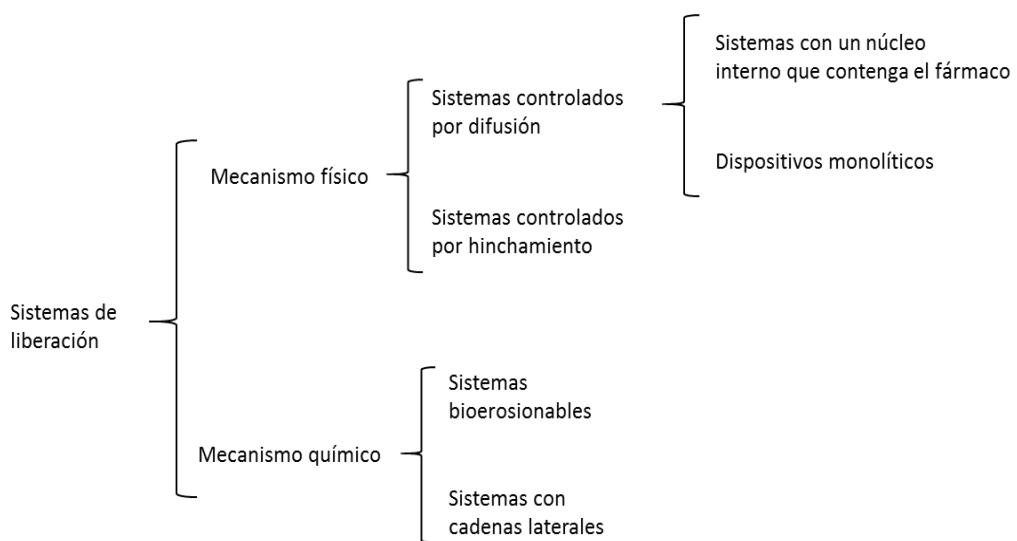
La humedad en el suelo es fundamental en el comportamiento de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. El agua del suelo transporta sustancias a través de éste. El contenido de humedad de un suelo determina los tipos de plantas que crecerán en él y afecta la forma en que se distribuyen las raíces. El contenido de humedad del suelo puede cambiar de forma muy rápida, pudiendo incrementarse en minutos u horas; mientras que, la fase de secado puede tomar semanas o meses. El contenido de humedad de los suelos generalmente se encuentra en un rango de 5 a 50 % cuando se encuentran en la máxima capacidad de retención (capacidad de campo) (Ming Huang, Li, & Sumner M. E., 2011).

Para la determinación del contenido de humedad se utiliza un método gravimétrico, el cual se basa en la medición o determinación de la cantidad de agua expresada en porciento que contiene una muestra de suelo.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra húmeda} - \text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra húmeda}} \times 100 \quad (14)$$

## 1.5 Liberación del ingrediente activo

En un sistema de liberación controlada, la liberación de un ingrediente activo depende de las propiedades del polímero y, en menor medida, de los factores ambientales, como pH, temperatura, humedad y nivel de radiación solar. Estos sistemas deben ser capaces de suministrar el ingrediente activo de forma lenta y continua durante periodos largos de tiempo (Katime, Katime, & Katime, 2003). Los sistemas de liberación controlada se clasifican de acuerdo con el mecanismo con el que actúan (Figura 1.7).

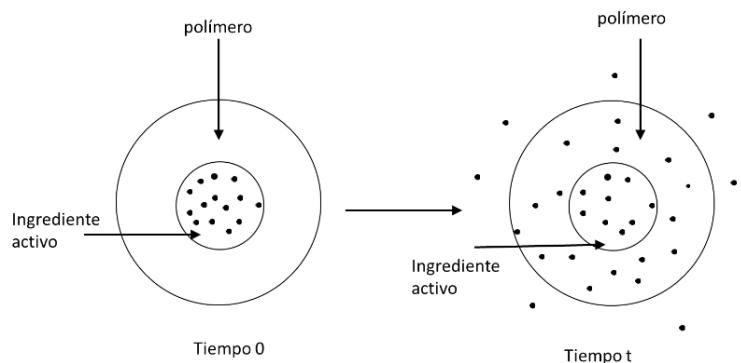


**Figura 1.6.** Mecanismos de liberación (Katime, 2003).

En los sistemas de liberación controlados por un mecanismo físico, el control de la cantidad de producto bioactivo que llega a la zona determinada de aplicación se realiza mediante un fenómeno de difusión del compuesto directamente a través de la estructura molecular del polímero, o bien a través de macro o microporos que existen en la estructura polimérica. Frecuentemente el control por difusión es una combinación de ambos mecanismos (Katime, Katime, & Katime, 2003).

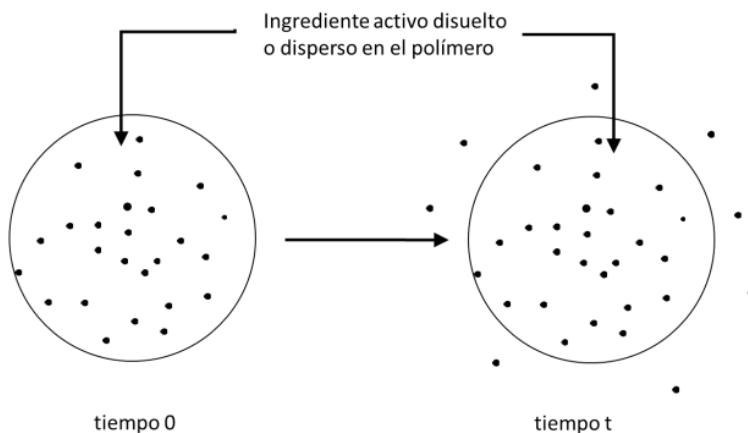
Los mecanismos pueden presentarse de dos formas:

- a) Microcápsula: Es un sistema de núcleo interno, la cual están constituida por un núcleo central, el cual puede ser sólido, líquido, gaseoso o una combinación que contiene el ingrediente activo que se quiere liberar rodeado por una membrana de polímero, delgada y homogénea que controla la velocidad de liberación (Figura 1.7). La función de la corteza es proteger al ingrediente activo de reacciones, evaporación y prevenir la directa exposición con el ambiente (Roy, Singh, Bajpai, & Bajpai, 2014).



**Figura 1.7.** Sistema de liberación controlada con núcleo interno. (Katime, 2003).

- b) Microesfera: es un sistema monolítico donde el ingrediente activo es disuelto y dispersado en un polímero matriz. La liberación del ingrediente activo al medio que lo rodea se produce por difusión molecular a través del soporte o por difusión por los microporos existentes en la matriz polimérica (Figura 1.9) (Roy, Singh, Bajpai, & Bajpai, 2014).



**Figura 1.8.** Sistema de liberación monolítico de difusión controlada (Katime, 2003).

Los hidrogeles tienen características que los hacen útiles en la liberación del ingrediente activo, debido a su carácter hidrófilo, los hidrogeles pueden absorber grandes cantidades de agua (> 90%). Por lo que los mecanismos de liberación de las moléculas a partir de hidrogeles son muy diferentes de los polímeros hidrófobos. El sistema de liberación de núcleo interno y el monolítico se han desarrollado previamente para predecir la liberación de un ingrediente activo desde un hidrogel como una función del tiempo (Chien-Chi & Metters, 2006). Estos modelos son basados en el paso de la limitante de la velocidad para la liberación controlada y se clasifican como sigue:

1. Por difusión.
2. Por el hinchamiento.
3. Por reacción química.

La liberación controlada por difusión es el mecanismo más ampliamente aplicable para la descripción de la liberación del ingrediente activo a partir de hidrogeles. La ley de Fick o de difusión con coeficientes de difusión, ya sea constante o variable se usa comúnmente en el modelado de liberación controlada por difusión (Katime, Katime, & Katime, 2003). Para un sistema de matriz en la que el ingrediente activo

es uniformemente dispersado por toda la matriz, se describe mediante la segunda ley de Fick de la difusión.

$$\frac{dC_A}{dt} = D \frac{d^2C_A}{dx^2} \quad (15)$$

En esta ecuación, se asume de nuevo el coeficiente de difusión del ingrediente activo como una constante. Cuando la difusividad de la concentración es dependiente, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (16)$$

En los modelos de difusión controlada la administración de ingrediente activo a partir de hidrogeles depende en gran medida de determinar empíricamente los coeficientes de difusión. Una vez que el coeficiente de difusión se determina, en las ecuaciones (15)-(16) puede ser resuelto, junto con las condiciones iniciales adecuadas, para producir perfiles de concentración de ingrediente activo que dicten la cinética de liberación.

En el caso de que la difusión se lleve a cabo de forma radial la ecuación para un coeficiente de difusión constante toma la forma:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \left( \frac{\delta^2 C}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C}{\delta r} \right) \quad (17)$$

Sustituyendo

$$u = Cr \quad (18)$$

Entonces se tiene:

---


$$\frac{\delta u}{\delta t} = D \frac{\delta^2 u}{\delta r^2} \quad (19)$$

Por lo tanto, dado que esta es la ecuación representa el flujo lineal en una dimensión, los problemas relacionados a flujo radial en una esfera se pueden deducir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} u &= 0, & r &= 0, & t &> 0 \\ u &= aC_0 & r &= a & t &> 0 \\ u &= rf(r) & t &= 0 & 0 < r < a \end{aligned}$$

$C_0$  corresponde a la concentración constante en la superficie de la esfera, la ecuación (9) corresponde a la difusión que se lleva a cabo en una superficie plana, de espesor  $a$ , con sus extremos,  $r = 0$  y  $r = a$ , mantenido en cero y  $aC_0$  respectivamente, con la distribución inicial  $rf(r)$ .

Si la esfera cuenta inicialmente con concentración uniforme  $C_1$  y la concentración de superficie se mantiene constante en  $C_0$ , la solución se convierte en:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) \quad (20)$$

Si la concentración viene dada por  $r \rightarrow 0$

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) \quad (21)$$

Por lo tanto, la cantidad total de ingrediente activo que entra o sale de la esfera está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-D n^2 \pi^2 t / a^2) \quad (22)$$

El proceso de difusión de solutos que llevan a cabo un proceso de hinchamiento (materiales elastoméricos) cumplen con la Ley de Fick. Dicha ley, describe numerosos casos de difusión de materia o energía en un medio donde inicialmente no existe equilibrio químico. Sin embargo, en los sistemas donde no se lleva a cabo el equilibrio la difusión puede ser o no ser del tipo Fickian (también llamado Fickiano) y en algunas ocasiones la migración en estos sistemas puede atribuirse a la relajación lenta de las cadenas poliméricas, la cual es inducida por el proceso de hinchamiento.

La relajación está relacionada con los tiempos que las cadenas poliméricas requieren para poder acomodar las moléculas y favorecer la difusión del ingrediente activo. Por lo tanto, dependiendo de la velocidad de relajación del polímero en el proceso de hinchamiento puede ser o no del tipo Fickian. Estos sistemas suelen ajustarse a diversos modelos matemáticos para describir el proceso de liberación que se lleva a cabo en la matriz polimérica.

### **1.6. Ajuste a modelos matemáticos para la liberación en agua.**

Con el fin de analizar los mecanismos asociados al proceso de difusión, se ajustaron los resultados obtenidos en la cinética de agua, donde  $M_t$ , corresponde a la concentración del ia a diferentes tiempos, y  $M_\infty$  corresponde a la concentración obtenida en el equilibrio (Aragón Fernández, González Santos, & Fuentes Estevez, 2009) éstos ajustes se realizaron a los siguientes modelos matemáticos descritos a continuación:

### **Ecuación de Higuchi**

Esta ecuación describe el proceso que se lleva a cabo del interior hasta el exterior de la perla, la cual demuestra que la fracción del ingrediente activo es liberado en función de la raíz cuadrada del tiempo y puede representarse de la siguiente forma:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^{1/2} \quad (23)$$

Donde  $M_t/M_\infty$  Es la fracción de soluto que se ha liberado a un tiempo  $t$  y  $K$  es la constante de velocidad de liberación.

### **Ecuación de Korsmeyer y Peppas**

Este modelo permite explicar mecanismos de liberación donde hay erosión o disolución de la matriz, siendo ésta una forma generalizada de Higuchi, la cual se expresa como

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (24)$$

En la cual, la  $K$  es una constante que indica algunas características estructurales y geométricas del sistema de liberación y  $n$  es el exponente que indica el mecanismo de liberación del ingrediente activo.

Cuando  $n$  es 0.50 la liberación del ingrediente activo sigue un mecanismo de difusión de tipo Fickian (cuando se ajusta a ecuación de Korsmeyer y Peppas) o Transporte Caso I; cuando  $n$  toma valores  $0.5 < n < 1$  corresponde a una difusión anómala o no Fickian.

En los casos donde el sistema de liberación es un material poroso, la constante  $n$  puede tomar valores menores que 0.50, debido a que los mecanismos de difusión parciales se combinan a través de una matriz hinchada y de los poros llenos de agua; así mismo  $n < 0.50$  señala la existencia de otro proceso simultáneo al proceso de difusión.

### **Ecuación de Ritger y Peppas**

En 1987, Ritger y Peppas propusieron una ecuación para estudiar la cinética de liberación de diversos ingredientes activos a partir de sistemas planos en los cuales se lleva a cabo una unión de ambos mecanismos Fickian y Caso II.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_1 t^{1/2} + K_2 t \quad (25)$$

Donde  $t$  es el tiempo,  $K_1$  representa la contribución del mecanismo Fickian y  $K_2$  representa el mecanismo de relajación de las cadenas poliméricas.

### **Ecuación de Lindner y Lippold**

Esta ecuación corresponde a una modificación de la Ecuación 24, a la cual le adicionó un término (b) que describe el efecto *Burst*, el cual refiere a la liberación del ingrediente activo que se encuentra en la superficie del sistema de liberación y es liberado al medio inmediatamente después de estar en contacto con éste.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_1 t^n + b \quad (26)$$

### **Ecuación de Peppas y Sahlin**

Esta ecuación corresponde a una modificación propuesta por Rigter y Peppas, con el objeto de generalizarla y de esta forma describir la contribución del proceso de difusión Fickian, así como la contribución del proceso de relajación de las cadenas poliméricas. Dicha ecuación es independiente de cualquier forma geométrica.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_1 t^n + K_2 t^{2n} \quad (27)$$

Donde  $n$  es el exponente de difusión Fickian para un sistema con cualquier forma geométrica.

### **1.7. Determinación del ingrediente activo**

La determinación del ingrediente activo después de la liberación, se llevó a cabo mediante dos métodos, cromatografía líquida de alta eficacia, (HPLC) por sus siglas en inglés (High Performance Liquid Chromatography) y espectrofotometría UV-Visible.

#### **1.7.1. Cromatografía líquida de alta eficacia.**

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla. Consiste en una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil. La fase estacionaria puede estar compuesta por sílica o por algunos polímeros sintéticos, mientras que la fase móvil actúa de portador de la muestra. La muestra en solución es inyectada en la fase móvil y los componentes de la solución emigran de acuerdo a las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna. Estas interacciones químicas determinan la separación

de los contenidos en la muestra. La utilización de los diferentes detectores dependerá de la naturaleza de los compuestos a determinar (Skoog, 2015).

### 1.7.2. Espectrofotometría UV-Visible

La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de compuestos orgánicos muy conjugados; los disolventes para compuestos orgánicos son a menudo el agua y el etanol. La polaridad del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, al igual que, las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro, pueden afectar la absorción en el espectro de un compuesto orgánico (Faraldos & Goberna, 2012).

La espectroscopía UV-Visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces  $\pi$  (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace  $\pi$ . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorbancia UV-Visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional al camino recorrido por la radiación electromagnética y a la concentración de la misma (Owen, 2000), y se expresa según la ecuación:

$$A = abC \quad (28)$$

---

Donde:

$A$  = Absorbancia

$a$  = Absortividad de la especie absorbente ( $\text{L}/\text{mg cm}$ )

$b$  = Espesor del medio absorbente (celda) (cm)

$C$  = Concentración de la especie absorbente en la solución ( $\text{mg/L}$ )

De acuerdo con la ley de Lamber-Beer una gráfica de concentración vs absorbancia será una línea recta con pendiente igual a  $ab$ , sin embargo con frecuencia las mediciones de los sistemas químicos reales arrojan gráficas que no son lineales en todo el rango de concentración que se desea evaluar, por lo que se realizan curvas de calibración relacionando concentración vs. absorbancia para calcular concentraciones de analitos a partir de valores de absorbancia generados por el espectrofotómetro UV-visible en cada lectura (Day & Underwood, 1991).

$$C = \frac{A}{m} \quad (29)$$

Donde:

$C$  = Concentración del analito ( $\text{mg/L}$ )

$A$  = Absorbancia

$m$  = Pendiente de la curva de calibración

Las muestras para espectrofotometría UV-visible suelen ser líquidas. Las muestras son colocadas en una célula transparente, conocida como celda, éstas suelen ser rectangulares de vidrio, plástico o cuarzo de alta calidad, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta ( $b$ ) en la Ley de Lambert-Beer. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles (Wade, 2012); (Faraldos & Goberna, 2012).

---

### 1.8. Cultivo de melón.

El melón (*Cucumis melo L.*), es un fruto que pertenece a la familia de las cucurbitáceas donde también se encuentran el pepino y la calabaza, es uno de los cultivos más importante en México ya que cuenta con gran variedad, entre ellas se encuentran el melón amarillo, melón blanco, melón casaba, melón hami, melón cantalupos. El más destacado en México es el melón cantalupos mejor conocido como melón chino. Actualmente México se encuentra en el 12º lugar a nivel mundial con productos del melón chino con 605,134 toneladas, siendo 96 países que cultivan este fruto; en conjunto generan poco más de 31 millones de toneladas, México cosecha el 2% de ese volumen. Siendo los principales estados Sonora, Coahuila y Guerrero, los cuales aportan el 62.5% de la producción nacional (SAGARPA, 2002).

El melón se adapta a diferentes tipos de suelos, manifestando su mayor desarrollo en suelos franco-arcillosos profundos, con óptimas condiciones de drenaje y aireación. Se siembra a finales de primavera a una profundidad de 25-30 cm del suelo y se cosecha en 4 meses posterior a su plantación. La temperatura ideal para la germinación se encuentra entre 28°C y 32°C, para la floración entre 20°C y 23°C, y para el desarrollo entre 25°C y 30°C, para un buen desarrollo y rendimiento del cultivo, el pH debe encontrarse entre 6 y 7 (Espinoza & Lozada, 2015).

La fertilización es un aspecto de suma relevancia para el cultivo del melón. El profundizar en el conocimiento de los requerimientos de la planta permite incrementar el rendimiento y la calidad del producto. Las plagas son agentes que ocupan un lugar importante en la producción del melón, tanto por los daños directos, como por los costos para su control químico y los virus que transmiten. Entre las principales plagas se encuentran el pulgón, minador de la hoja, chicharrita, gusanos grises-agrotis, mosca blanca, araña roja, melera o pulgón del melón etc (Zepeda, 2018).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Oficio confidencialidad



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México 12/diciembre/2019  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-395-1152/2019

A QUIEN CORRESPONDA  
P R E S E N T E

Por este conducto informo a usted que la tesis de la estudiante del programa del Doctorado en Ciencias Ambientales Beatriz Magdalena Millán Olvera con número de control 8928D0408 es de carácter confidencial, por haber sido desarrollada bajo el Proyecto de Vinculación Empresa-Escuela "Evaluación preliminar de la liberación prolongada de imidacloprid y tiametoxam a partir de un biopolímero natural", llevado a cabo en forma conjunta entre el Instituto Tecnológico de Toluca y la empresa Agricultura Nacional S.A. de C.V.

Dado lo anterior para el examen de grado el jurado dispondrá de la tesis para su evaluación y al término de éste serán regresadas a la División a mi cargo. Se adjunta el oficio de recibido del informe del proyecto realizado, para constancia de la vinculación llevada a cabo.

Sin más por el momento, quedo de usted para cualquier aclaración.



JLGR/imab



Av. Tecnológico 5/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Correut. 208 72 00  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx

Número de registro: RPtl-072  
Fecha de inicio: 2017-04-10  
Término de la certificación: 2021-04-10



## 2.2 Oficio conformidad Agricultura Nacional, S.A. de C.V.

Lerma, México a 10 de diciembre 2019.

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E

Por medio de la presente comunico a usted que recibí el Reporte del Proyecto “Evaluación preliminar de la liberación prolongada de imidacloprid y tiametoxam a partir de un biopolímero natural”, con lo cual se da cumplimiento al Convenio Específico celebrado el ocho de agosto del año dos mil diecinueve por el Instituto Tecnológico de Toluca y Agricultura Nacional S.A. de C.V., el cual tiene carácter de confidencial de acuerdo a la CLÁUSULA DÉCIMO PRIMERA de dicho Convenio.

Sin otro asunto por el momento agradezco la participación del Instituto Tecnológico de Toluca en dicho proyecto.

ATENTAMENTE

Ing. Irvin Ruiz Aguilar  
Gerente de Desarrollo de Formulaciones  
Agricultura Nacional S.A de C.V.

Corporativo San Jerónimo  
Periférico Sur 3325, 3er piso  
Col. San Jerónimo Lídice, 10700, México D.F.  
Tel. 01 (55) 5080 1500 al 59 / 01 800 0211 568

Planta Lerma  
Carretera México - Toluca km 52.5, Col. Parque Industrial Lerma,  
Lerma Edo de México, 52000  
Tel. 01 (728) 285 1957 / 01 (728) 285 1623

Planta Puebla  
Km 5 Carretera Las Bocas SN  
Tlaxcaltepec de Matamoros, Puebla 74400  
Tel. 01 (243) 432 6256 / 01 (243) 432 6271

[www.dracon.com.mx](http://www.dracon.com.mx)