



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES
MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Liberación sostenida de KNO_3 a partir de microesferas compuestas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita para su aplicación en agronomía.

Tesis que para obtener el Grado de:

Maestra en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

Ing. Alexandra Vargas Pérez

Asesora:

Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes

Morelia, Mich, febrero de 2026.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada, con profundo amor y gratitud infinita, a mis padres Juan Vargas e Ilda Pérez, a ustedes, que fueron el primer hogar, el primer ejemplo y la primera certeza. Gracias por creer en mí incluso cuando yo dudé, por sostenerme con paciencia, por enseñarme que el esfuerzo también es una forma de amor y que los sueños se construyen con constancia y fe. Todo lo que soy y todo lo que logro tiene su raíz en ustedes.

A mi hermano Juan, por caminar a mi lado desde siempre, por ser compañía silenciosa, apoyo incondicional y recordatorio constante de que la familia también es fuerza.

A mi hermana Ana Alondra, que partió demasiado pronto, pero cuya existencia breve dejó una huella eterna. Aunque no compartimos tiempo, compartimos esencia. Tu presencia vive en lo invisible, en lo que se siente sin tocarse, y en cada paso que doy con más amor, más sensibilidad y más luz.

Y a mi novio Luis Antonio Sánchez, por llegar a mi vida como una coincidencia que desafía la lógica. Gracias por tu presencia, por tu paciencia y por tu amor en los días de cansancio y en los momentos de duda. Por ser calma, impulso y compañía; por recordarme que incluso en los procesos más exigentes, el amor puede ser un espacio seguro.

Porque al final, este trabajo no solo representa un logro académico, sino la prueba de que el tiempo, las personas y los sueños se entrelazan de forma casi invisible, pero perfecta, para llevarnos exactamente al lugar donde debemos estar.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales que me brindó el espacio académico, los recursos y el acompañamiento necesarios para la realización de este trabajo, contribuyendo de manera fundamental a mi formación profesional y personal.

A mi asesora Ena Athenea Aguilar Reyes, por su guía, su disposición y su valioso conocimiento. Gracias por compartir su experiencia, por la paciencia en el proceso y por las observaciones que fortalecieron este trabajo y mi crecimiento como investigadora.

A los profesores que formaron parte de mi trayectoria académica, por sus enseñanzas, su dedicación y por sembrar en mí la curiosidad científica, el pensamiento crítico y el compromiso con el conocimiento.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo otorgado, el cual hizo posible el desarrollo de este proyecto y representó un respaldo fundamental para la culminación de esta etapa académica.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, directa o indirectamente, formaron parte de este proceso. Cada palabra de aliento, cada consejo y cada gesto de apoyo fueron parte de un camino que hoy se traduce en este logro.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos.....	2
1.1.1. Objetivo general.....	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
1.2. Justificación	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Metas científicas	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Industria agrícola.....	5
2.2. Desarrollo vegetal	5
2.2.1. Macronutrientes y micronutrientes en las plantas	6
2.2.2. Mecanismos de transporte de nutrientes en las plantas	8
2.3. Importancia de los fertilizantes	9
2.3.1. Nitrato de potasio (KNO_3) como fertilizante.....	10
2.4. Microesferas poliméricas	10
2.5. Matrices poliméricas para liberación sostenida de sustancias activas.....	11
2.5.1. Matrices poliméricas.....	11
2.5.2. Carboximetilcelulosa	11
2.5.3. Quitosano.....	13
2.6. Montmorillonita	14
2.7. Mecanismos de liberación de matrices poliméricas.....	15

2.7.1. Sistemas de control por difusión	15
2.7.1.1. Dispositivos de reserva	15
2.7.1.2. Sistemas monolíticos	15
2.7.2. Sistemas de control por contacto con solvente.....	16
2.7.3. Sistemas de control químico.....	17
2.7.3.1. Por erosión de la matriz	17
2.7.3.2. Rompimiento de enlace.....	18
2.7.4. Hinchamiento (<i>Swelling</i>)	19
2.7.5. Solubilidad.....	19
2.8. Método de gelación iónica	19
2.9. Modelos matemáticos de liberación en suelos	20
2.9.1. Modelo de orden cero	20
2.9.2. Modelo de primer orden	21
2.9.3. Modelo de Higuchi	21
2.9.4. Modelo de Hixoon-Crowell.....	21
2.9.5. Modelo de Korsmeyer-Peppas.....	22
2.10. Discusión del estado del arte.....	22
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1. Materiales para la experimentación	31
3.2. Diseño experimental	31
3.3. Procedimientos experimentales	33
3.3.1. Síntesis de microesferas poliméricas	33
3.3.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
3.3.4. Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.3.5. Ensayos de liberación del agente activo en agua	36
3.4. Procedimientos analíticos	36
3.4.1. Porcentaje de carga	36

3.4.2. Porcentaje de hinchamiento	37
3.4.3. Fracción soluble en agua.....	37
CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....	39
4.1. Caracterización de materia prima	39
4.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	42
4.2. Caracterización de microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa	44
4.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	44
4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	45
4.3. Caracterización de microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa/montmorillonita sin carga	47
4.3.1 Caracterización de microesferas CS7/CMC3/MMT	47
4.3.1.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
4.3.1.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	49
4.3.1.3. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	55
4.3.2 Caracterización de microesferas CS8/CMC2/MMT	57
4.3.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	57
4.3.2.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	58
4.3.2.3. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	64
4.4. Caracterización de microesferas con carga.....	65
4.4.1. Caracterización del agente activo.....	65
4.4.1.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	65
4.4.1.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	66
4.4.2. Caracterización de microesferas CS7/CMC3/MMT con carga.....	68
4.4.2.1 <i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)</i>	68
4.4.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	69

4.4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	75
4.4.3. Caracterización de microesferas CS8/CMC2/MMT con carga.....	76
4.4.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	76
4.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	77
4.4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	84
4.4.4. Liberación del agente activo (KNO ₃) en agua	86
4.4.5. Procedimientos analíticos.....	89
4.4.5.1 Porcentaje de carga de las microesferas	89
4.4.5.2 Porcentaje de hinchamiento de microesferas sin carga	90
4.4.5.3 Fracción soluble en agua de microesferas sin carga	91
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	92
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diferencia estructural elemental entre celulosa y carboximetilcelulosa [39-41]	12
Figura 2.2	Vía de biodegradación de la carboximetilcelulosa [42].	13
Figura 2.3	Estructura química de la quitina y el quitosano [45].	14
Figura 2.4	Estructura química de la montmorillonita.	14
Figura 2.5	Sistema monolítico [37].	16
Figura 2.6	Proceso de hinchamiento de la matriz [37].	17
Figura 2.7	Liberación por: a) disolución y b) degradación de la matriz [37]	18
Figura 2.8	Esquema del método ionotrópico [55].	24
Figura 2.9	[A] Imagen SEM de microesferas de quitosano cargadas de urea con un aumento de 100x, [B] Imagen SEM-EDX para microesferas de quitosano [56]	24
Figura 2.10	Espectros FTIR de las esferas híbridas CSM/SA, (CSM/SA–Pb) y (CSM/SA–Cr) [58]	26
Figura 2.11	Micrografías SEM de las esferas híbridas CSM/SA preparadas: a) antes de la adsorción de metales, b) después de la carga de Cr (VI) y c) después de la carga de Pb (II) [58].	27
Figura 2.12	Imágenes SEM de a) Microesfera de ALG, b) Microesfera ALG–IMZ, c) ALG/CEL y d) ALG/CEL–IMZ [60].	28
Figura 2.13	Micrografías SEM y distribución de tamaño de microesferas a) PHB y b) PHBV [63]	29
Figura 3.1	Fórmula química del tripolifosfato de sodio (TPP).	31
Figura 3.2	Diagrama de síntesis de microesferas.	32

Figura 3.3	Imagen descriptiva del método de síntesis de microesferas.	34
Figura 3.4	Microesferas obtenidas mediante gelación iónica. a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.	35
Figura 4.1	Espectros FTIR de: a) quitosano (CS), b) carboximetilcelulosa (CMC), c) tripolifosfato (TPP) y d) montmorillonita (MMT).	41
Figura 4.2	Patrones de DRX de: a) quitosano (CS), b) carboximetilcelulosa (CMC), c) tripolifosfato (TPP) y d) montmorillonita (MMT)	42
Figura 4.3	Espectros FTIR de microesferas con diferentes composiciones: a) CS7/CMC3 y b) CS8/CMC2.	44
Figura 4.4	Patrones de DRX de microesferas con diferentes composiciones a) CS7/CMC3 y b) CS8/CMC2.	46
Figura 4.5	Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50	48
Figura 4.6	Micrografías SEM de microesferas CS7/CMC3/MMT.	50
Figura 4.7	Mapecto elemental de microesferas CS7/CMC3/MMT.	51
Figura 4.8	Espectros EDS de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.	52
Figura 4.9	Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.	54
Figura 4.10	Patrones de DRX de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.	56

Figura 4.11	Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.	58
Figura 4.12	Micrografías SEM de microesferas CS8/CMC2/MMT.	59
Figura 4.13	Mapeo elemental de microesferas CS8/CMC2/MMT.	60
Figura 4.14	Espectros EDS de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.	61
Figura 4.15	Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.	63
Figura 4.16	Patrones de DRX de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50	65
Figura 4.17	Espectro FTIR de nitrato de potasio (KNO_3).	66
Figura 4.18	Difractograma de rayos X de nitrato de potasio (KNO_3).	67
Figura 4.19	Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla y cargadas de KNO_3 : a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C	69
Figura 4.20	Micrografías SEM de microesferas CS7/CMC3/MMT-C	71
Figura 4.21	Espectros EDS de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.	71
Figura 4.22	Mapeo elemental de microesferas con carga: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.	72
Figura 4.23	Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.	74

Figura 4.24	Patrones de DRX de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C	75
Figura 4.25	Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla y cargadas de KNO ₃ : a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C	77
Figura 4.26	Micrografías SEM de microesferas CS8/CMC2/MMT-C	78
Figura 4.27	Espectros EDS de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.	79
Figura 4.28	Mapeo elemental de microesferas con carga: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.	80
Figura 4.29	Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C	83
Figura 4.30	DRX de a) CS8/CMC2/MMT5-C, b) CS8/CMC2/MMT3-C y c) CS8/CMC2/MMT6-C	85
Figura 4.31	Perfiles de liberación de las microesferas QS7/CMC3/MMT-C, a) 6%, b)33% y c)50% de MMT	87
Figura 4.32	Perfiles de liberación de las microesferas QS8/CMC2/MMT MMT-C, a) 6%, b)33% y c)50% de MMT	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Funciones principales de la estructura de las plantas [22]	6
Tabla 2.2	Macroelementos y principales funciones [25]	7
Tabla 2.3	Microelementos y sus principales funciones [25]	8
Tabla 3.1	Composición de las matrices poliméricas y tiempo de entrecruzamiento	32
Tabla 3.2	Composición de la matrices poliméricas y tiempo de entrecruzamiento	33
Tabla 4.1	Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS7/CMC3/MMT sin carga	53
Tabla 4.2	Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS8/CMC2/MMT sin carga	62
Tabla 4.3	Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS7/CMC3/MMT con carga	73
Tabla 4.4	Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS8/CMC2/MMT-C con carga	81
Tabla 4.5	Porcentaje del agente activo (KNO_3) en las microesferas con carga	89
Tabla 4.6	Porcentaje de hinchamiento de las microesferas sin carga	90
Tabla 4.7	Porcentaje de solubilidad de las microesferas sin carga	91

RESUMEN

Una de las principales estrategias a nivel mundial para atender la escasez de alimentos, es el uso de fertilizantes, sin embargo, en la aplicación convencional de estos agroquímicos la liberación es inmediata y da lugar a procesos de lixiviación de productos químicos. La encapsulación de fertilizantes es importante por varias razones, incluyendo la mejora de la eficiencia en la liberación de nutrientes, la reducción de la lixiviación de nutrientes en el suelo, y la promoción de prácticas agrícolas más sostenibles y amigables con el medio ambiente. Al encapsular los nutrientes con recubrimientos biodegradables, se garantiza su liberación sostenida y gradual, lo que permite reducir la cantidad utilizada y minimizar el impacto ambiental. Esta tecnología también puede contribuir a la sostenibilidad agrícola al mejorar la capacidad de retención de agua, la porosidad del suelo, y la viabilidad de las plantas, lo que a su vez puede aumentar la productividad agrícola.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de microesferas a base de quitosano, carboximetilcelulosa y montmorillonita, destinadas a la liberación sostenida de nitrato de potasio (KNO_3). La obtención de las microesferas se realizó mediante el método de gelación iónica, mientras que la incorporación del fertilizante se efectuó por inmersión en una solución saturada de KNO_3 . La caracterización microestructural mediante difracción de rayos X (XRD) reveló que las microesferas presentan una estructura semicristalina, atribuida a la presencia de la arcilla y del compuesto activo. A través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se identificaron los picos característicos correspondientes a los biopolímeros, la montmorillonita y el fertilizante. La morfología superficial se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose estructuras semiesféricas parcialmente colapsadas, con tamaños promedio en el rango de 662 a 799 μm y alcanzando una capacidad de carga con valores hasta 68%. Finalmente, se realizaron estudios de liberación del fertilizante en agua, obteniendo tiempos de liberación de más de 10 h.

Palabras clave: *quitosano, carboximetilcelulosa, montmorillonita, microesferas, gelación iónica, liberación sostenida.*

ABSTRACT

One of the main global strategies for addressing food scarcity is the use of fertilizers. However, in conventional agricultural practices, these agrochemicals are released immediately after application, often leading to significant nutrient losses through leaching. Fertilizer encapsulation has therefore emerged as an important strategy to improve nutrient-use efficiency, reduce soil nutrient leaching, and promote more sustainable and environmentally friendly agricultural practices. By encapsulating nutrients within biodegradable coatings, a sustained and gradual release can be achieved, allowing for reduced fertilizer usage while minimizing environmental impact. Additionally, this technology can contribute to agricultural sustainability by enhancing water retention, improving soil porosity, and increasing plant viability, ultimately leading to higher agricultural productivity.

In this work, microspheres based on chitosan, carboxymethylcellulose, and montmorillonite were synthesized and designed for the sustained release of potassium nitrate (KNO_3). The microspheres were prepared using the ionic gelation method, and the fertilizer was incorporated by immersion in a saturated KNO_3 solution. Microstructural characterization by X-ray diffraction (XRD) indicated a semicrystalline structure, attributed to the presence of the clay and the active compound. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the characteristic functional groups of the biopolymers, montmorillonite, and the fertilizer. Surface morphology analysis by scanning electron microscopy (SEM) revealed partially collapsed hemispherical structures with average sizes ranging from 662 to 799 μm and a loading capacity of up to 68%. Finally, fertilizer release studies in water were carried out, showing release times of more than 10 hours.

Keywords: *chitosan, carboxymethylcellulose, montmorillonite, microspheres, ionic gelation, sustained release.*

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), existe un problema de desabasto de alimentos a nivel mundial, ya que la producción alimentaria crece a una tasa inferior a la de la población global [1]. Diversos indicadores señalan que el bajo rendimiento de la producción agroalimentaria mundial se debe principalmente a factores asociados al cambio climático y al ataque de plagas y enfermedades [2]. En México, datos recientes del Censo Agropecuario indican que cerca del 25% de la pérdida de la producción agrícola nacional se atribuye tanto a la disminución de la fertilidad de los suelos como a la prevalencia de plagas y enfermedades causadas por agentes fitopatógenos, como bacterias, hongos y virus. Se estima que, para el año 2050, la combinación de estos factores podría ocasionar pérdidas en la producción agrícola nacional de hasta 15,000 millones de pesos, equivalente al 0.1% del PIB nacional actual. Una de las principales estrategias para enfrentar esta problemática ha sido el incremento en el uso de agroquímicos, entendidos como sustancias químicas o productos que incluyen pesticidas, fertilizantes, y agentes promotores del crecimiento vegetal. Estos se emplean para disminuir, controlar o erradicar plagas y organismos patógenos que afectan los cultivos, así como optimizar el desarrollo de las plantas. Sin embargo, la eficacia de estos productos depende en gran medida de las dosis, el método y el momento de aplicación, aspectos que requieren mayor control para garantizar una producción agrícola eficiente y sostenible [3].

Una alternativa para mejorar la eficiencia de los agroquímicos es el desarrollo de sistemas que permitan una liberación sostenida de la sustancia activa. En estos sistemas, el agente bioactivo (fertilizante o pesticida) se incorpora a un portador, generalmente un material polimérico, que libera la sustancia activa de forma lenta y continua, de acuerdo con las necesidades del cultivo. Este enfoque contribuye a optimizar el uso del agroquímico, reduciendo las cantidades aplicadas, el consumo energético y la mano de obra, además de aumentar la seguridad del personal y mejorar el rendimiento de los cultivos [4].

De manera similar, los dispositivos de administración sensibles al medio ambiente están diseñados bajo el principio de que la matriz de polímero responde a cambios en el entorno, como el pH o la humedad, mediante un proceso de hinchamiento que provoca la liberación de la sustancia activa [5]. Entre los materiales poliméricos más estudiados se encuentra el quitosano, un polímero

biodegradable y biocompatible, capaz de formar nanopartículas por autoensamblaje. Su origen natural y bajo impacto ambiental lo hacen ideal para aplicaciones en el sector agroalimentario. [6]

El objetivo del proyecto es la preparación de microesferas poliméricas compuestas de quitosano, carboximetilcelulosa y montmorillonita que tengan la capacidad de encapsular y liberar de forma sostenida un fertilizante modelo evaluando su aplicabilidad en cultivos. En el Capítulo II se abordan conceptos relacionados con la agricultura, el uso de fertilizantes, la liberación sostenida, y los métodos de síntesis de microesferas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita. Los materiales empleados y el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de las microesferas y la carga del agente activo se describen en el Capítulo III, así como de los métodos de caracterización y los procedimientos analíticos de las microesferas con y sin carga. El Capítulo IV expone los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y los análisis correspondientes, así como su discusión. Finalmente, en el Capítulo V se presentan las conclusiones del trabajo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Obtener microesferas compuestas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita mediante el método de gelación iónica, destinadas a la liberación sostenida de nitrato de potasio (KNO_3), y evaluar su comportamiento de liberación en medio acuoso.

1.1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa reforzadas con montmorillonita, variando la proporción de biopolímeros y el contenido de arcilla, mediante el método de gelación iónica.
2. Incorporar nitrato de potasio (KNO_3) en la matriz polimérica de las microesferas y determinar el porcentaje de carga en función de la composición.

3. Caracterizar estructural y químicamente las microesferas con y sin carga mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).
4. Analizar la morfología, tamaño y distribución de tamaño de las microesferas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y mapeo elemental (EDS).
5. Evaluar el comportamiento de hinchamiento y la fracción soluble en agua de las microesferas sin carga, en función de su composición.
6. Comparar el efecto del contenido de montmorillonita y de la relación quitosano/carboximetilcelulosa sobre la estabilidad estructural y la capacidad de encapsulamiento del KNO_3 .
7. Evaluar la liberación del nitrato de potasio en medio acuoso y relacionarla con las propiedades estructurales, morfológicas y fisicoquímicas de las microesferas.

1.2. Justificación

La producción agrícola no solo es esencial para garantizar la seguridad alimentaria, sino también constituye una fuente significativa de ingresos y desarrollo económico. Incrementar la productividad agrícola es fundamental para combatir el hambre y fomentar el crecimiento sostenible [7].

De acuerdo con el Censo Agropecuario 2022, aproximadamente el 29.9% de las pérdidas agrícolas en México se deben al detrimento de la fertilidad del suelo [8]. En este contexto, el nitrato de potasio (KNO_3) es un fertilizante ampliamente utilizado, ya que aporta nitrógeno (N) y potasio (K), macronutrientes esenciales para el crecimiento vegetal. Éstos desempeñan un papel importante en la fotosíntesis, aumentando la actividad enzimática y mejorando la síntesis de proteínas. El potasio también se considera un catión importante en la regulación osmótica contribuyendo a una mayor tolerancia de las plantas a la sequía [9].

Por ello, la síntesis de microesferas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita para la liberación sostenida de KNO_3 , representa una alternativa tecnológica con potencial para mejorar el rendimiento de los cultivos, reducir el impacto ambiental y promover prácticas agrícolas más seguras y eficientes.

1.3. Hipótesis

Se plantea como hipótesis que la combinación de quitosano y carboximetilcelulosa permitirá la obtención de microesferas biodegradables con una red polimérica más estable y con mayor capacidad de retención de agua, lo que favorecerá la liberación sostenida del agente activo. Esta mejora se atribuye a la interacción entre ambos polímeros mediante enlaces iónicos y puentes de hidrógeno, los cuales promueven los procesos de hinchamiento y la formación de una red tridimensional que limita la difusión rápida del agente activo [10,11]. Asimismo, se postula que la incorporación de la arcilla montmorillonita en la matriz polimérica incrementará la capacidad de sorción y la eficiencia de carga del fertilizante, debido a su elevada área superficial, estructura laminar y carácter altamente poroso. Estas propiedades favorecerán la adsorción del fertilizante tanto en los espacios interlaminares como en los sitios activos de la superficie [12,13]. En consecuencia, se espera que las microesferas compuestas por quitosano, carboximetilcelulosa y montmorillonita presenten mejores propiedades de sorción y una mayor eficiencia en la carga del agente activo en comparación con aquellas formuladas únicamente con quitosano y carboximetilcelulosa.

1.4. Metas científicas

- Obtener microesferas con un diámetro promedio entre 500 y 900 μm
- Alcanzar tiempos de liberación de aproximadamente de 10 horas en agua.
- Lograr un porcentaje de carga del 50-60%, mejorando la capacidad de hinchamiento de las microesferas.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se abordan conceptos relacionados con la agricultura, el uso de fertilizantes, la liberación sostenida, así como los métodos de síntesis de microesferas de quitosano, carboximetilcelulosa y montmorillonita empleados actualmente.

2.1. Industria agrícola

Desde la antigüedad, la humanidad ha dependido de la producción agrícola [14]. La industria agrícola abarca aproximadamente el 40% de la superficie terrestre; estas actividades, relacionadas con el uso del suelo, constituyen una fuerza de gran importancia a nivel mundial [15] y desempeñan un papel fundamental en el desarrollo económico de los países [16].

La expansión y la intensificación de la agricultura han permitido satisfacer la creciente demanda de alimentos de una población que aumenta de forma exponencial [15]. Se estima que la producción agrícola y alimentaria mundial continuará creciendo en los próximos 10 años, aunque a un ritmo más lento. Se prevé que el consumo de alimentos aumente un 1.3 % anual hasta el año 2032, lo que implica un incremento en la proporción de productos agrícolas destinados al consumo humano [17]. Aunque este sector proporciona alimentos a la humanidad, también convierte a la agricultura en el mayor consumidor de agua, y productos químicos, debido a la elevada intensificación de sus actividades para satisfacer la alta demanda [18]. Además, la agricultura es parcial o totalmente responsable de diversos problemas medioambientales, como la deforestación tropical, la pérdida de biodiversidad, la fragmentación y la degradación de hábitats [15]. Las actividades agrícolas a gran escala pueden, asimismo, generar repercusiones negativas en la salud de los agricultores y de los consumidores [19,20].

2.2. Desarrollo vegetal

La fisiología vegetal es la disciplina que estudia el funcionamiento de las plantas, es decir, los procesos que les permiten mantenerse vivas. A partir de leyes físicas y químicas, explica cómo las plantas utilizan la energía luminosa para sintetizar moléculas orgánicas a partir de sustancias

inorgánicas, con las que forman estructuras complejas [21]. Las principales estructuras u “órganos” de las plantas son las hojas, los tallos y la raíz, los cuales están constituidos por grupos de pequeños tejidos especializados con estructuras adecuadas a las funciones que desempeñan [22]. En la Tabla 2.1 se describen las características y funciones principales de cada una de estas estructuras.

Tabla 2.1 Funciones principales de la estructura de las plantas [22]

Hojas	Tallos	Raíz
• Distancias cortas para la difusión de gases • Gran superficie para la absorción de luz • Sitio donde ocurre la fotosíntesis	• Transportan azúcares a las raíces • Transportan agua y minerales a las hojas	• Protege y lubrica la raíz en el crecimiento • Proporciona anclaje al suelo • Permite el transporte y la absorción de nutrientes y agua

2.2.1. Macronutrientes y micronutrientes en las plantas

La mayoría de los suelos posee las condiciones necesarias para proporcionar a las plantas los nutrientes esenciales para su crecimiento y desarrollo. Estos nutrientes permiten alcanzar un crecimiento óptimo y obtener rendimientos adecuados. Los elementos esenciales para el metabolismo vegetal se clasifican según la cantidad requerida por la planta y su función en el crecimiento y la reproducción. De esta manera, se clasifican en dos grupos: macronutrientes y micronutrientes [23, 24].

Los macronutrientes como nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio son necesarios en mayores cantidades en comparación con los micronutrientes [23,25]. En la Tabla 2.2 se presenta su clasificación junto con sus funciones.

Tabla 2.2 Macroelementos y principales funciones [25]

Elementos	Principales funciones
Primarios	
Nitrógeno (N)	• Principal macronutriente de la planta • Relacionado con la fotosíntesis • Favorece el crecimiento de tallos y hojas
Fósforo (P)	• Segundo macronutriente más importante • Mejora la eficiencia en el uso del agua • Participa en la síntesis de ADN y ARN
Potasio (K)	• Actúa como agente regulador de diversos procesos fisiológicos • Favorece el crecimiento vegetativo, la maduración y calidad de los frutos
Secundarios	
Magnesio (Mg)	• Es esencial para la formación de clorofila • Participa en la regulación del agua • Contribuye a la coloración de la hoja
Azufre (S)	• Participa en la formación de clorofila • Favorece el crecimiento vegetal • Participa en la simbiosis planta-bacteria
Calcio (Ca)	• Brinda resistencia estructural a la planta • Fortalece la pared celular • Protege las membranas celulares contra daños

Por otro lado, los micronutrientes como hierro, zinc, cobre, manganeso, molibdeno y boro son necesarios en menores cantidades (trazas o partes por millón). Sin embargo, su presencia equilibrada es indispensable para el desarrollo normal de la planta [23,25]. La Tabla 2.3 muestra su clasificación y funciones principales.

Tabla 2.3 Microelementos y sus principales funciones [25]

Elemento	Principales funciones
Hierro (Fe)	• Actúa como catalizador en los procesos respiratorios y en la clorofila
Zinc (Zn)	• Estimula la actividad enzimática • Favorece la formación de pigmentos flavonoides y ácido ascórbico
Cobre (Cu)	• Activa enzimas con diferentes funciones fisiológicas • Contribuye a la estabilidad de la clorofila • Participa en el metabolismo de proteínas y carbohidratos
Manganeso (Mn)	• Participa en la formación de la clorofila y las reacciones óxido-reducción en los tejidos vegetales
Molibdeno (Mo)	• Favorece la fijación simbiótica del nitrógeno atmosférico • Es esencial para la síntesis de clorofila • Contribuye a la formación de proteínas y aminoácidos
Boro (B)	• Participa en el transporte de azúcares dentro de la planta • Interviene en procesos fisiológicos regulados por hormonas

2.2.2. Mecanismos de transporte de nutrientes en las plantas

Las plantas no crecen en dirección a los nutrientes, por lo que éstos deben llegar a la raíz de la planta para ser absorbidos a través de los pelos radiculares que se encargan de facilitar el paso de los nutrientes desde el suelo hacia el interior de la raíz. Existen tres mecanismos principales mediante los cuales los nutrientes alcanzan los pelos radiculares:

1. **Intercepción de las raíces.** Las partículas del suelo y la materia orgánica forman agregados que concentran la mayor parte de los nutrientes disponibles. Las raíces suelen crecer alrededor de estos agregados y no dentro de ellos, por lo que solo una pequeña parte de su superficie entra en contacto directo con las zonas donde se encuentran los nutrientes. Como resultado, la contribución de este mecanismo al transporte total de nutrientes es limitada.

2. **Flujo de masa.** Este mecanismo está impulsado por la transpiración. El agua pasa de los poros del suelo a la raíz y, nutrientes solubles como nitrógeno (nitrato), azufre (sulfato) y boro (borato). Parte del agua y de los nutrientes contenidos en ella se desplazan por debajo de la zona radicular, proceso conocido como lixiviación. La cantidad de nutrientes que llega mediante flujo de masa varía dependiendo de factores como la humedad del suelo y la demanda fisiológica de la planta.
3. **Difusión.** Para los nutrientes esenciales que tienen una carga eléctrica positiva cuando se disuelven en el agua del suelo, el principal mecanismo de transporte hacia la raíz es la difusión, un proceso lento en el que los iones se mueven desde zonas de mayor concentración hacia zonas de menor concentración. En el sistema del suelo-planta, las arcillas en los agregados del suelo se consideran la zona de mayor concentración, mientras que la superficie de la raíz es la zona de menor concentración. Por lo tanto, los iones de nutrientes cargados positivamente se difunden desde la superficie de las arcillas en los agregados del suelo hasta la superficie de la raíz. Entre estos nutrientes se encuentran potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg) y la mayoría de los micronutrientes con excepción del boro [26].

2.3. Importancia de los fertilizantes

A medida que aumenta la población mundial, también lo hace la demanda de alimentos. Para satisfacer esta necesidad, la agricultura tiene como objetivo abastecer la nueva demanda, y esto depende de la nutrición vegetal [27]. Cuando el suministro de nutrientes del suelo es suficiente, los cultivos crecen de manera óptima; sin embargo, si alguno de los nutrientes esenciales es limitado, el rendimiento se reduce. A fin de obtener mejores rendimientos, los fertilizantes son fundamentales para proveer a los cultivos de los nutrientes del suelo que están escasos. Su aplicación puede incluso duplicar o triplicar la productividad agrícola [28].

Generalmente, los fertilizantes se aplican directamente al suelo. Su eficiencia depende de la capacidad para suministrar nutrientes de manera sincronizada con las necesidades de la planta. Mejorar el uso de fertilizantes y minimizar el impacto ambiental implica:

- i. garantizar la disponibilidad de nutrientes durante el ciclo de cultivo y
- ii. equilibrar la oferta de nutrientes con la demanda vegetal [29].

Para lograrlo, se utilizan fertilizantes de liberación controlada (FLC) o fertilizantes de liberación lenta (FLL), diseñados para suministrar gradualmente nutrientes al cultivo a lo largo del tiempo. A diferencia de los fertilizantes de liberación rápida (FLR), que se disuelven periodos cortos y pueden causar pérdidas por lixiviación, los fertilizantes FLC y FLL permiten una absorción más eficiente y sostenida [30].

2.3.1. Nitrato de potasio (KNO_3) como fertilizante

El nitrato de potasio (KNO_3) es un fertilizante manufacturado que aporta nitrógeno y potasio. Se produce a partir de cloruro de potasio y una fuente de nitrato, como el nitrato sódico [31]. Es altamente soluble y provee dos nutrientes esenciales: nitratos (NO_3^-) y potasio (K^+), libre de cloruros, lo cual es ventajoso en cultivos sensibles a dicho ion [32]. Su solubilidad aumenta con la temperatura, permitiendo soluciones más concentradas que otros fertilizantes potásicos. Debido a que los nitratos pueden lixiviar fácilmente hacia zonas profundas del suelo, es fundamental un manejo adecuado del riego. Por ello, el KNO_3 se aplica frecuentemente mediante sistemas de fertirrigación durante la temporada de crecimiento, favoreciendo un desarrollo vegetal uniforme y saludable [33,34].

2.4. Microesferas poliméricas

En la encapsulación de agroquímicos como fertilizantes, pesticidas, semioquímicos (atrayentes y repelentes) dentro de polímeros, se utilizan diversas metodologías, entre ellas extracción con disolventes, coacervación compleja y polimerización in situ. Existen varios mecanismos mediante los cuales una sustancia activa puede liberarse de manera efectiva al medio ambiente. Principalmente, la liberación de la sustancia activa está impulsada por: (a) difusión, (b) ósmosis o (c) estímulos del entorno.

La difusión ocurre cuando la sustancia activa atraviesa la matriz polimérica, ya sea a través de los poros del polímero (difusión macroscópica) o entre las cadenas poliméricas (difusión microscópica), y está impulsada típicamente por el potencial químico o un gradiente de concentración.

El mecanismo osmótico se produce cuando la sustancia activa está presente dentro de un núcleo osmótico rodeado por una membrana semipermeable. La entrada de agua hacia el núcleo genera presión interna que impulsa la liberación de la sustancia activa al medio circundante.

Asimismo, los sistemas de administración sensibles al entorno se diseñan bajo el principio de que la matriz polimérica responde a cambios ambientales, tales como el pH, el disolvente circundante, la temperatura o la presencia de determinados iones, provocando su hinchamiento. Este proceso favorece la liberación de la sustancia activa, como ocurre en los hidrogeles [35].

2.5. Matrices poliméricas para liberación sostenida de sustancias activas

La liberación sostenida de sustancias activas se basa en la idea de suministrar la cantidad óptima de agente activo en el momento y lugar adecuados. En un sistema de liberación sostenida, el agente bioactivo es incorporado a un soporte, generalmente uno o una combinación de varios polímeros. La velocidad de liberación de la sustancia activa hacia el medio circundante está determinada principalmente por las propiedades del polímero y, posteriormente, por factores ambientales como la temperatura y el pH [36].

2.5.1. Matrices poliméricas

Los polímeros se emplean en sistemas de liberación sostenida debido a sus propiedades físicas y estructurales. Entre sus principales ventajas destacan la facilidad para ser preparados y mezclados con el fin de producir materiales con características controladas de solubilidad, dureza, permeabilidad y porosidad, así como la posibilidad de moldearlos y adaptarlos a diseños específicos [37].

2.5.2. Carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa (CMC) es un derivado aniónico e hidrosoluble de la celulosa, ampliamente utilizado en la industria de los biopolímeros debido a su biocompatibilidad,

solubilidad y biodegradabilidad [38]. Es un polisacárido lineal formado por unidades repetitivas de anhidroglucosa unidas mediante enlaces glucosídicos. A nivel molecular, la diferencia entre la CMC y la celulosa radica en la presencia de grupos carboximetilo ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) con carga negativa (Fig. 2.1) [39].

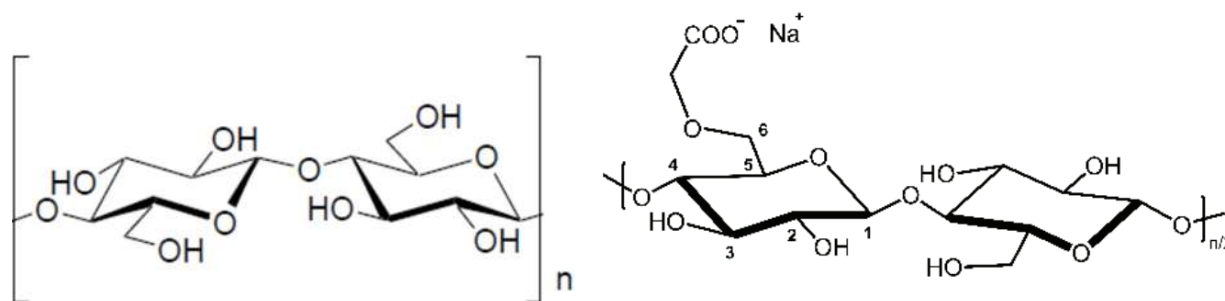


Figura 2.1 Diferencia estructural elemental entre celulosa y carboximetilcelulosa [39-41].

La celulosa y sus derivados como la carboximetilcelulosa pueden ser hidrolizados por tres enzimas principales: 1) endo- β -1,4-glucanasa; 2) exo- β -1,4-glucanasa; y 3) β -1,4-glucosidasa (Fig. 2.2). La endoglucanasa hidroliza aleatoriamente la cadena polimérica, generando celobiosa y otros oligómeros. La rápida disminución de la longitud de la cadena del polímero es responsable de la reducción simultánea de la viscosidad. La exoglucanasa hidroliza los extremos de las cadenas de los oligómeros, lo que resulta en la formación de celobiosa, que luego puede ser hidrolizada por la β -1,4-glucosidasa para formar glucosa [42].

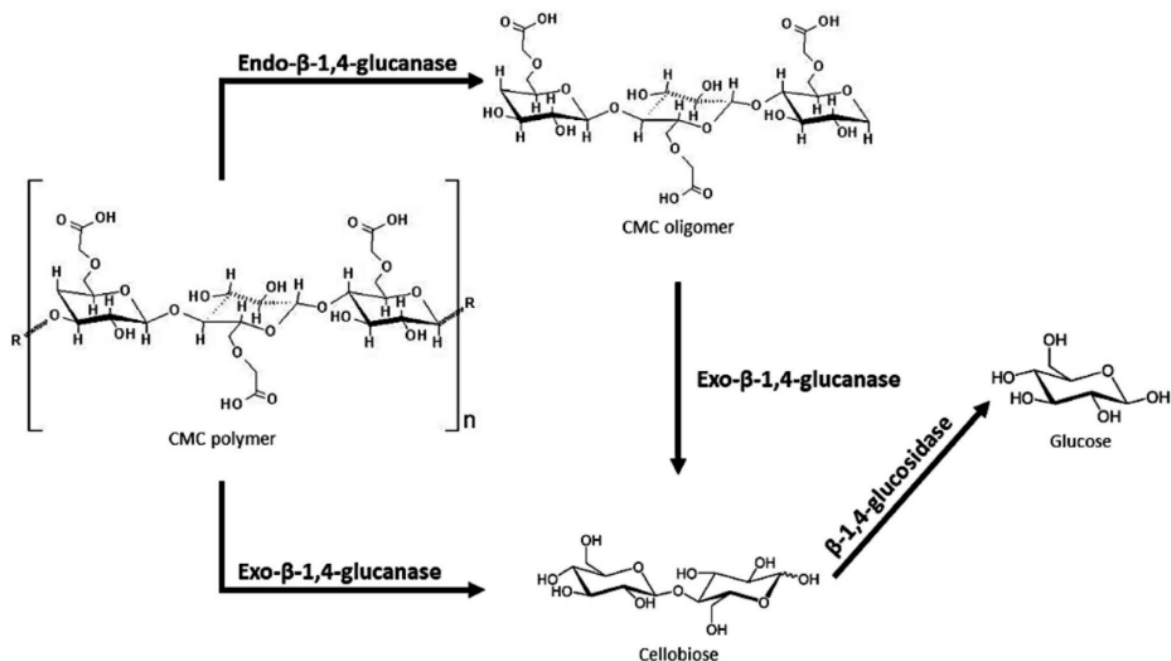


Figura 2.2 Vía de biodegradación de la carboximetilcelulosa [42].

2.5.3. Quitosano

El quitosano es un polisacárido catiónico natural obtenido de diferentes grados de desacetilación de quitina. Es un polímero insoluble que se encuentra de forma natural en los exoesqueletos de crustáceos e insectos, así como en hongos y algas [43].

Su estructura química se caracteriza por la presencia de grupos amino capaces de ionizarse en medios ácidos, lo que favorece su solubilidad y su comportamiento polielectrolítico en la solución. Durante el proceso de desacetilación, los grupos acetilo son eliminados, aunque también se producen cambios en el peso molecular debido a reacciones de despolimerización. La quitina puede convertirse en quitosano mediante procesos enzimáticos o químicos. [44]

El quitosano es un copolímero aleatorio compuesto por una fracción molar (DA) de unidades β -(1 $\rightarrow$ 4)-N-acetil-D-glucosamina (Fig. 2.3) y una fracción (1-DA) de unidades β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucosamina. El grado de acetilación se expresa como fracción molar (DA) o como porcentaje (DA%) [45]

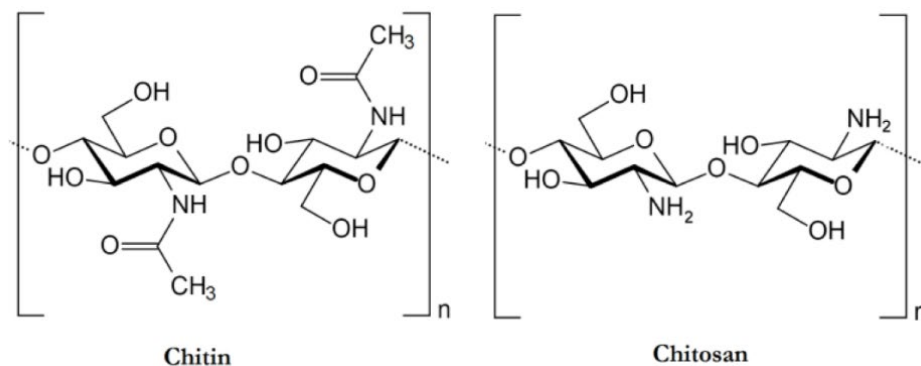


Figura 2.3 Estructura química de la quitina y el quitosano [45].

2.6. Montmorillonita

La montmorillonita (MMT) es una arcilla con estructura laminar que tiene la capacidad de intercambio catiónico de aproximadamente 80-100 meq/100 g. Su fórmula química general es $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Fig. 2.4. La estructura física de la MMT se organiza en láminas y capas. Cada capa está compuesta por dos tipos de láminas estructurales: una tetraédrica y una octaédrica.

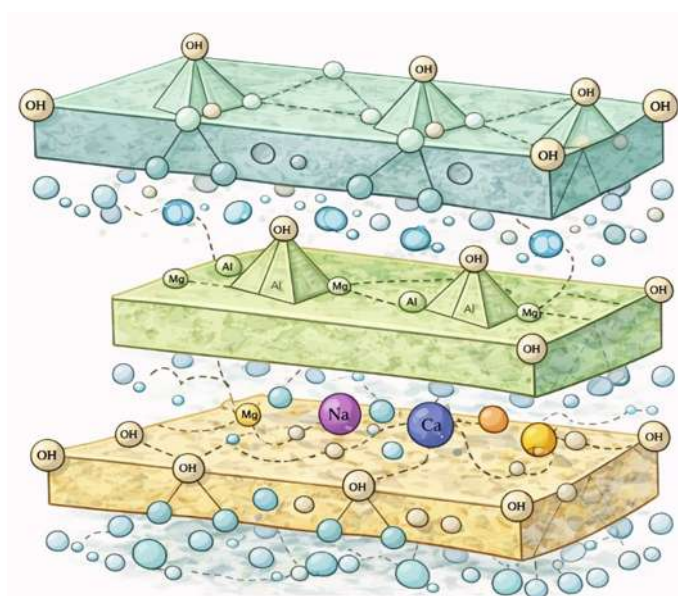


Figura 2.4 Estructura química de la montmorillonita.

La lámina tetraédrica está formada de tetraedros de silicio y oxígeno enlazados mediante tres vértices compartidos, generando una red hexagonal. El cuarto vértice de cada tetraedro se une a la lámina octaédrica adyacente. La lámina octaédrica está compuesta principalmente por átomos de aluminio o magnesio en coordinación séxtuple con oxígenos de la lámina tetraédrica y grupos hidroxilo. Ambas láminas forman una capa, y en un cristalito de arcilla varias capas se asocian entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o cationes interlaminares. [46].

2.7. Mecanismos de liberación de matrices poliméricas

Existen diversos mecanismos de liberación de matrices poliméricas; los más relevantes son: 1) sistemas de control por difusión, 2) sistemas de control por contacto con solvente, 3) sistemas de control químico, 4) por hinchamiento y 5) solubilidad.

2.7.1. Sistemas de control por difusión

En este tipo de sistema, la sustancia activa se libera por permeación desde el interior del dispositivo hacia el medio externo. La velocidad de liberación depende de la velocidad de difusión de la sustancia a través del polímero.

2.7.1.1. Dispositivos de reserva

Consisten en una membrana inerte que rodea la sustancia activa. La liberación ocurre por difusión a través de la membrana con una velocidad finita y constante. Estos sistemas permiten mantener una tasa de liberación constante durante gran parte de la vida útil del dispositivo.

2.7.1.2. Sistemas monolíticos

En este tipo de dispositivo, el agente activo se distribuye uniformemente en toda la matriz polimérica (Fig. 2.5). La velocidad de liberación depende de la carga o la concentración del agente, de la naturaleza de los componentes y de la geometría del dispositivo.

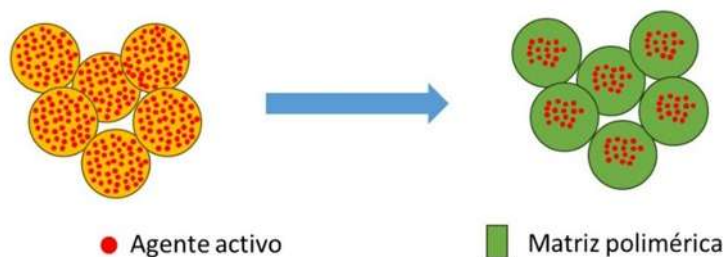


Figura 2.5 Sistema monolítico [37].

2.7.2. Sistemas de control por contacto con solvente

En estos sistemas, el polímero absorbe solvente del entorno y se hincha, modificando su forma, volumen y la cinética de liberación. En algunos casos, la adsorción del solvente obedece a la ley de Fick; en otros, el proceso es más complicado e involucra además el hinchamiento y la relajación de las cadenas poliméricas. Se pueden identificar tres zonas, en la primera, que es la más cercana a la superficie del solvente, la matriz se encuentra completamente hinchada y las cadenas del polímero están relajadas. La siguiente zona es un poco más delgada, la matriz está hinchada en gran medida y las cadenas del polímero se están hidratando y relajando lentamente. Finalmente, en la última zona, la matriz no está hinchada y permanece deshidratada, y las cadenas del polímero no se mueven (Fig. 2.6)

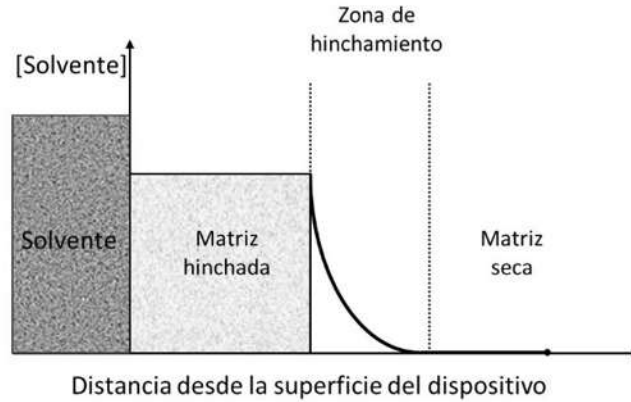


Figura 2.6 Proceso de hinchamiento de la matriz [37].

Cuando la relajación de las cadenas es la etapa limitante del proceso, se presenta un caso II de difusión, donde la zona de hinchamiento se mueve hacia el interior a una velocidad uniforme y la absorción del solvente aumenta en forma directamente proporcional al tiempo de la siguiente forma:

$$M_S = kt^n \quad (2.1)$$

donde M_S representa la masa liberada desde la matriz en un tiempo t , k es la constante cinética del sistema, t es el tiempo transcurrido de liberación y n es el exponente difusional.

2.7.3. Sistemas de control químico

2.7.3.1. Por erosión de la matriz

La matriz polimérica puede hincharse, disolverse o erosionarse en el medio, esto puede ocurrir por la acción de reactivos químicos, variaciones de pH o microorganismos. En este caso, la velocidad de liberación del agente activo puede estar controlada por difusión a través de la matriz, por disolución, por erosión química o biológica del polímero, o por una combinación de estos mecanismos (Fig. 2.7).

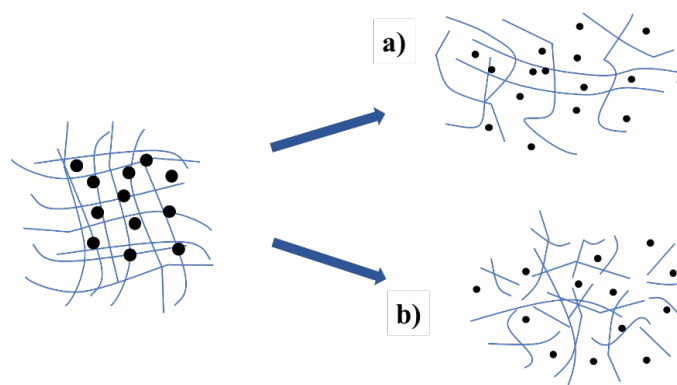


Figura 2.7 Liberación por: a) disolución y b) degradación de la matriz [37].

La liberación por erosión de la matriz depende del área superficial del dispositivo y, por lo general, se puede representar por la siguiente expresión:

$$\frac{dM}{dt} = k_E C_0 A \quad (2.2)$$

donde k_E es la constante de velocidad de erosión del polímero, A es el área superficial expuesta al medio y C_0 es la concentración inicial del agente activo en el dispositivo.

2.7.3.2. Rompimiento de enlace

En algunos sistemas, el agente activo se encuentra químicamente unido a la matriz polimérica, ya sea por interacciones iónicas o enlaces covalentes. En el primer caso, el compuesto activo, con carga positiva o negativa, se asocia con una matriz de carga opuesta, como las resinas de intercambio iónico. La incorporación del agente activo de matriz puede realizarse por elución de una solución concentrada del mismo a través de una columna empacada con la matriz, hasta alcanzar el equilibrio. Otra alternativa es introducir la matriz directamente en una solución concentrada del agente activo hasta alcanzar el equilibrio [37].

2.7.4. Hinchamiento (*Swelling*)

El grado de hinchamiento permite determinar la cantidad máxima de fluido que una matriz polimérica puede incorporar y, por lo tanto, define la capacidad de carga del fertilizante en dichas matrices. Este porcentaje se calcula mediante la ecuación:

$$SW (\%) = \frac{m_{f_{sw}} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.3)$$

donde $m_{f_{sw}}$ es la masa final de las microesferas hinchadas y m_0 es la masa inicial antes de la inmersión en agua.

2.7.5. Solubilidad

En una prueba de solubilidad se obtienen datos sobre la pérdida de peso que presentan las matrices poliméricas después de estar expuestas al agua durante un tiempo determinado. Con la masa inicial, m_0 , y la masa final, m_f , se calcula la fracción soluble en agua, utilizando la siguiente ecuación [47]:

$$\text{Fracción soluble (\%)} = \left(1 - \frac{m_f}{m_0}\right) \times 100 \quad (2.4)$$

2.8. Método de gelación iónica

El método de gelación iónica, también conocido como gelación ionotrópica, consiste en la formación de una red reticulada insoluble cuando cadenas poliméricas aniónicas se entrecruzan mediante la adición de cationes multivalentes. En este proceso, el catión actúa como un puente entre los grupos carboxilato de los bloques poliméricos, dando lugar a zonas de unión que derivan en un hidrogel físico, denominado hidrogel ionotrópico. Este tipo de hidrogel se mantiene unido mediante interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno y fuerzas hidrofóbicas. Dichas interacciones son de naturaleza reversible y pueden verse alteradas por cambios en las condiciones físicas del

medio, como la fuerza iónica, el pH y la temperatura. La naturaleza de las interacciones iónicas presentes en la matriz polimérica permite una degradación controlada, lo cual resulta adecuado para aplicaciones en el suelo [48, 49].

Existen dos modalidades principales para inducir la gelación iónica:

- i. Gelación externa: En este método, la solución polimérica se expone directamente a una solución que contiene el catión reticulante. Este enfoque da lugar a la formación de microesferas con un gradiente de densidad de red, en el que la capa exterior es más rígida que el núcleo.
- ii. Gelación interna: En esta modalidad, el catión se introduce de forma encapsulada o como precursor insoluble, lo que favorece una gelación más homogénea. Esto se debe a la liberación gradual del catión, lo que permite la formación de partículas con una estructura interna más uniforme.

La elección entre estos dos métodos influye directamente en propiedades clave del material, tales como el tamaño de partícula, la porosidad y la cinética de liberación del agente activo [50,51].

2.9. Modelos matemáticos de liberación en suelos

Existen varios modelos que describen el proceso de liberación del agente activo. Éstos se basan en funciones matemáticas que describen el perfil de disolución.

2.9.1. Modelo de orden cero

En este modelo, la tasa de liberación del agente activo es independiente de su concentración, donde se asume que el área de liberación es invariable. La ecuación correspondiente es:

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad (2.5)$$

donde Q_t es la cantidad del agente activo liberado en el tiempo t , Q_0 es la cantidad inicial liberada en $t = 0$, y k_0 es la constante de liberación de orden cero.

2.9.2. Modelo de primer orden

Este modelo establece que la liberación del agente activo es directamente proporcional a su concentración, por lo que, a mayor concentración, mayor velocidad de liberación [47]. Se describe mediante la ecuación

$$\ln Q_t = \ln Q_0 + k_1 t \quad (2.6)$$

donde Q_t es la concentración de nutrientes liberados a un tiempo t , Q_0 es la concentración inicial de nutrientes a un tiempo cero y k es la constante de la tasa de liberación de primer orden.

2.9.3. Modelo de Higuchi

Este modelo considera que el mecanismo dominante de liberación es la difusión, mientras que la disolución y el hinchamiento de la matriz se consideran despreciables. Asume que la difusividad del agente activo es constante y que las condiciones del medio de disolución son ideales. Es aplicable a la liberación de agentes activos solubles y poco solubles en medios acuosos desde matrices semisólidas. Su expresión es:

$$Q_t = k_H \sqrt{t} \quad (2.7)$$

donde Q_t es la concentración de nutrientes liberados a un tiempo t y k_H es la constante de disolución de Higuchi [52].

2.9.4. Modelo de Hixson-Crowell

Este modelo describe la liberación en sistemas en los que se produce un cambio en el área superficial y en el tamaño de las partículas. Este modelo considera que la liberación del agente activo ocurre por la erosión de la matriz. La ecuación correspondiente es:

$$\sqrt[3]{Q_0} - \sqrt[3]{Q_t} = k_{Hc} t \quad (2.8)$$

donde Q_t es la cantidad del agente activo liberado en el tiempo t , Q_0 es la cantidad inicial liberada en $t = 0$, y k_{HC} es la constante de Hixon-Crowell.

2.9.5. Modelo de Korsmeyer-Peppas

Este modelo es aplicable al primer 60% de la liberación total del agente activo ($Q_t/Q_\infty < 0.6$). La ecuación genral es:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k_k t^n \quad (2.9)$$

donde Q_t es la concentración de nutrientes liberados a un tiempo t , Q_∞ la cantidad de agente activo-liberada en equilibrio, k_k es la constante de liberación de Korsmeyer-Peppas, y n es el indicador del mecanismo de liberación [53].

2.10. Discusión del estado del arte

En la búsqueda de materiales capaces de encapsular y liberar de manera sostenida sustancias activas en el ámbito de la agricultura, diversos estudios han demostrado que los sistemas basados en biopolímeros como el quitosano (QS) y la carboximetilcelulosa (CMC) presentan ventajas significativas, principalmente debido a sus propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y capacidad para formar redes tridimensionales que regulan la difusión del agente activo.

De manera complementaria, la incorporación de arcillas laminares como la montmorillonita (MMT) ha demostrado mejorar la eficiencia de encapsulación y prolongar los perfiles de liberación, gracias a sus propiedades de intercambio catiónico con elevada área superficial y estructura latamente porosa.

El análisis de la literatura indica que la síntesis de microesferas mediante técnicas como la gelación iónica es un método ampliamente utilizado para obtener matrices con características morfológicas y estructurales adecuadas para la liberación sostenida. No obstante, las propiedades finales del sistema dependen de múltiples factores, tales como la proporción de biopolímeros, el tipo y

concentración del agente reticulante, el contenido de arcilla y el método de incorporación del agente activo.

La presente investigación se enmarca dentro del desarrollo tecnológico de sistemas de liberación sostenida, retomando los principales avances reportados en el estado del arte para el diseño de un sistema híbrido quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita. A partir de los antecedentes, se justifica la elección del método de gelación iónica, el uso de tripolifosfato (TPP) como agente reticulante y la incorporación del fertilizante mediante absorción en una solución saturada, estrategias que han demostrado ser eficientes en estudios previos. Esta revisión permite identificar avances relevantes, reconocer limitaciones y fundamentar la metodología experimental empleada para la obtención de microesferas con capacidad de liberación sostenida de KNO_3 .

Berraaouan y col. [54] sintetizaron en 2023 microcápsulas de alginato de calcio (CA) y sistemas híbridos de alginato de calcio-montmorillonita (CA-MTN) mediante gelación ionotrópica para encapsular un aceite esencial con potencial biopesticida. La eficiencia de encapsulación aumentó de 81% en CA a 83% en CA-MTN, mientras que la capacidad de carga se incrementó de 71% a 73%, atribuidos a la capacidad de adsorción de la arcilla. Los ensayos de liberación mostraron perfiles significativamente más prolongados en los sistemas con montmorillonita, observándose que el aumento del contenido de arcilla genera microcápsulas más densas, con mayor eficiencia de encapsulación y menor liberación inicial.

De manera similar, Saberi-Riseh y col. [55] sintetizaron en 2021 microcápsulas de alginato de calcio para la liberación de bacterias de biocontrol mediante gelación ionotrópica. El método consistió en preparar una solución de alginato de sodio que se mezcló con la suspensión bacteriana, y posteriormente se goteó sobre una solución de CaCl_2 para provocar la gelación ionotrópica (Fig. 2.8). Las microcápsulas mostraron alta viabilidad microbiana y liberación gradual, favoreciendo la colonización en la rizosfera y el control de patógenos.

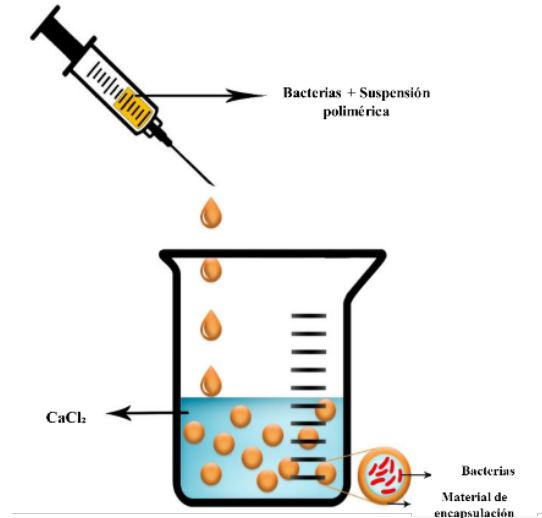


Figura 2.8 Esquema del método ionotrópico [55].

Jayanudin y col. [56] en 2021 desarrollaron microesferas de quitosano para la liberación controlada de urea mediante reticulación por emulsión, con tolueno saturado de glutaraldehído (GTS), como agente de reticulación. Se obtuvieron altos rendimientos (87.01-96.71%), elevada absorción de agua (79.77-89.25%) y tamaños entre 153.66 y 179.39 μm . Aunque las microesferas presentaron buena esfericidad y tamaño irregular (Fig. 2.9), la liberación acumulada fue relativamente rápida (32.38-37.69%), lo que evidencia la necesidad de refuerzos estructurales adicionales.

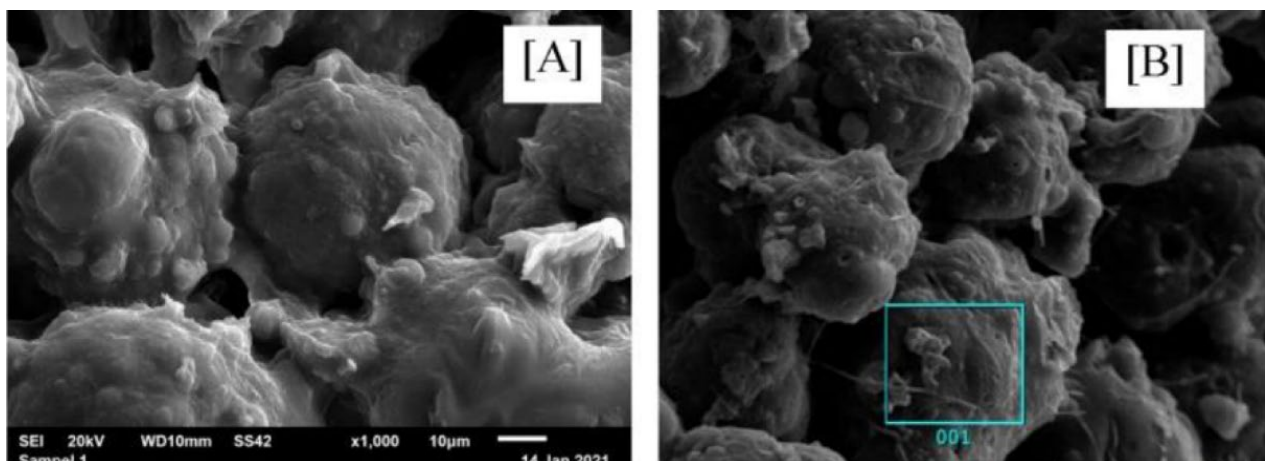


Figura 2.9 [A] Imagen SEM de microesferas de quitosano cargadas de urea con un aumento de 100x, [B] Imagen SEM-EDX para microesferas de quitosano [56].

En este contexto, Dos Santos y col. [57] obtuvieron microesferas de quitosano para la liberación controlada de KNO_3 mediante el método de inversión de fase. Para ello, emplearon una solución de quitosano al 4% en peso, a la cual se añadió bagazo de caña de azúcar, seguido de un proceso de homogeneización a 12,000 rpm durante 40 min. El KNO_3 se incorporó a las microesferas mediante un proceso de sorción. Los ensayos de liberación del agente activo demostraron que el nitrato de potasio, en su forma libre, es altamente soluble y alcanza el 100% de liberación inmediata al entrar en contacto con el agua. Sin embargo, el porcentaje de liberación se reduce hasta aproximadamente el 66%, evidenciando el efecto modulador de la matriz híbrida sobre la cinética de liberación.

Ablouh y col. [58] sintetizaron en 2019 microesferas híbridas de quitosano y alginato mediante un proceso de gelación ionotrópica seguido de interacción polielectrolítica. La solución de quitosano se preparó disolviendo el polímero en una solución de ácido acético al 1 % (v/v). Posteriormente, se añadió de forma lenta una solución de sulfato de sodio al 25 % (p/p) a la solución de quitosano, bajo agitación constante a 300 rpm. Después de 3 h de agitación magnética, las microesferas de quitosano se recuperaron por centrifugación a 4000 rpm durante 20 min y se lavaron con agua desionizada. En este sistema, el quitosano actuó como agente de refuerzo, reduciendo la porosidad y aumentando la resistencia mecánica de las microesferas. Posteriormente, se disolvió 1 g de alginato de sodio en 100 mL de agua desionizada bajo agitación constante. Las microesferas se dispersaron y se incorporaron a la solución de alginato, manteniendo la agitación magnética a 400 rpm durante 4 h a temperatura ambiente, lo que dio lugar a la formación de una emulsión. Esta emulsión se añadió gota a gota a una solución de cloruro de calcio 0.2 M bajo agitación magnética continua, completando el proceso de reticulación. En la Fig. 2.10 se presentan los espectros FTIR correspondientes a las microesferas híbridas CSM/SA.

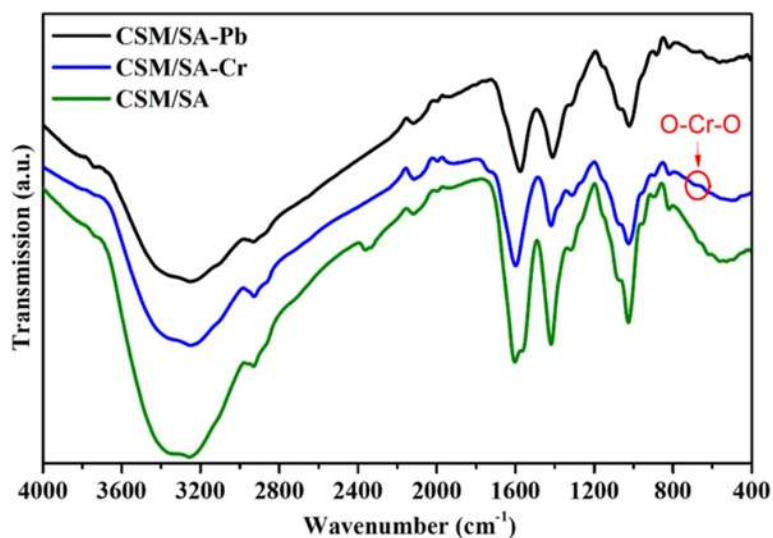


Figura 2.10 Espectros FTIR de las esferas híbridas CSM/SA, (CSM/SA-Pb) y (CSM/SA-Cr) [58].

La banda observada alrededor de 1620 cm^{-1} se atribuye a la vibración de amida I del quitosano, mientras la banda ancha a 3250 cm^{-1} corresponde al estiramiento intermolecular de grupos OH unidos por puentes de hidrógeno y a la vibración de estiramiento del grupo NH. Las bandas localizadas en 1312 , 1019 y 1012 cm^{-1} indican, respectivamente, la flexión en el plano de OH, estiramiento de enlaces C–O y la flexión de enlaces C–O–C. La ausencia de la banda asociada al grupo amina ($\sim 1160\text{ cm}^{-1}$) en el espectro de las microesferas CSM/SA confirma la formación de interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) del quitosano y los grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) de alginato. Asimismo, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la homogeneidad y la microestructura de las microesferas híbridas CSM/SA. Como se observa en la Fig. 2.11, las microesferas presentan estructuras compactas y homogéneas, adecuadas para aplicaciones que requieren liberación retardada del agente activo.

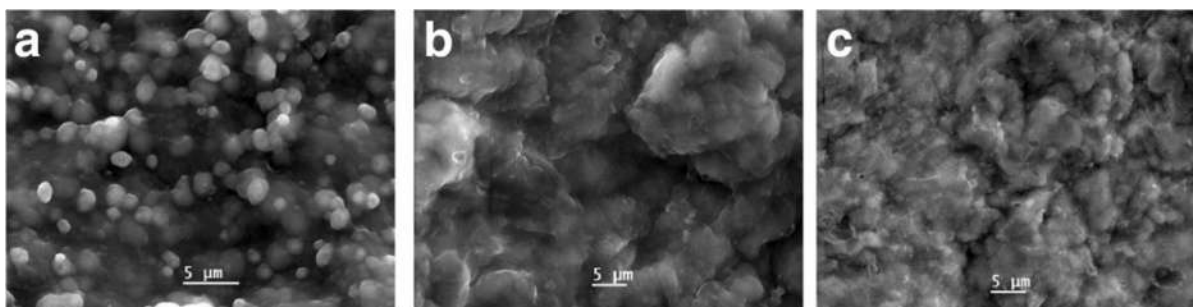


Figura 2.11 Micrografías SEM de las esferas híbridas CSM/SA preparadas: a) antes de la adsorción de metales, b) después de la carga de Cr (VI) y c) después de la carga de Pb (II) [58].

Por su parte, Rashidipour y col. [59] sintetizaron nanopartículas de quitosano/pectina/tripolifosfato (CS/PEC/TPP) para la liberación controlada del herbicida paraquat mediante el método de gelación iónica. Las nanopartículas se prepararon disolviendo quitosano al 0.04 % en una solución de ácido acético al 0.2 %, ajustando su pH a 4.7 y manteniendo la solución bajo agitación constante durante 12 h. Se obtuvo una eficiencia de encapsulación de 89.41%, significativamente superior a la reportada para sistemas CS/TPP con paraquat (62 %), lo que indica una mayor afinidad entre los componentes. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de aproximadamente 250 nm para las partículas sin carga y de 520 nm para las partículas cargadas con el herbicida.

Nörnberg y col. [60] sintetizaron microesferas de alginato (ALG) reforzadas con celulosa (CEL) para la liberación controlada del herbicida imazethapyr (IMZ). Las microesferas se prepararon mediante el método de gelación ionotrópica, utilizando CaCl_2 como agente reticulante. La incorporación de celulosa incrementó la estabilidad mecánica y la resistencia del gel, contribuyendo al control del pH durante la absorción de líquidos y mejorando la estabilidad en agua. Como resultado, se obtuvieron microesferas con diámetros entre 1 y 2 mm y una morfología homogénea. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron estructuras mayoritariamente esféricas, con ligeras irregularidades y una elevada rugosidad superficial característica de las microesferas de alginato (Fig. 2.12). Tras la encapsulación del agente activo, se observaron manchas oscuras distribuidas aleatoriamente sobre la superficie, las cuales se asocian con la presencia de las moléculas del herbicida (Fig. 2.12a y 2.12d). La eficiencia de encapsulación alcanzó valores entre 85 y 90%, los perfiles de liberación se ajustaron al modelo de

Korsmeyer-Peppas, indicando un mecanismo dominado por difusión. El tiempo requerido para la liberación del agente activo fue de 11.3 días para las microesferas de alginato, mientras que para las microesferas reforzadas con celulosa se incrementó hasta 44.73 días.

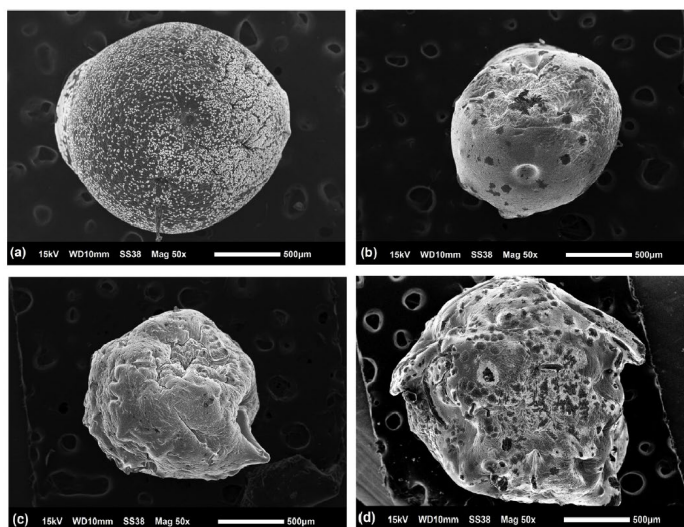


Figura 2.12 Imágenes SEM de a) microesfera de ALG, b) microesfera ALG-IMZ, c) ALG/CEL y d) ALG/CEL-IMZ [60].

He y col. [61] elaboraron microcápsulas híbridas de bentonita y alginato de sodio para la encapsulación del biofertilizante microbiano Rs-2. La preparación consistió en mezclar la bentonita con una solución de alginato, seguida del goteo de la mezcla en una solución de CaCl_2 para inducir la gelación ionotrópica. Se observó que el tamaño de las microesferas aumentó con el contenido de bentonita, alcanzando diámetros promedio entre 2.25 y 3.11 mm en estado húmedo y de 0.95 a 1.39 mm en estado seco. Las micrografías SEM revelaron superficies compactas y estructuras más densas en las microesferas con mayor contenido de arcilla. El sistema híbrido presentó una eficiencia de encapsulación cercana al 100% y un perfil de liberación caracterizado por una fase inicial rápida seguida de una liberación sostenida, lo que mejoró la supervivencia del biofertilizante en el suelo y su efecto sobre las plantas. La cinética de liberación se ajustó principalmente a un modelo de primer orden.

Por su parte, Rodríguez dos Santos y col. [62] sintetizaron microesferas de quitosano (CS) y montmorillonita (MMT) que contenían nitrato de potasio (KNO_3) para su liberación *in situ* en suelos, mediante un proceso de coagulación por goteo, empleando diferentes concentraciones de montmorillonita (6, 33 y 50 % en peso). Las microesferas con un contenido de 33% en peso de MMT mostraron la mayor capacidad de sorción y un perfil de liberación controlada, caracterizado por una liberación inicial moderada seguida de una liberación prolongada, lo que las hace particularmente adecuadas para aplicaciones de agricultura sostenible.

En 2011, Grillo y col. [63] prepararon microesferas de poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxibutirato-valerato) (PHBV) cargadas con el herbicida ametrina, evaluando la eficiencia de asociación y carga, la cual alcanzó valores cercanos al 40 % en ambos sistemas. La caracterización por SEM mostró tamaños promedio de $5.92 \pm 0.74 \mu\text{m}$ para las microesferas de PHB y $5.63 \pm 0.68 \mu\text{m}$ para las de PHBV (Fig. 2.13).

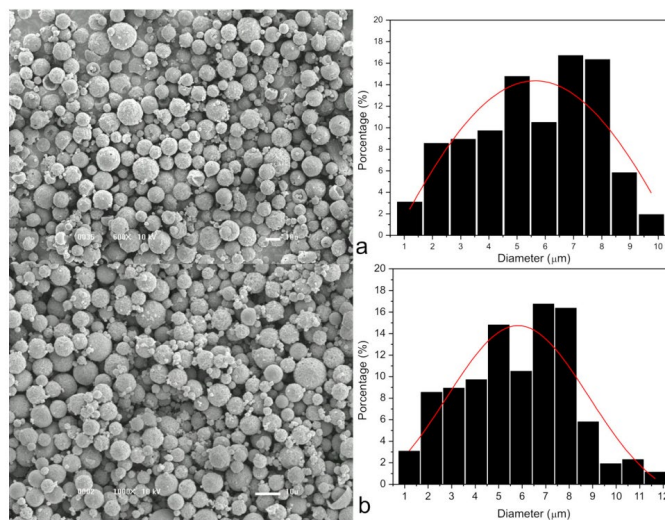


Figura 2.13 Micrografías SEM y distribución de tamaño de las microesferas de: a) PHB y b) PHBV [63].

La encapsulación modificó significativamente el perfil de liberación de la ametrina, observándose una liberación más lenta y controlada en comparación con el herbicida libre. La cantidad de

ametrina liberada en el mismo periodo de tiempo se redujo al 75 % y 87 % para las microesferas de PHB y PHBV, respectivamente. En ambos casos, la liberación estuvo dominada por un mecanismo de difusión anómala, controlado tanto por la difusión del agente activo como por la relajación de las cadenas poliméricas.

Asimismo, Singh y col. [64] prepararon microesferas biodegradables de almidón–alginato para la liberación sostenida de un fungicida, empleando BaCl_2 y AlCl_3 como agentes reticulante. Las microesferas preparadas con AlCl_3 mostraron mayor grado de hinchamiento y una liberación más eficiente del fungicida en comparación con aquellas reticuladas con BaCl_2 . Los perfiles de liberación se extendieron durante varios días y se ajustaron a los modelos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas, confirmando un mecanismo difusivo. Esta formulación permitió reducir la lixiviación del fungicida y proporcionar una dosificación más segura para aplicaciones agrícolas.

En conjunto, los estudios revisados evidencian que el quitosano y la carboximetilcelulosa forman redes poliméricas estables con capacidad de retener agua, hincharse y limitar la liberación rápida del agente activo, mientras que la incorporación de la montmorillonita incrementa significativamente la eficiencia en encapsulación y prolonga los perfiles de liberación. La literatura también destaca que la combinación de biopolímeros con arcillas mejora de manera sustancial las propiedades estructurales y funcionales de las matrices poliméricas.

Con base en la evidencia bibliográfica y la experimentación desarrollada en estudios previos, se respalda el uso de quitosano y carboximetilcelulosa como matriz polimérica, la adición de montmorillonita para mejorar la sorción y la capacidad de carga, y la aplicación del método de gelación iónica para obtener microesferas semicristalinas con morfología estable. De igual forma, la estrategia de incorporación del agente activo mediante absorción en una solución saturada concuerda con prácticas reportadas para maximizar la carga sin comprometer la integridad de la microestructura.

En conclusión, la revisión bibliográfica confirma que la formulación propuesta en esta tesis se encuentra alineada con las investigaciones más recientes y aporta además una contribución original mediante la integración específica del sistema CS–CMC–MMT para la liberación sostenida de KNO_3 , demostrando su potencial como una alternativa viable y sostenible para aplicaciones agrícolas.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los materiales empleados para el desarrollo experimental, así como el método utilizado para la síntesis de las microesferas y la carga del agente activo. De igual forma, se detallan los procedimientos analíticos realizados a las microesferas con y sin carga.

3.1. Materiales para la experimentación

Los materiales utilizados para la obtención de las matrices poliméricas fueron: quitosano en polvo de bajo peso molecular, ≥ 75 % de desacetilación (Sigma-Aldrich); carboximetilcelulosa de viscosidad media (Sigma-Aldrich); tripolifosfato de sodio en polvo, 85 % de pureza (Fig. 3.1, Sigma-Aldrich); y montmorillonita (Sigma-Aldrich). El agente activo incorporado a las microesferas fue nitrato de potasio de grado agrícola (Golden Bell).

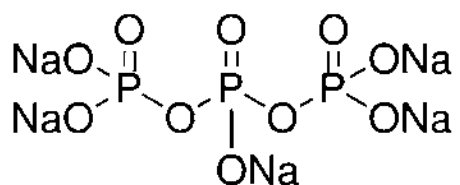


Figura 3.1 Fórmula química del tripolifosfato de sodio (TPP).

3.2. Diseño experimental

Con base en estudios previos realizados por Castro-García en 2022 [65], se demostró que las microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa mostradas en la Tabla 3.1, donde CS y CMC corresponden al porcentaje de masa de quitosano y carboximetilcelulosa, respectivamente, son más estables debido al entrecruzamiento que presentan, además de exhibir una mayor absorción del agente activo.

Tabla 3.1 Composición de las matrices poliméricas y tiempo de entrecruzamiento

Nomenclatura	Composición (% m/m)		Tiempo de entrecruzamiento (h)
	CS	CMC	
CS8/CMC2-2	80	20	2
CS7/CMC3-2	70	30	2

El desarrollo experimental constó de tres etapas que se muestran en la Fig. 3.2, donde se observa el proceso de síntesis, la caracterización y los procedimientos analíticos realizados. La síntesis de las microesferas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita se llevó a cabo mediante el método de gelación iónica.

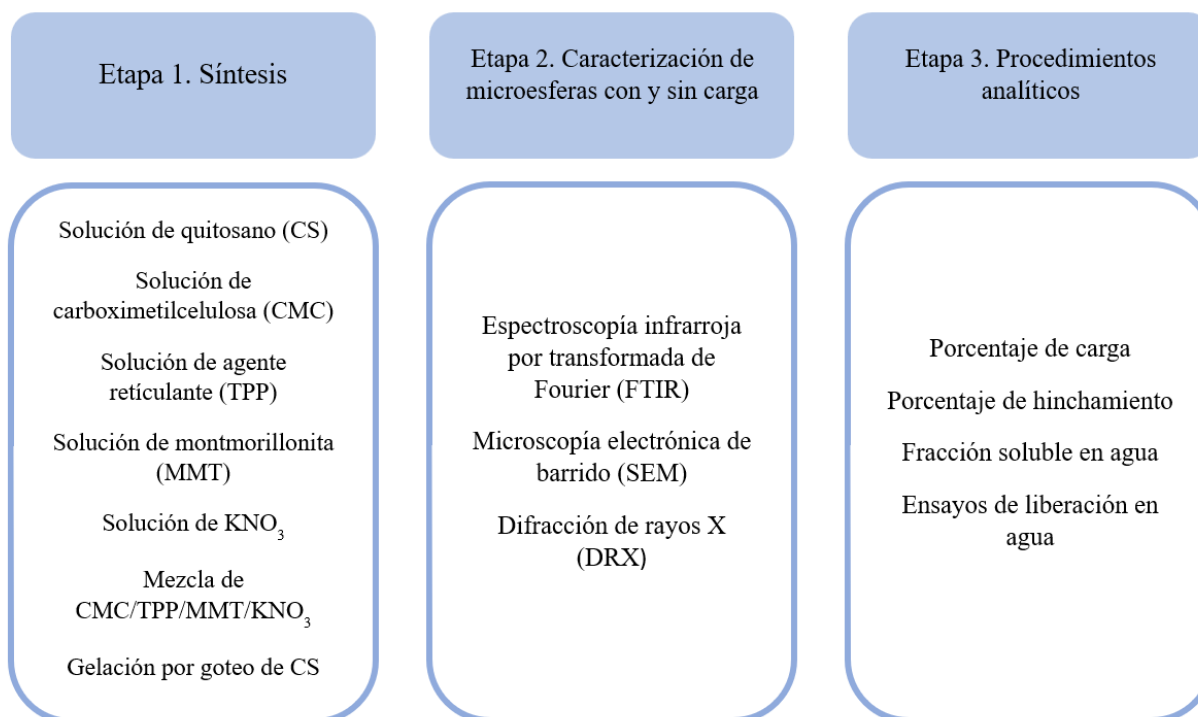


Figura 3.2 Diagrama de síntesis de microesferas.

El diseño experimental se efectuó considerando un solo factor; la variación de composición de montmorillonita (MMT). Las diferentes formulaciones se presentan en la Tabla 3.2, donde CS, CMC y MMT se refieren al porcentaje en masa de quitosano, carboximetilcelulosa y montmorillonita, respectivamente.

Tabla 3.2. Composición de la matrices poliméricas y tiempo de entrecruzamiento

Nomenclatura	Composición (% m/m)			Tiempo de entrecruzamiento (h)
	CS	CMC	MMT	
CS7/CMC3/MMT6	70	30	6	2
CS7/CMC3/MMT33	70	30	33	2
CS7/CMC3/MMT50	70	30	50	2
CS8/CMC2/MMT6	80	20	6	2
CS8/CMC2/MMT33	80	20	33	2
CS8/CMC2/MMT50	80	20	50	2

3.3.Procedimientos experimentales

3.3.1. Síntesis de microesferas poliméricas

Las microesferas se sintetizaron mediante el método de gelación iónica, en el cual las soluciones de los polímeros (CS y CMC), el agente reticulante (TPP) y la arcilla (MMT) se prepararon de forma individual.

La solución de quitosano al 3 % m/v se obtuvo agregando el polímero a una solución acuosa de ácido acético al 1 % v/v, a temperatura ambiente y bajo agitación constante. La solución de carboximetilcelulosa se preparó también al 3 % m/v en agua destilada, manteniéndose bajo agitación constante a temperatura ambiente. La solución de agente reticulante (TPP) se preparó al 1 % m/v en agua destilada. Posteriormente, se prepararon las suspensiones de montmorillonita al 6 %, 33 % y 50 % en peso, respectivamente. La arcilla se pulverizó en un molino planetario *Retsch*

PM 400 a 400 rpm por 1 h. Luego, el polvo se dispersó en agua destilada bajo agitación constante, añadiéndose posteriormente un Triton X-100 al 0.1 % v/v para evitar su sedimentación.

La síntesis de las microesferas se realizó mediante una técnica de goteo, empleando una jeringa 31G de 0.25 mm de diámetro para añadir la solución de CS sobre la solución de CMC/TPP/MMT, incorporando los volúmenes requeridos para obtener las composiciones mostradas en la Tabla 3.2. La formación de las microesferas se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo agitación magnética a 100 rpm durante dos horas, como se muestra en la Fig. 3.3.

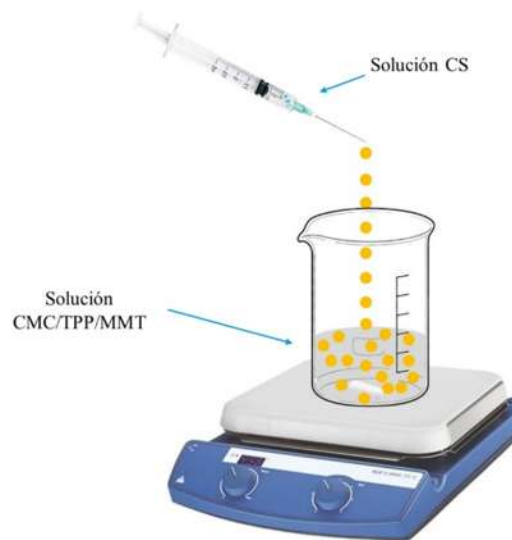


Figura 3.3 Imagen descriptiva del método de síntesis de las microesferas.

Una vez obtenidas las microesferas (Figura 3.4) se retiró el exceso de agua y se secaron a 38 °C en un horno *Thermo Scientific-Lindberg Blue M*.



Figura 3.4 Microesferas obtenidas mediante gelación iónica. a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

Las microesferas se cargaron colocándolas en una solución de 4 g de KNO_3 /20 mL de agua destilada por 24 horas, tomando en cuenta que la solubilidad del KNO_3 a 25 °C es de 38 g de KNO_3 /100 mL de agua destilada. Una vez cargadas del agente activo, se secaron a 40 °C hasta obtener un peso constante. Las microesferas cargadas se nombraron como se muestra en la Tabla 3.2 agregando una “C” al final.

3.3.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se analizaron muestras de la materia prima y de las microesferas con y sin carga, para corroborar la presencia de los grupos funcionales y conocer los modos vibracionales de estos. Por medio de un espectrofotómetro *Bruker Tensor 27*, en el cual se empleó una longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante el microscopio electrónico de barrido *Jeol JSM-7600F* con un voltaje de aceleración de 15 kV. Se analizaron las microesferas con y sin carga para conocer su morfología y tamaño.

Las imágenes adquiridas se analizaron mediante el programa *Image J*, el cual se utilizó para obtener datos estadísticos respecto al tamaño de las microesferas; se tomaron 100 mediciones por cada muestra midiendo el diámetro horizontal (0°) de las microesferas.

3.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Con la ayuda de un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance* con geometría de Bragg-Brentano en un rango de 2θ usando un paso de 2 a un tiempo de 0.6 s por paso y una potencia de 40 Kv/40 mA. Se analizaron muestras de la materia prima y de las microesferas con y sin carga, esto con la finalidad de observar cómo cambiaba su amorficidad respecto a la adición del KNO_3 , esto debido a las interacciones iónicas.

3.3.5. Ensayos de liberación del agente activo en agua

La liberación del agente activo se evaluó mediante un espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 25*, empleando una concentración de microesferas al 0.2 % (m/v), dispersadas en 50 mL de agua destilada como medio de liberación. El sistema se mantuvo bajo agitación constante a 100 rpm y a una temperatura controlada de 25°C. Las mediciones se realizaron a intervalos de 15 y 30 minutos, así como a 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 24 horas, con el objetivo de analizar la cinética de liberación del nitrato de potasio en medio acuoso.

3.4. Procedimientos analíticos

3.4.1. Porcentaje de carga

Esta prueba nos permite determinar el peso del agente activo que puede soportar la microesfera ya cargada. Una vez obtenidas estas, se utilizó la ecuación 3.1 para calcular el porcentaje de liberación que mostraba el agente activo con respecto al peso final de las microesferas previamente cargadas.

$$C (\%) = \frac{m_{fc} - m_{0c}}{m_{0c}} \times 100 \quad (3.1)$$

donde m_{0c} es la masa inicial de las microesferas secas y m_{fc} es la masa final después de la carga del agente activo.

3.4.2. Porcentaje de hinchamiento

Los ensayos de el porcentaje de hinchamiento, se realizó para obtener una aproximación de la cantidad de fertilizante que se incorporó en las matrices poliméricas. El grado de hinchamiento (%SW) en los diferentes tiempos de inmersión se calculó de acuerdo con la ecuación (3.2).

$$SW (\%) = \frac{m_{fsw} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.2)$$

El fenómeno de hinchamiento y la solubilización de las microesferas ocurren a la par, debido a esto la magnitud de hinchamiento que se calculó podría ser afectada por aproximadamente $\leq 7\%$ de masa perdida por solubilización.

Las microesferas sin carga se colocaron en agua destilada a temperatura ambiente por 24 horas. Seguido de esto se filtraron y secaron a 40°C en un horno *Thermo Scientific-Lindberg Blue M*.

3.4.3. Fracción soluble en agua

En una prueba de solubilidad nos permite obtener datos sobre la pérdida de peso que presentan las matrices poliméricas en un tiempo de 5 horas ya que esto no representaría daños significativos a la matriz. En base a lo reportado por Tomaz indicaron que un sistema de quitosano entrecruzado se estabiliza en un periodo de 96 horas [66].

Las microesferas secas se sumergieron en 20 mL de agua destilada por 5 horas sin agitación a temperatura ambiente. Después de esto las microesferas fueron filtradas y se secaron a 40°C en un horno *Thermo Scientific-Lindberg Blue M* esto con la finalidad de obtener una masa constante.

En una prueba de solubilidad se obtienen datos sobre la pérdida de peso que presentan las matrices poliméricas después de estar expuestas al agua durante un tiempo determinado. Con la masa

inicial, m_0 , y la masa final, m_f , se calcula la fracción soluble en agua, utilizando la siguiente ecuación [47]:

$$\text{Fracción soluble (\%)} = \left(1 - \frac{m_f}{m_0}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y procedimientos analíticos aplicados tanto a la materia prima como a las microesferas, con y sin carga.

4.1. Caracterización de materia prima

4.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se llevó a cabo con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en las materias primas empleadas para la elaboración de las microesferas. En la Figura 4.1 se muestran los espectros FTIR correspondientes a los biopolímeros quitosano (CS) y carboximetilcelulosa (CMC), la arcilla montmorillonita (MMT), así como el tripolifosfato (TPP), utilizado como agente reticulante.

En el espectro 4.1(a) se identifican las bandas características del quitosano (CS). De acuerdo con la literatura, los grupos funcionales de mayor interés son: hidroxilo (O–H), metilo (C–H), amino (N–H), carbonilo (C=O) y enlaces éter (C–O–C). La banda ubicada a 3377 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo O–H. Las señales observadas en 2892 cm^{-1} y 2149 cm^{-1} se atribuyen a estiramientos del grupo C–H. La banda a 1651 cm^{-1} corresponde al grupo C=O asociado a las amidas. Las bandas localizadas en 1422 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} y 1329 cm^{-1} se asocian a vibraciones del grupo N–H (amida). En la región de 1159 cm^{-1} y 602 cm^{-1} se encuentran vibraciones relacionadas con enlaces C–H, en 1078 cm^{-1} se observa una banda atribuida al estiramiento del enlace C–N, mientras que la banda en 1096 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico C–O–C [6, 59, 62, 67].

El espectro 4.1(b) corresponde a la carboximetilcelulosa (CMC), en el cual se identifican principalmente grupos hidroxilo (O–H) y metilo (C–H), con diferentes modos vibracionales. La banda ubicada a 3430 cm^{-1} se atribuye al estiramiento asimétrico del grupo O–H. En la región de 2905 cm^{-1} se observan estiramientos asimétricos del grupo C–H. La señal en 2145 cm^{-1} se asocia a vibraciones del grupo O–H. La banda localizada a 1591 cm^{-1} corresponde a estiramiento

simétrico del grupo C=C, mientras que en 1421 cm^{-1} se identifica un estiramiento del grupo C-H. La banda presente en 1072 cm^{-1} se atribuye al grupo C-O-C y la señal en 696 cm^{-1} corresponde a vibraciones del grupo C-H con estiramiento simétrico [67, 68].

El espectro 4.1(c) corresponde al tripolifosfato (TPP), en el cual se observa una banda intensa a 3861 cm^{-1} atribuida a la presencia de humedad en la muestra. La banda ubicada en 2304 cm^{-1} se asocia al enlace P-H con un modo de estiramiento simétrico. Las bandas presentes en 1639 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} , y 1386 cm^{-1} también se relacionan con vibraciones del grupo P-H. La señal observada en 1105 cm^{-1} corresponde a vibraciones del grupo PO_3 , tanto simétricas como asimétricas, y la banda ubicada en 676 cm^{-1} se atribuye al estiramiento asimétrico del enlace P-O-P [59, 67].

Finalmente, el espectro 4.1(d) corresponde a la montmorillonita (MMT), en el cual se identifican bandas características en 3624 cm^{-1} y 3427 cm^{-1} , asociadas al estiramiento simétrico del grupo hidroxilo (O-H), así como una banda a 1645 cm^{-1} relacionada con vibraciones del mismo grupo. La banda ubicada en 1028 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace Si-O. En la región de 832 cm^{-1} se observan vibraciones de flexión del grupo AlMgOH . La banda localizada en 692 cm^{-1} se atribuye a la presencia de cuarzo, y finalmente, la señal en 532 cm^{-1} corresponde a modos vibracionales de flexión del enlace Si-O [69-71].

El análisis de los espectros FTIR permitió comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada material, lo que confirma que los compuestos empleados conservan su identidad química y son adecuados para su interacción en sistemas compuestos.

En el quitosano (CS), la presencia de grupos hidroxilo y amina evidencia una alta densidad de sitios activos capaces de participar en interacciones intermoleculares. Esta característica resulta relevante para su interacción con agentes reticulantes de naturaleza aniónica, como el tripolifosfato (TPP), así como con materiales inorgánicos con carga negativa, como la montmorillonita (MMT). Por su parte, el espectro de la carboximetilcelulosa (CMC) muestra bandas asociadas a grupos hidroxilo, lo que sugiere una elevada afinidad para la formación de redes poliméricas y contribuye a tener una mayor estabilidad estructural en sistemas híbridos.

El TPP presenta señales características de grupos fosfatos y enlaces P-O-P, lo que confirma su carácter polianiónico y refuerza su función como agente reticulante. Finalmente, el espectro de la MMT exhibe grupos hidroxilo y enlaces Si-O y AlMgOH , propios de su estructura laminar, lo que

evidencia su capacidad para interactuar con matrices poliméricas mediante enlaces de hidrógeno, además de actuar como agente de refuerzo.

En conjunto, estos resultados confirman la identidad química de los materiales y demuestran la complementariedad de sus grupos funcionales, lo que indica una interacción fisicoquímica favorable al ser combinados en la matriz híbrida.

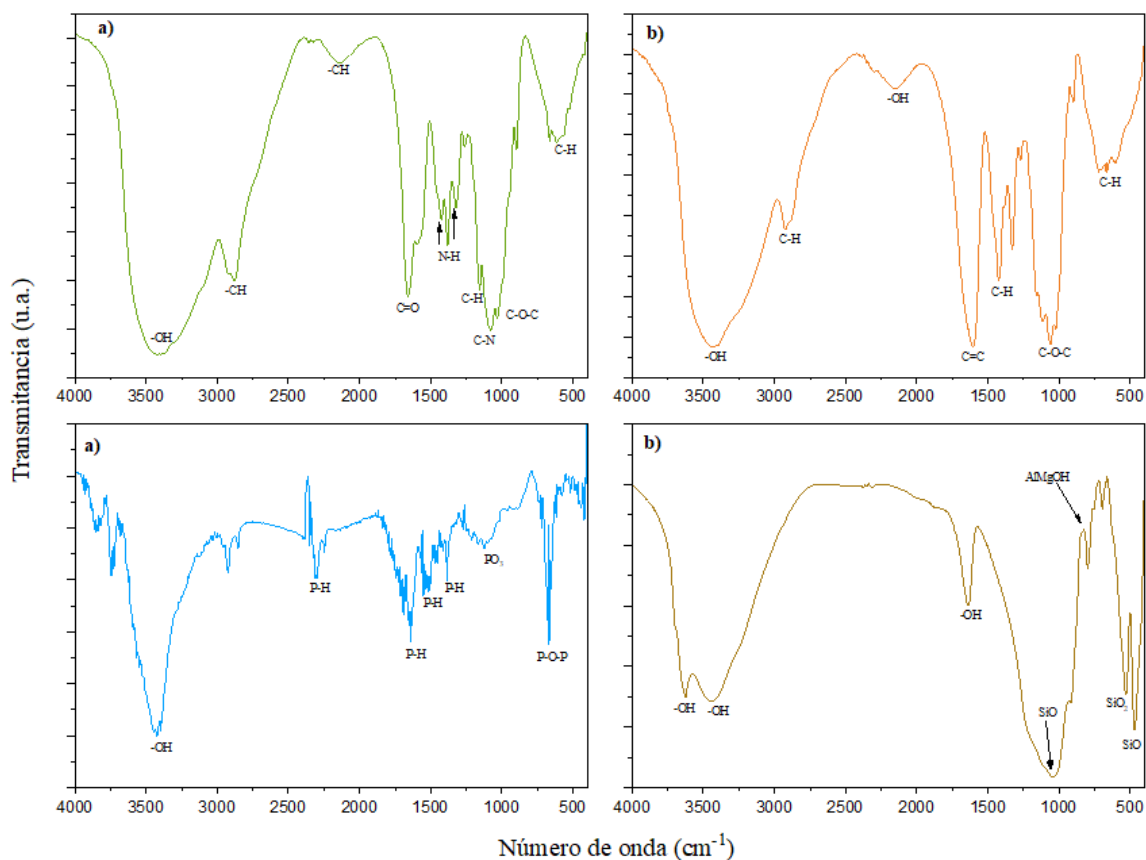


Figura 4.1 Espectros FTIR de: a) quitosano (CS), b) carboximetilcelulosa (CMC), c) tripolifosfato (TPP) y d) montmorillonita (MMT).

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo con el objetivo de evaluar el grado de amorficidad o cristalinidad de las materias primas empleadas en la síntesis de microesferas. En la Figura 4.2 se presentan los patrones de difracción correspondientes a los polímeros puros, el tripolifosfato y la arcilla.

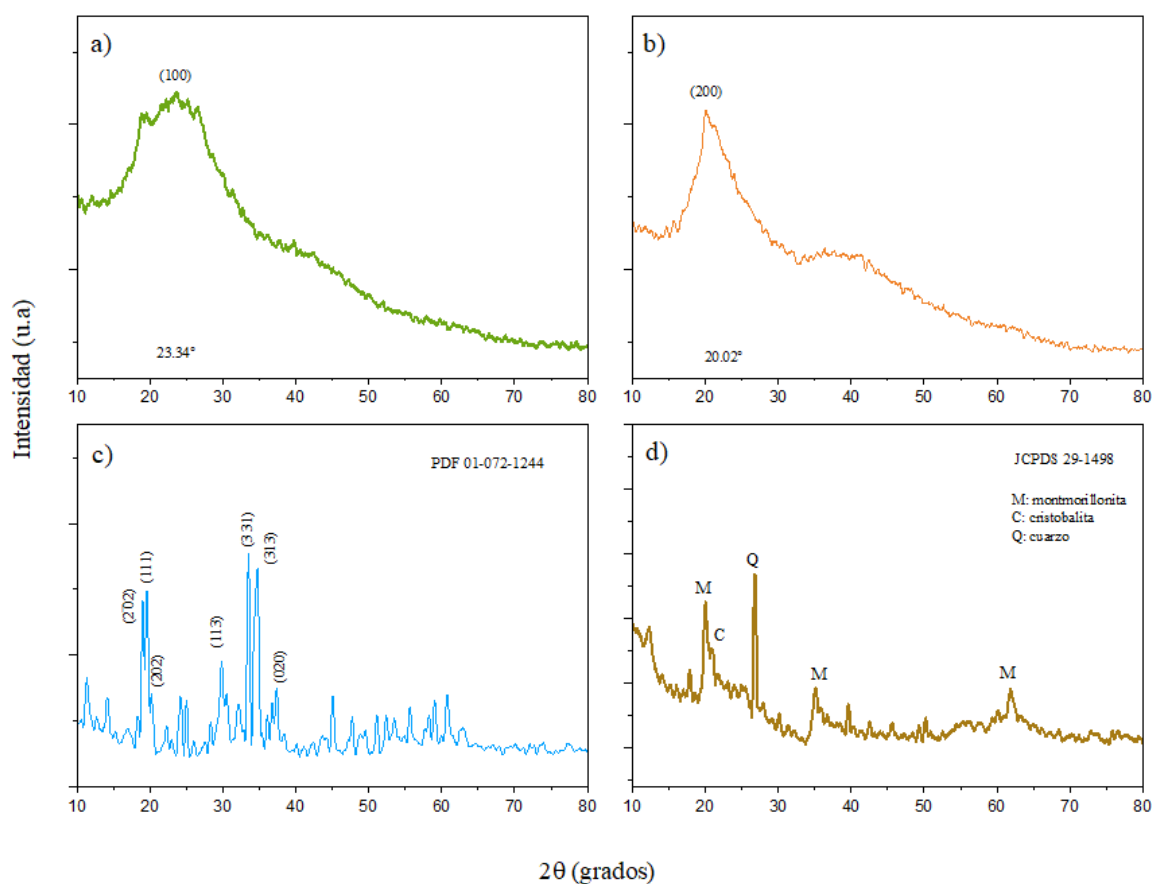


Figura 4.2 Patrones de DRX de: a) quitosano (CS), b) carboximetilcelulosa (CMC), c) tripolifosfato (TPP) y d) montmorillonita (MMT).

El patrón de difracción mostrado en la Figura 4.2(a) corresponde al quitosano (CS), donde se observa que este biopolímero presenta una estructura parcialmente cristalina, coexistiendo regiones cristalinas y amorfas [67]. Se identifica un pico de difracción intenso en 23.34° (2θ), el

cual puede atribuirse al plano cristalográfico (100), correspondiente a la fase cristalina del quitosano [72,73]. De manera similar a la quitina, el quitosano en estado sólido se organiza en dominios cristalinos intercalados con regiones amorfas, lo cual está asociado al proceso de desacetilación y contribuye a la estabilidad estructural del material [74].

En la Figura 4.2(b) se presenta el patrón de difracción de la carboximetilcelulosa (CMC). En este espectro se observa un pico de difracción localizado en 20.02° (2θ), en concordancia con lo reportado por Melo y col. [75], lo que permite clasificar a la CMC como un polímero semicristalino. La disminución en el grado de cristalinidad de la CMC, en comparación con la celulosa nativa, se atribuye a la ruptura de los enlaces de hidrógeno durante las reacciones químicas involucradas en su proceso de carboximetilación [76].

El difractograma del tripolifosfato (TPP), correspondiente a la Figura 4.2(c), muestra que este compuesto puede presentarse en la naturaleza en tres estructuras cristalinas: dos anhidras y una hexahidratada [77]. En el patrón obtenido se identifican picos prominentes a 19.91° , 33.57° y 34.78° (2θ), los cuales concuerdan con los resultados reportados por Borda da Cruz y col [78]. Adicionalmente, se observan picos más estrechos y definidos en 18.91° , 19.49° , 29.77° , 34.21° y 37.22° (2θ), que corresponden a reflexiones características asociadas a la tarjeta PDF 01-072-1244.

Finalmente, la Figura 4.2(d) corresponde al patrón de difracción de la montmorillonita (MMT). A partir del difractograma se puede determinar la presencia de tres fases cristalinas: montmorillonita, cristobalita y cuarzo. Se observa un alto grado de cristalinidad para la fase de montmorillonita, en concordancia con la tarjeta JCPDS 29-1498. Asimismo, se identifican picos característicos ubicados en 12.30° , 20.02° , 26.83° , 35.08° y 61.85° (2θ), lo cual coincide con lo reportado en la literatura [79, 80].

Por lo tanto, los difractogramas muestran que los materiales utilizados presentan características estructurales complementarias. Lo que, sugiere una compatibilidad estructural y un potencial importante para la formación de sistemas híbridos con propiedades mejoradas.

4.2. Caracterización de microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa

4.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de las microesferas de biopolímeros mediante espectroscopía infrarroja se realizó con la finalidad de confirmar la presencia e interacción de los componentes poliméricos, así como de establecer una base comparativa para el análisis posterior de las microesferas reforzadas con arcilla. En la Figura 4.3 se presentan los espectros FTIR correspondientes a las microesferas conformadas por quitosano/carboximetilcelulosa (CS/CMC). En el espectro (a) se muestra el análisis de las microesferas con composición de CS7/CMC3, mientras que el espectro (b) corresponde a la composición CS8/CMC2.

El análisis comparativo de los espectros obtenidos para las distintas composiciones revela la presencia de las bandas características asociadas a ambos biopolímeros, así como una alta similitud en las posiciones de las bandas y números de onda observadas. En ambos casos se identifican grupos funcionales tales como hidroxilo (O–H), metilo (C–H) y amino (N–H), lo cual confirma la coexistencia de quitosano y carboximetilcelulosa en la estructura de las microesferas.

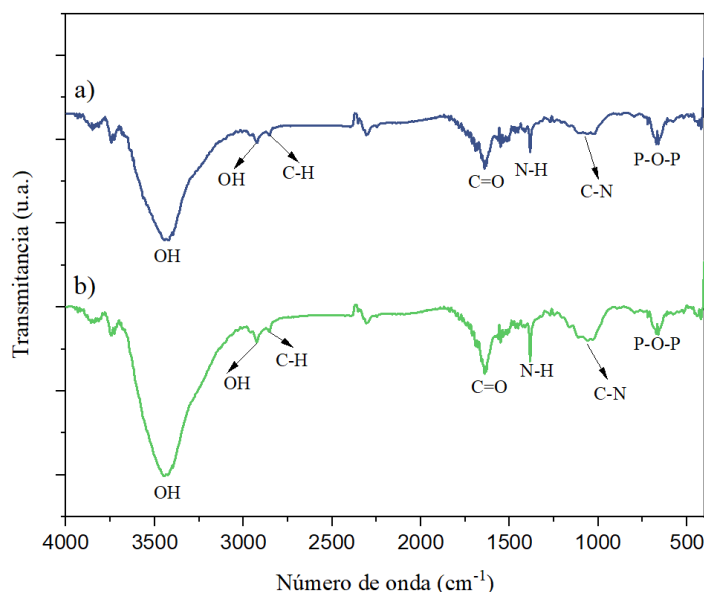


Figura 4.3 Espectros FTIR de microesferas con diferentes composiciones: a) CS7/CMC3 y b) CS8/CMC2.

Se observa una banda ancha e intensa centrada alrededor de 3430 cm^{-1} , atribuida al estiramiento asimétrico del grupo hidroxilo (O–H), la cual puede estar asociada tanto a enlaces intramoleculares como intermoleculares de hidrógeno entre las cadenas poliméricas. En las bandas a 2918 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} se identifican bandas correspondientes a los estiramientos de los grupos O–H y C–H, respectivamente. Adicionalmente, se detecta una banda de absorción alrededor de 1641 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) correspondiente a una amida del quitosano. La banda observada en 1385 cm^{-1} se asocia al estiramiento del grupo N–H (amida). Posteriormente, se registra una banda de baja intensidad en 1078 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del enlace C–N, característico de aminas primarias presentes en el quitosano. Finalmente, la banda localizada alrededor de 676 cm^{-1} puede asociarse a vibraciones del enlace P–O–P, lo cual sugiere la presencia del agente reticulante (tripolifosfato) en la estructura de las microesferas, confirmando el proceso de reticulación iónica entre el quitosano y el TPP.

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización mediante difracción de rayos X se llevó a cabo con el objetivo de evaluar el grado de amorficidad y cristalinidad de las microesferas de biopolímeros sintetizadas a partir de quitosano y carboximetilcelulosa (CS/CMC). En la Fig. 4.4 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las microesferas con composiciones: a) CS7/CMC3 y b) CS8/CMC2.

En el patrón de difracción correspondiente a la composición CS7/CMC3, Figura 4.4(a), se observa una estructura semicristalina, caracterizada por la coexistencia de regiones cristalinas y amorfas. Se identifica un pico de difracción de alta intensidad localizado en $2\theta \approx 19.02^\circ$, así como dos picos de menor intensidad observados en $2\theta \approx 11.98^\circ$ y 23.83° . Estos picos pueden atribuirse a los planos cristalográficos (100) y (002), asociados a la fase semicristalina del quitosano, esto debido a que la carboximetilcelulosa es mayormente amorfa y no presenta reflexiones definidas.

Por su parte, el patrón de difracción de las microesferas con composición CS8CMC2, Figura 4.4(b), presenta picos similares a los observados en la composición CS7/CMC3, con señales características en $2\theta \approx 11.98^\circ$ y 19.02° , lo que confirma la naturaleza semicristalina del material. Adicionalmente, se observa un pico ancho y de menor intensidad en $2\theta \approx 23.63^\circ$, el cual se asocia a la presencia de regiones amorfas dentro de la estructura polimérica. Los patrones de difracción

obtenidos evidencian una estructura predominantemente amorfa con la presencia parcial de una fase cristalina, esto se atribuye a la reorganización de las cadenas poliméricas tras el proceso de gelación iónica. Esto es consistente con lo reportado por Ablouh y col. [58], quienes observaron que la interacción polielectrolítica entre el quitosano y el alginato reduce la cristalinidad individual de los polímeros, lo que favorece la formación de una red más homogénea.

En conjunto, los resultados de DRX indican que ambas composiciones de microesferas CS/CMC presentan una estructura semicristalina, resultado de la interacción entre las cadenas de quitosano y carboximetilcelulosa, donde la proporción relativa de cada polímero influye en el grado de ordenamiento estructural del material.

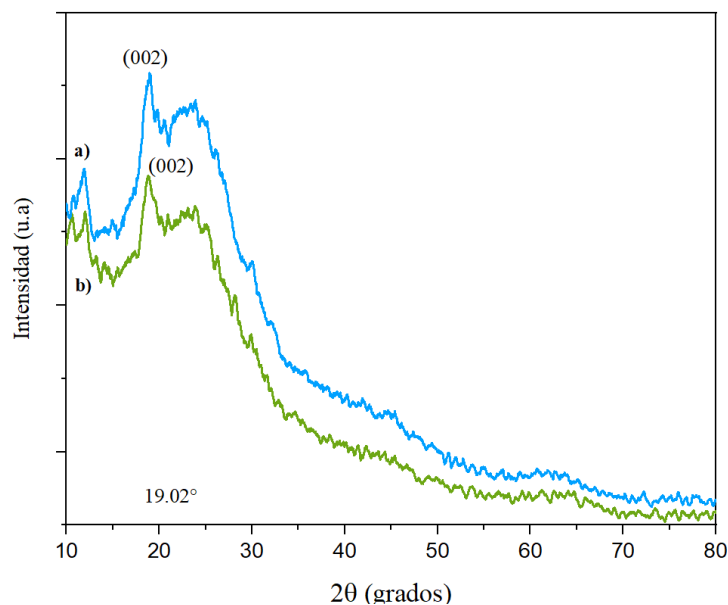


Figura 4.4 Patrones de DRX de microesferas con diferentes composiciones: a) CS7/CMC3 y b) CS8/CMC2.

4.3. Caracterización de microesferas de quitosano/carboximetilcelulosa/montmorillonita sin carga

4.3.1 Caracterización de microesferas CS7/CMC3/MMT

4.3.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con base en los análisis previos de las materias primas y en lo reportado en la literatura, se identificaron los picos característicos correspondientes al quitosano (CS), la carboximetilcelulosa (CMC) y la montmorillonita (MMT). Los grupos funcionales de mayor interés incluyen los grupos hidroxilos (O–H), metilo (C–H), amino (N–H) y enlaces (Si–O).

En la Figura 4.5 se presentan los espectros FTIR de las microesferas reforzadas con montmorillonita, correspondientes a diferentes contenidos de arcilla: a) 6 %, b) 33 % y c) 50 % en peso, observándose un comportamiento espectral similar, lo que indica que la variación en la cantidad de arcilla no altera de manera significativa los grupos característicos del sistema.

En todos los casos se observa una banda ancha e intensa en el intervalo de $3247\text{--}3261\text{ cm}^{-1}$, atribuida a los estiramientos del grupo hidroxilo (O–H) de tipo simétrico, así como bandas en el rango de $2865\text{--}2885\text{ cm}^{-1}$ asociadas a los estiramientos del grupo metilo (C–H). La presencia del grupo carbonilo (C=O) correspondiente a una amida se identifica consistentemente en el intervalo de $1630\text{--}1646\text{ cm}^{-1}$, mientras que las bandas ubicadas entre $1537\text{--}1541\text{ cm}^{-1}$ y $1377\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ se asocian a vibraciones del grupo N–H (amida). Asimismo, la incorporación de la montmorillonita se confirma mediante la aparición de bandas características del enlace Si–O en el rango $1034\text{--}1057\text{ cm}^{-1}$ y de estiramientos de flexión del grupo AlMgOH entre $885\text{--}902\text{ cm}^{-1}$. En conjunto, estos resultados sugieren que la montmorillonita se encuentra físicamente integrada en la matriz polimérica de quitosano/carboximetilcelulosa, sin generar modificaciones químicas significativas en la estructura funcional del sistema.

Lo que sí resulta notorio es una ligera disminución en la intensidad de las bandas a medida que aumenta el contenido de arcilla, lo cual puede atribuirse a la interacción física entre la montmorillonita y la matriz polimérica de quitosano/carboximetilcelulosa. Esta interacción limita la movilidad de los grupos funcionales del polímero y puede generar un efecto de apantallamiento o dilución espectral, reduciendo la intensidad de las vibraciones detectadas por FTIR. Asimismo,

el incremento en la fracción inorgánica del sistema contribuye a una menor proporción relativa de enlaces orgánicos activos, lo que se refleja en una disminución gradual de la intensidad de las bandas características.

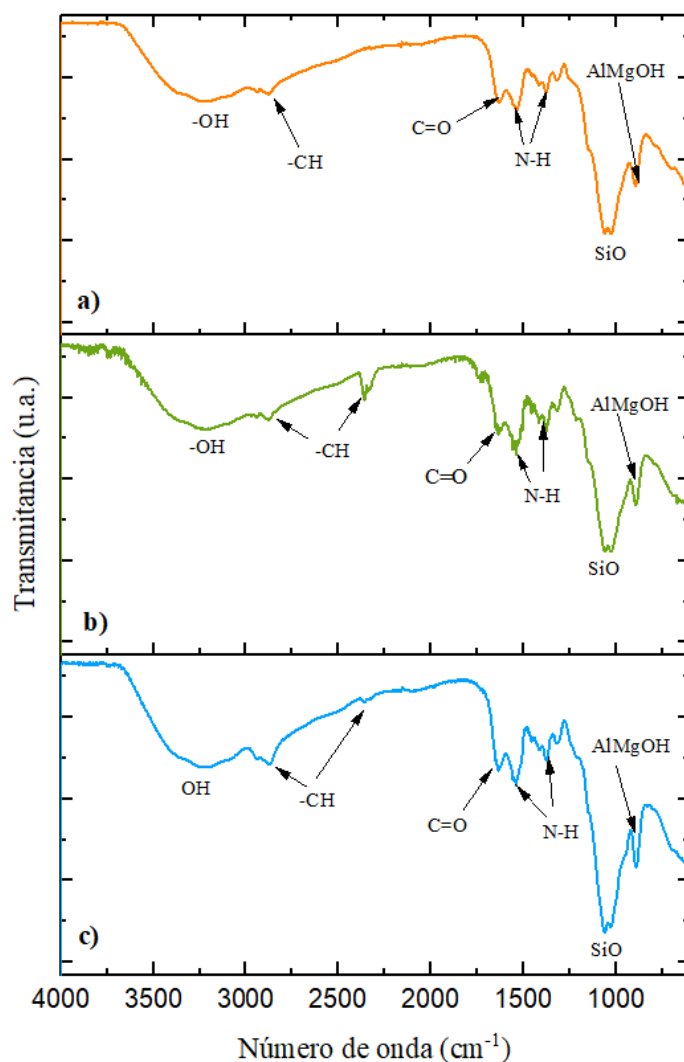


Figura 4.5 Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.

La presencia simultánea de las bandas características de los biopolímeros y la arcilla confirma una integración exitosa de los componentes en la matriz híbrida. Estos resultados fueron reportados

por Ablouh y col. [58], quienes observaron el desplazamiento de la banda asociada al grupo amino libre como evidencia de interacciones electrostáticas entre grupos C=O. Asimismo, la permanencia de las señales asociadas a los enlaces Si–O de la MMT indica que la arcilla conserva su estructura laminar dentro del sistema, lo que contribuye la estabilidad estructural y al control de la liberación.

4.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo con el objetivo de evaluar la morfología de las microesferas y corroborar, mediante un mapeo elemental, la presencia de montmorillonita (MMT). En la Fig. 4.6 se presentan las micrografías obtenidas a aumentos de 50X, 100X y 250X de las microesferas sintetizadas a partir del sistema CS7/CMC3/MMT.

En general, todas las formulaciones presentan estructuras semiesféricas con distintos grados de colapso y superficies predominantemente rugosas, características que pueden atribuirse a la contracción de la matriz polimérica durante el proceso de secado. No obstante, se observan diferencias morfológicas asociadas al contenido de montmorillonita incorporado. Las microesferas con menor contenido de MMT (CS7/CMC3/MMT6) exhiben el mayor grado de colapso estructural y una superficie mayormente lisa a altos aumentos, con escasa presencia de partículas de arcilla, lo que concuerda con la menor cantidad de refuerzo inorgánico en la matriz. Por el contrario, la formulación con mayor contenido de MMT (CS7/CMC3/MMT50) presenta una mejor esfericidad y una morfología más estable, con superficies que combinan zonas lisas y rugosas, atribuibles a una distribución heterogénea de la montmorillonita, la cual se observa con mayor claridad a 250X. La formulación intermedia (CS7/CMC/MMT33) muestra un comportamiento morfológico transicional, con microesferas semiesféricas colapsadas, superficies rugosas y una presencia moderada de partículas de montmorillonita dispersas en la superficie.

Las micrografías SEM revelan estructuras semiesféricas con superficies parcialmente colapsadas, lo cual corresponde a un comportamiento común en sistemas obtenidos por gelación ionotrópica y secado posterior. He y col. [61] reportaron morfologías similares en microcápsulas híbridas, donde el incremento del contenido de arcilla generó estructuras más densas y compactas.

Estos resultados indican que el incremento en el contenido de montmorillonita favorece el refuerzo estructural de las microesferas y mejora su esfericidad, aunque una mayor cantidad de arcilla puede dar lugar a una distribución no homogénea dentro de la matriz polimérica.

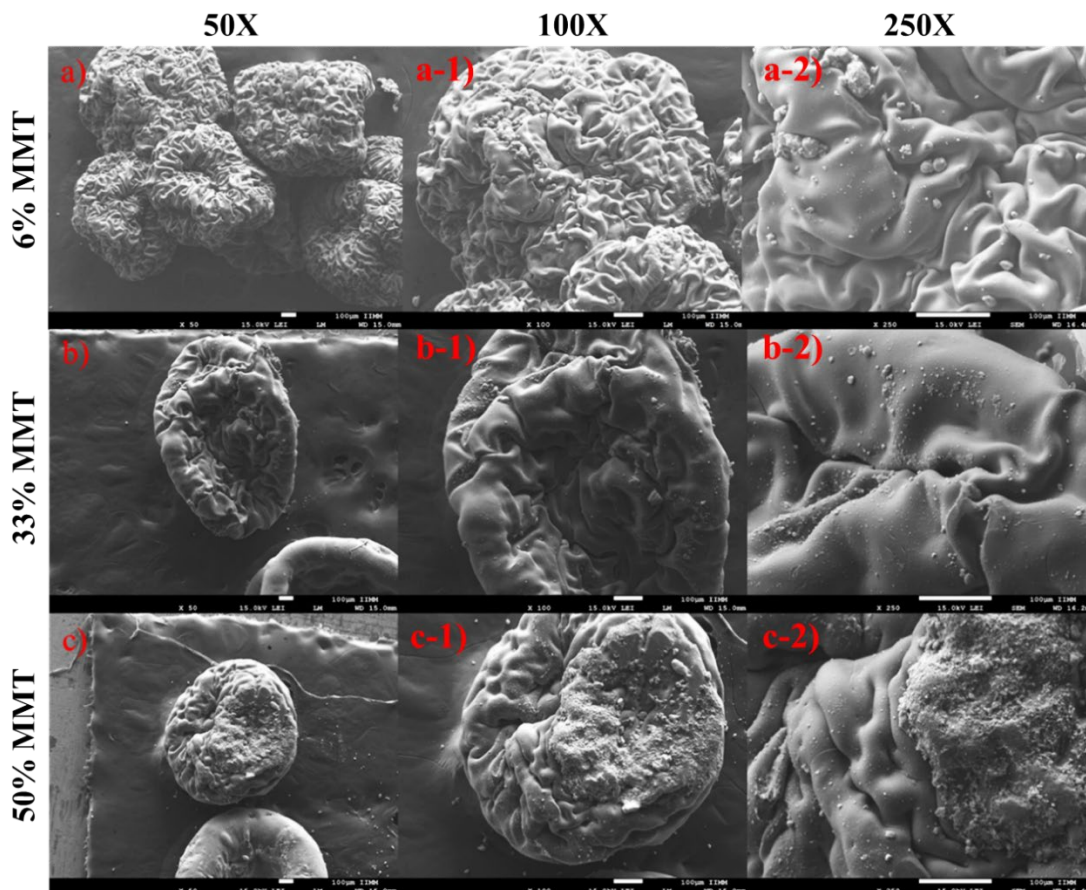


Figura 4.6 Micrografías SEM de microesferas CS7/CMC3/MMT.

Posteriormente, se realizó un mapeo elemental con la finalidad de corroborar la presencia y distribución de la montmorillonita en la superficie de las microesferas. La MMT presenta una estructura química compleja principalmente por silicio (Si), aluminio (Al), y oxígeno (O) [79].

En la Fig. 4.7 se muestran los mapas elementales correspondientes a las microesferas CS7/CMC3/MMT. En el inciso (a), correspondiente a la formulación CS7/CMC3/MMT6, se observa una distribución homogénea de silicio (Si) (a-2) y aluminio (a-3) en la superficie confirmando la presencia de montmorillonita en la matriz polimérica.

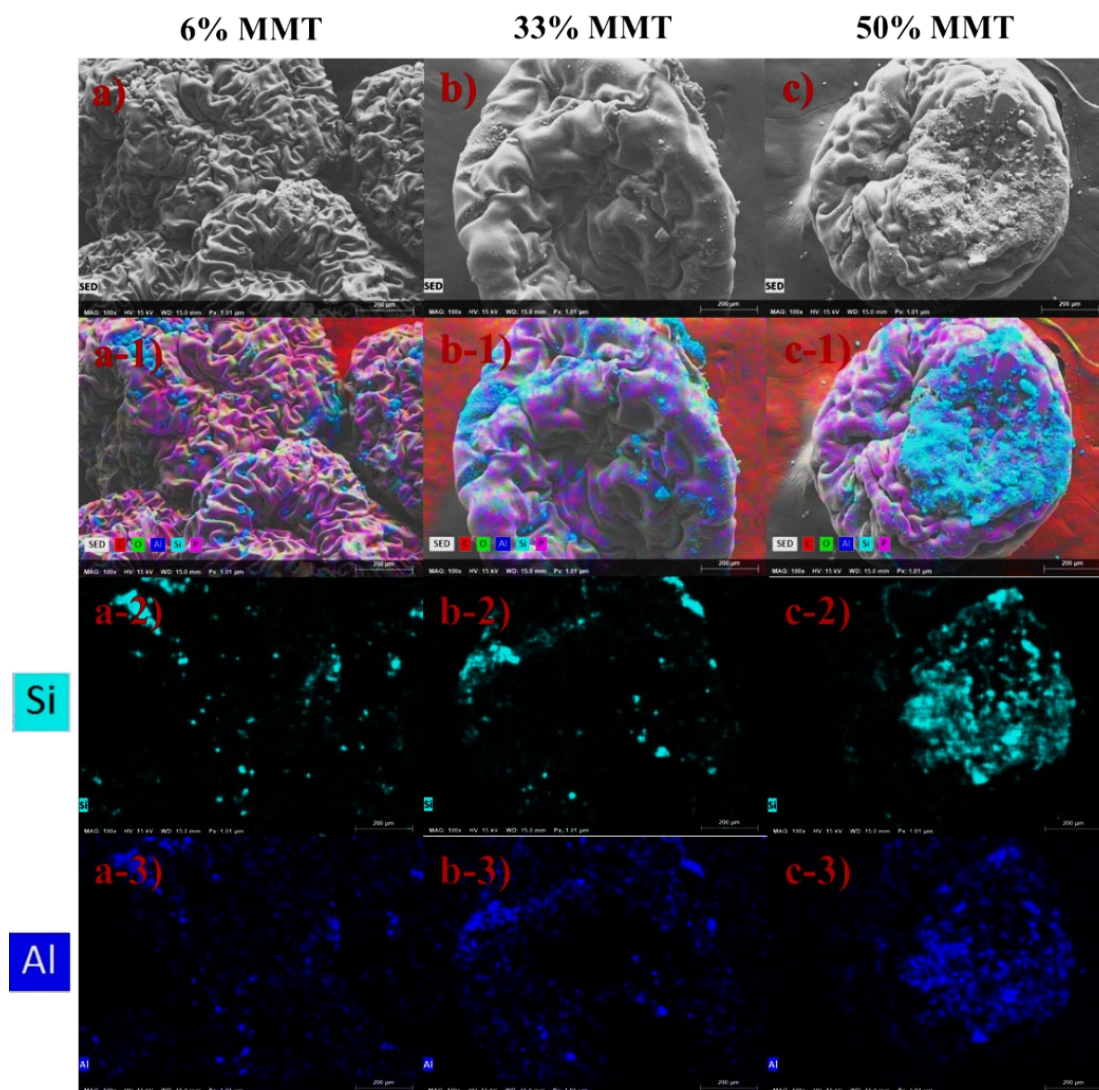


Figura 4.7 Mapeo elemental de microesferas CS7/CMC3/MMT.

En el inciso (b), correspondiente a las microesferas CS7/CMC3/MMT33, se observa una dispersión moderada de la montmorillonita, pero homogénea como se aprecia por la distribución de silicio y aluminio. En contraste, en el inciso (c), correspondiente a CS7/CMC3/MMT50, se aprecia una mayor concentración de montmorillonita localizada en regiones específicas de la microesfera. Tanto el silicio (c-2) como el aluminio (c-3) presentan una distribución no homogénea, lo que sugiere la formación de dominios ricos en MMT.

Adicionalmente, se realizó un análisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para confirmar la presencia de la montmorillonita en las microesferas. En la Fig. 4.8 se muestran los espectros EDS correspondientes a las diferentes formulaciones CS7/CMC3/MMT. En todos los casos se detectan señales características de silicio (Si) y aluminio (Al), lo que confirma la incorporación de la arcilla en la matriz polimérica.

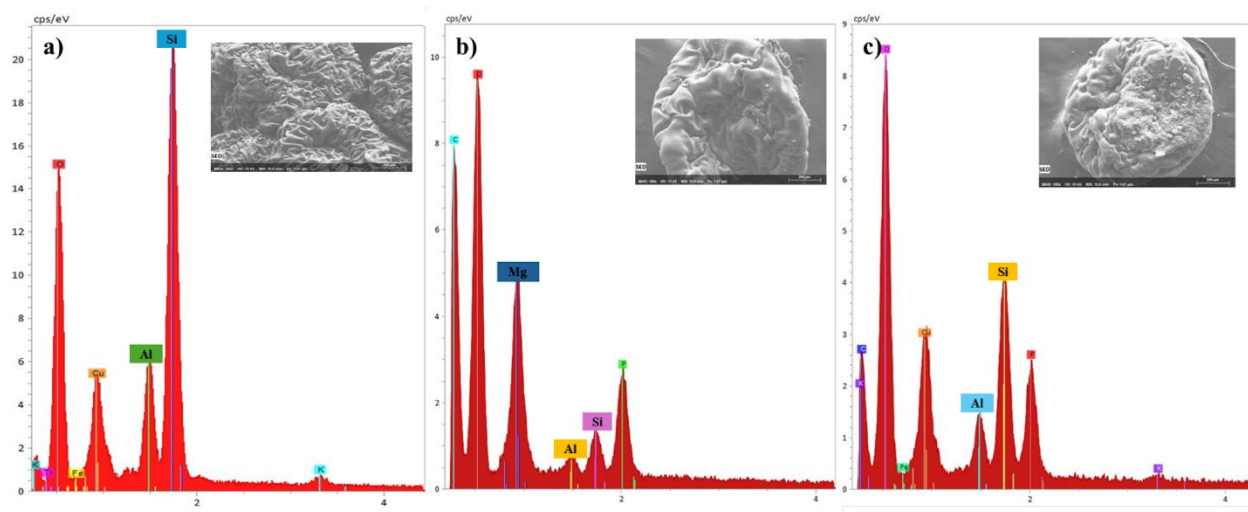


Figura 4.8 Espectros EDS de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.

En la Fig. 4.8(a), correspondiente a CS7/CMC3/MMT6, se observan picos bien definidos de Si y Al, asociados a la presencia de silicatos propios de la montmorillonita. Asimismo, se detectan señales de hierro (Fe), que podrían estar relacionadas con fases minerales accesorias presentes en la arcilla. En la Figura 4.8(b), correspondiente a CS7/CMC3/MMT33, se identifica una señal de magnesio (Mg), elemento constitutivo de la estructura de la MMT. Finalmente, en la Fig. 4.8(c), correspondiente a CS7/CMC3/MMT50, se observa un pico más intenso de aluminio y una señal visible de silicio, consistente con el mayor contenido de arcilla en esta formulación.

Análisis del tamaño de microesferas

En la Tabla 4.1 se presentan los valores estadísticos correspondientes al tamaño promedio, rango de diámetros más frecuente y desviación estándar de las microesferas poliméricas reforzadas con montmorillonita sin carga. Se observa que las microesferas con la formulación CS7/CMC3/MMT50 presentan el mayor tamaño promedio de (799 μm) y la menor desviación estándar, lo que indica una distribución de tamaño más homogénea.

Tabla 3.1 Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS7/CMC3/MMT sin carga

Muestra	Tamaño promedio (μm)	Rango de tamaños más frecuente (μm)	Desviación estándar (σ)
CS7/CMC3/MMT6	661.4	600-750	115.2
CS7/CMC3/MMT33	721.6	600-700	167.5
CS7/CMC3/MMT50	799.0	700-750; 850-900	109.0

Finalmente, en la Figura 4.9 se muestran los histogramas y gráficas de frecuencia correspondientes al análisis de tamaño de las microesferas. En la Figura 4.9(a), las microesferas de la formulación CS7/CMC3/MMT6 presentan un diámetro promedio de 661.4 μm , con una distribución moderadamente dispersa y una mayor frecuencia en el rango de 640-680 μm . En la Figura 4.9(b), correspondiente a las microesferas con composición CS7/CMC3/MMT33, se observa un incremento en el diámetro promedio (721.6 μm) acompañado de una desviación estándar elevada, lo que indica una alta variabilidad en el tamaño, con microesferas que alcanzan diámetros de hasta 1300 μm . En contraste, las microesferas de la formulación CS7/CMC3/MMT50 (Figura 4.9(c)) presentan el mayor diámetro promedio (799.0 μm) y la menor dispersión, con una distribución relativamente homogénea y valores frecuentes entre 700-750 μm y 850-900 μm , lo que evidencia una mejor uniformidad dimensional y gráfica tipo bimodal. En general, se observa una tendencia de mayor tamaño de microesferas a medida que incrementa el contenido de arcilla, esto es debido a que la montmorillonita aumenta la viscosidad de la solución polimérica, lo que reduce la fragmentación de la gota y promueve la formación de microesferas de mayor diámetro.

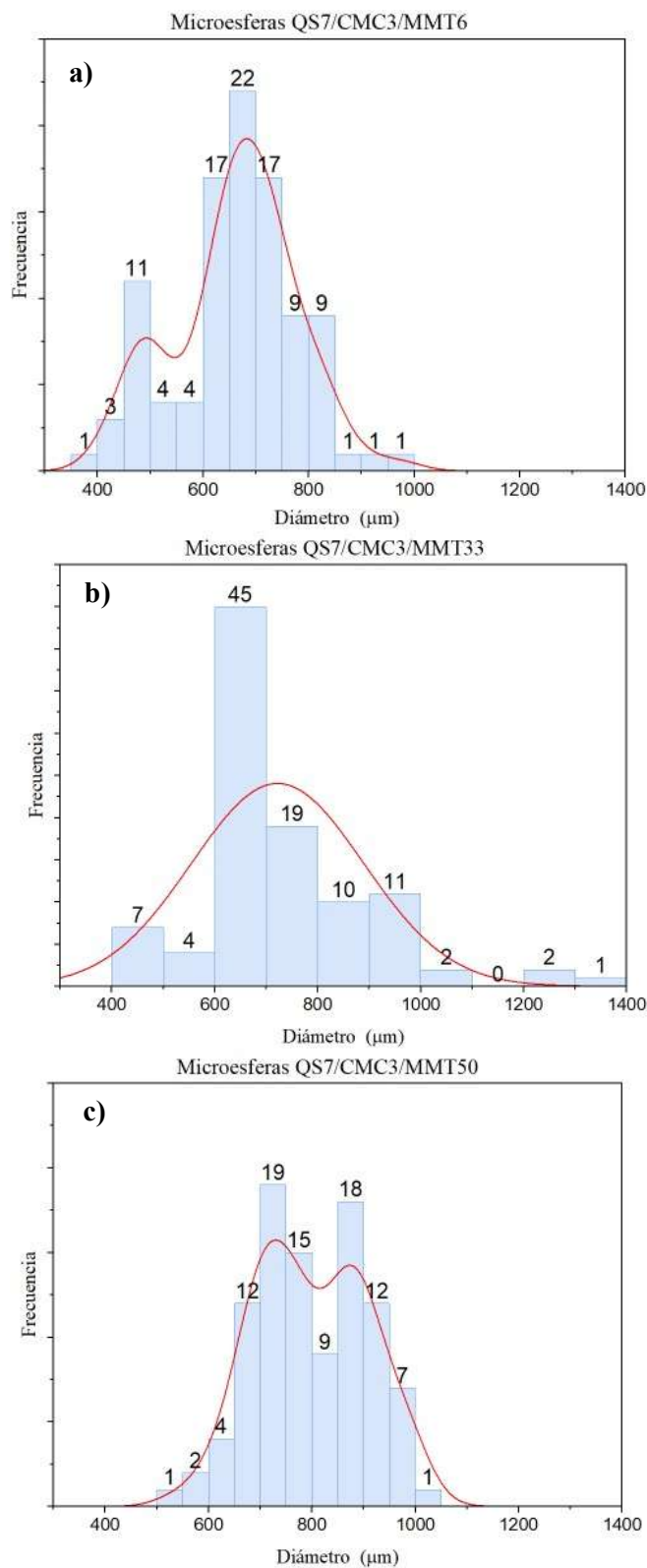


Figura 4.9 Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.

4.3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se realizó con el objetivo de evaluar el grado de amorficidad y cristalinidad de las microesferas CS7/CMC3/MMT. De acuerdo con los análisis previos, las microesferas compuestas solo de quitosano y carboximetilcelulosa (CS/CMC) presentan una estructura predominantemente amorfa con la coexistencia de regiones cristalinas.

En la Figura 4.10 se muestran los patrones de difracción correspondientes a las tres composiciones de microesferas con varios contenidos de montmorillonita: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.

En general, todos los difractogramas presentan picos anchos de baja intensidad, lo que indica un alto grado de amorficidad en la matriz polimérica, con la presencia de contribuciones cristalinas asociadas tanto a las regiones ordenadas de los biopolímeros como a la montmorillonita. Para la composición CS7/CMC3/MMT6, Figura 4.10(a), se identifican picos de difracción en 19.11° y 22.09° (2θ), los cuales indican la presencia de dominios cristalinos similares, con un leve desplazamiento que puede estar relacionado con interacciones entre la matriz polimérica y la arcilla. De manera similar, la muestra CS7/CMC3/MMT33, Figura 4.10(b), presenta dos picos de difracción ubicados en 18.85° y 23.75° (2θ), asociados igualmente a reflexiones del plano (002). Finalmente, en la composición CS7/CMC30/MMT50 (Figura 4.10(c)) se observa un pico de difracción amplio centrado en 22.48° (2θ), el cual también puede atribuirse al plano (002) que es atribuido a la fase cristalina del quitosano, evidenciando la coexistencia de una región amorfa dominante con una fase cristalina incipiente.

Los difractogramas muestran la coexistencia de una fase predominantemente amorfa, asociada a los biopolímeros, y señales características correspondientes a la MMT. La presencia de los picos asociados a la arcilla indica que no ocurre una descamación completa, sino una intercalación parcial del biopolímero entre las láminas de la MMT. Este comportamiento es congruente con lo reportado por Rodríguez dos Santos y col. [62], quienes señalaron que sistemas de quitosano/montmorillonita (CQ/MMT) mantienen dominios ordenados que contribuyen al control de la liberación del KNO_3 .

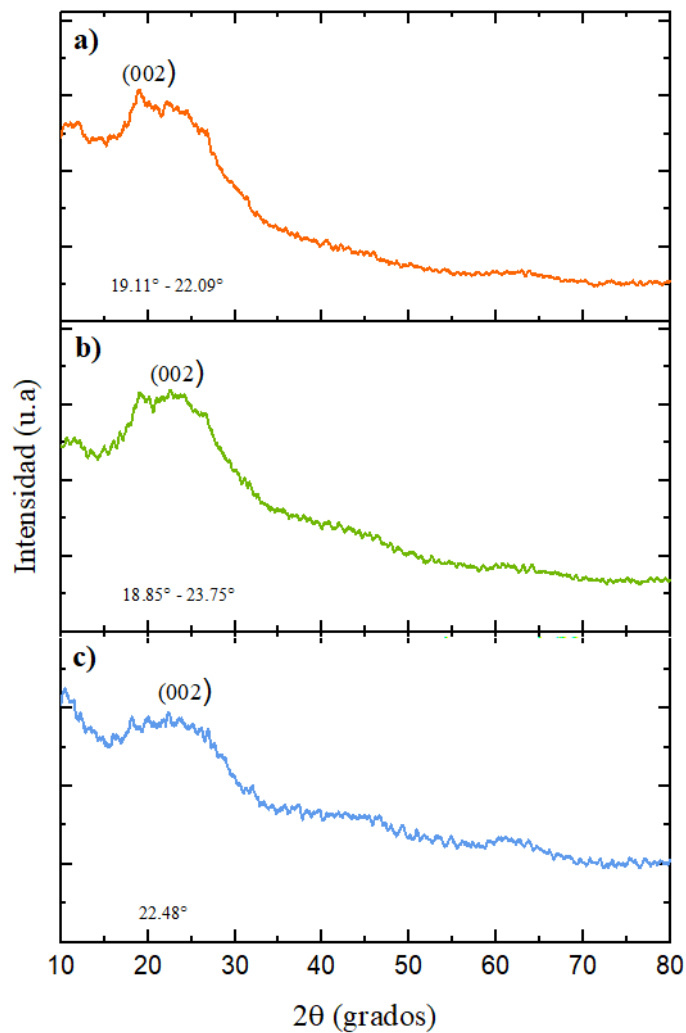


Figura 4.10 Patrones de DRX de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6, b) CS7/CMC3/MMT33 y c) CS7/CMC3/MMT50.

En conjunto, los resultados de DRX confirman que el contenido de montmorillonita no induce una cristalización significativa del sistema, sino que mantiene la naturaleza mayoritariamente amorfa de las microesferas, con pequeñas regiones cristalinas cuya intensidad y posición dependen de la proporción de arcilla incorporada.

4.3.2 Caracterización de microesferas CS8/CMC2/MMT

4.3.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En esta caracterización se identificaron las bandas de absorción características de los biopolímeros quitosano (CS), carboximetilcelulosa (CMC) y de la arcilla montmorillonita (MMT). En la Figura 4.11 se muestran los espectros FTIR de las microesferas CS8/CMC2/MMT con diferentes contenidos de arcilla: a) 6 %, b) 33 % y c) 50 % en peso.

En general, todos los espectros presentan una banda ancha e intensa en el rango de $3203\text{-}3217\text{ cm}^{-1}$ atribuida a los estiramientos vibracionales asimétricos del grupo hidroxilo (O–H), asociados tanto a los biopolímeros como a la MMT, lo que sugiere la presencia de interacciones por enlaces de hidrógeno. Asimismo, se identifican bandas en la región de $2863\text{-}2877\text{ cm}^{-1}$ y 2361 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos asimétricos del grupo C–H.

Las señales ubicadas en el intervalo $1620\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$ se asocian al estiramiento del grupo carbonilo (C=O), mientras que las bandas observadas entre $1533\text{-}1538\text{ cm}^{-1}$ y $1371\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de flexión del grupo N–H, ambos característicos de las amidas. Estas bandas confirman la presencia estructural del quitosano en las microesferas.

Por otra parte, las señales registradas en la región de $1035\text{-}1052\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los enlaces Si–O, característicos de la estructura de la montmorillonita, mientras que las bandas en el rango de $883\text{-}893\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de flexión del grupo AlMgOH, confirmando la incorporación de la arcilla en todas las formulaciones. No se observan desplazamientos significativos entre los espectros, lo que indica que la variación en el contenido de MMT no altera de manera sustancial la estructura química del sistema, aunque sí puede influir en la intensidad relativa de las bandas asociadas a la arcilla.

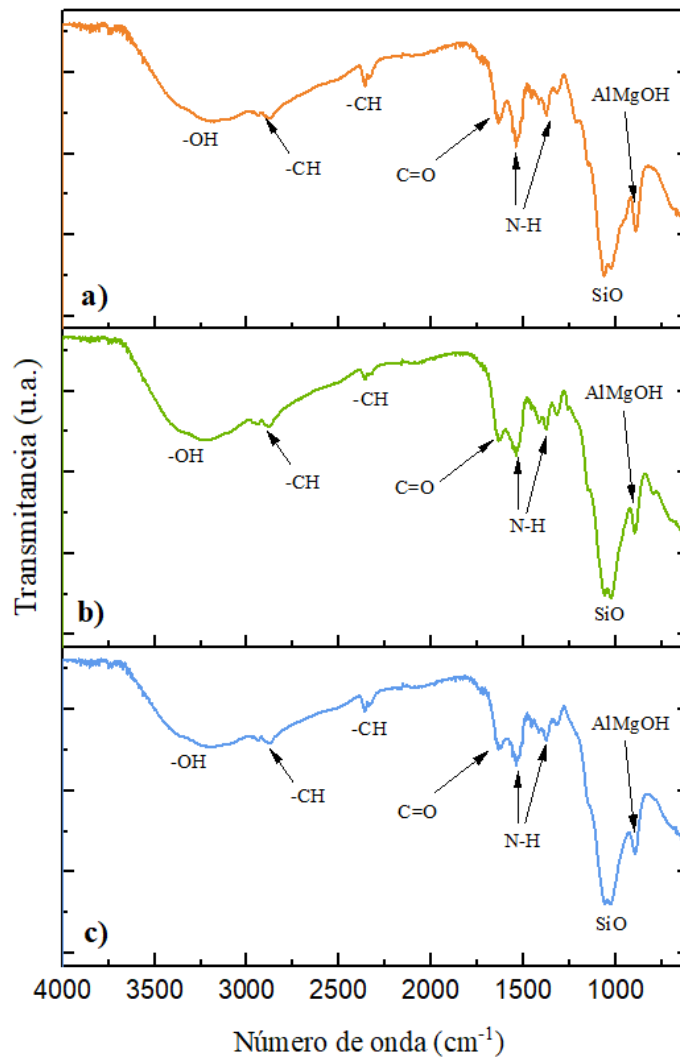


Figura 4.11 Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

4.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con el objetivo de evaluar la morfología de las microesferas y corroborar la presencia de montmorillonita mediante mapeo elemental y espectroscopía de dispersión de energía (EDS). En la Fig. 4.12. se presentan las micrografías obtenidas a 50X, 100X y 250X de las microesferas CS8/CMC2/MMT.

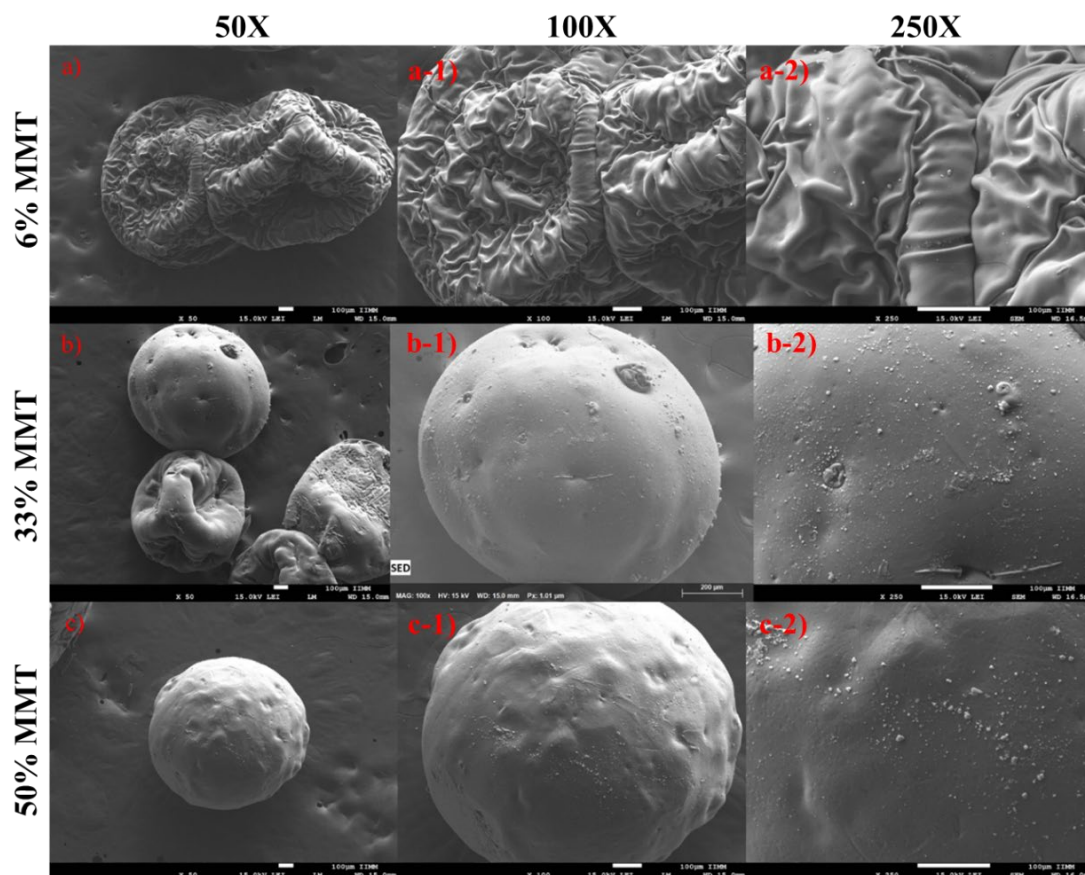


Figura 4.12 Micrografías SEM de microesferas CS8/CMC2/MMT.

Las microesferas con menor contenido de arcilla (CS8/CMC2/MMT6) presentan una morfología semiesférica colapsada, con una superficie altamente rugosa y sin evidencia clara de dominios cristalinos. En contraste, las microesferas CS8/CMC2/MMT33 presentan una estructura más esférica y una superficie relativamente lisa, en la que se observan algunos poros y defectos superficiales, así como una baja concentración de partículas de montmorillonita. Por su parte, las microesferas con mayor contenido de arcilla (CS8/CMC2/MMT50) exhiben una morfología esférica más definida, sin colapsos evidentes, y una superficie ligeramente rugosa con una mayor presencia de partículas de MMT, lo que sugiere una mejor estabilidad estructural asociada al refuerzo con arcilla.

El mapeo elemental (Fig. 4.13) confirma la presencia de los elementos característicos de la montmorillonita (Si y Al) en todas las formulaciones. En las microesferas CS8/CMC2/MMT6 se

observa una distribución homogénea de silicio y una menor proporción de aluminio. En la composición CS8/CMC2/MMT33 se detectan señales más intensas de ambos elementos, coherentes con su mayor contenido de arcilla. Finalmente, las microesferas CS8/CMC2/MMT50 presentan una distribución uniforme de Si y Al, sin concentraciones localizadas, lo que sugiere una buena dispersión de la MMT en la matriz polimérica.

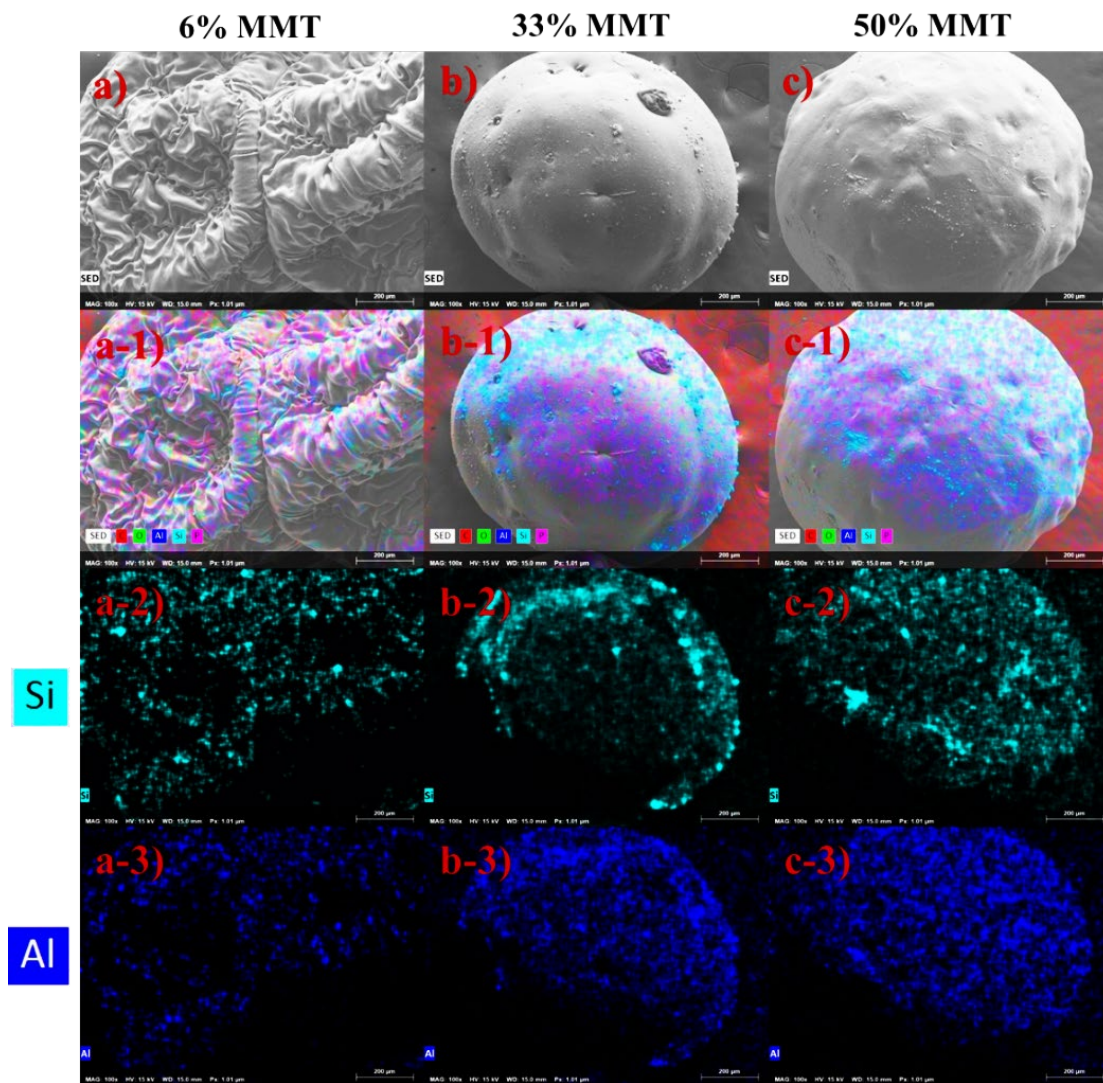


Figura 4.13 Mapeo elemental de microesferas CS8/CMC2/MMT.

Los espectros EDS (Figura 4.14) corroboran estos resultados, mostrando picos característicos de Si y Al en todas las muestras, especialmente en las formulaciones con mayor contenido de montmorillonita.

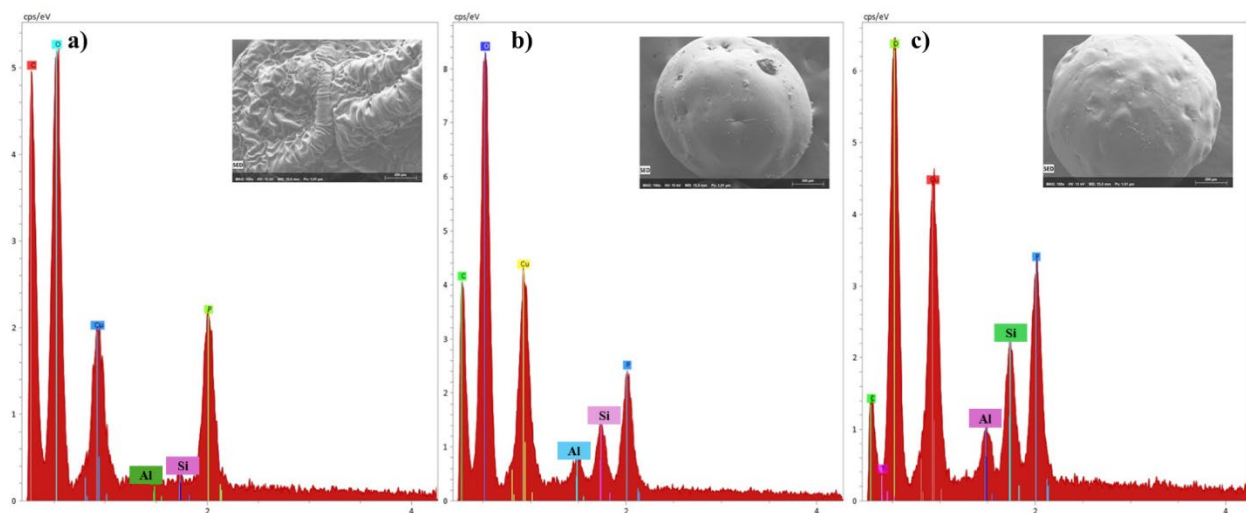


Figura 4.14 Espectros EDS de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

Análisis del tamaño de microesferas

En la Tabla 4.2 se presentan los valores estadísticos correspondientes al tamaño promedio, rango de diámetros más frecuente y desviación estándar de las microesferas poliméricas reforzadas con montmorillonita sin carga, CS8/CMC2/MMT.

La formulación CS8/CMC2/MMT50 presenta el mayor tamaño promedio (745.7 μm), aunque también exhibe la desviación estándar más alta, lo que indica una mayor dispersión en el tamaño de partícula.

Tabla 4.2 Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS8/CMC2/MMT sin carga

Muestra	Tamaño promedio (μm)	Rango de tamaños más frecuente (μm)	Desviación estándar (σ)
CS8/CMC2/MMT6	713.9	600-800	138.9
CS8/CMC2/MMT33	684.1	600-650	108.6
CS8/CMC2/MMT50	745.7	500-700; 1000-1100	211.4

El análisis de las distribuciones de tamaño (Figura 4.15) muestra que las microesferas CS8/CMC2/MMT6 presentan una distribución relativamente homogénea, con diámetros mayormente comprendidos entre 600-800 μm .

En el caso de las microesferas de composición CS8/CMC2/MMT33, se observa una reducción del tamaño promedio y la menor desviación estándar, indicando una distribución más uniforme. Por el contrario, la formulación CS8/CMC2/MMT50 presenta una distribución bimodal, con poblaciones en los rangos 500-700 y 1000-1100 μm , lo que explica su mayor variabilidad. Como en el caso de las microesferas CS7/CMC3/MMT, se obtiene un mayor diámetro de partícula a medida que incrementa el contenido de arcilla debido a la viscosidad.

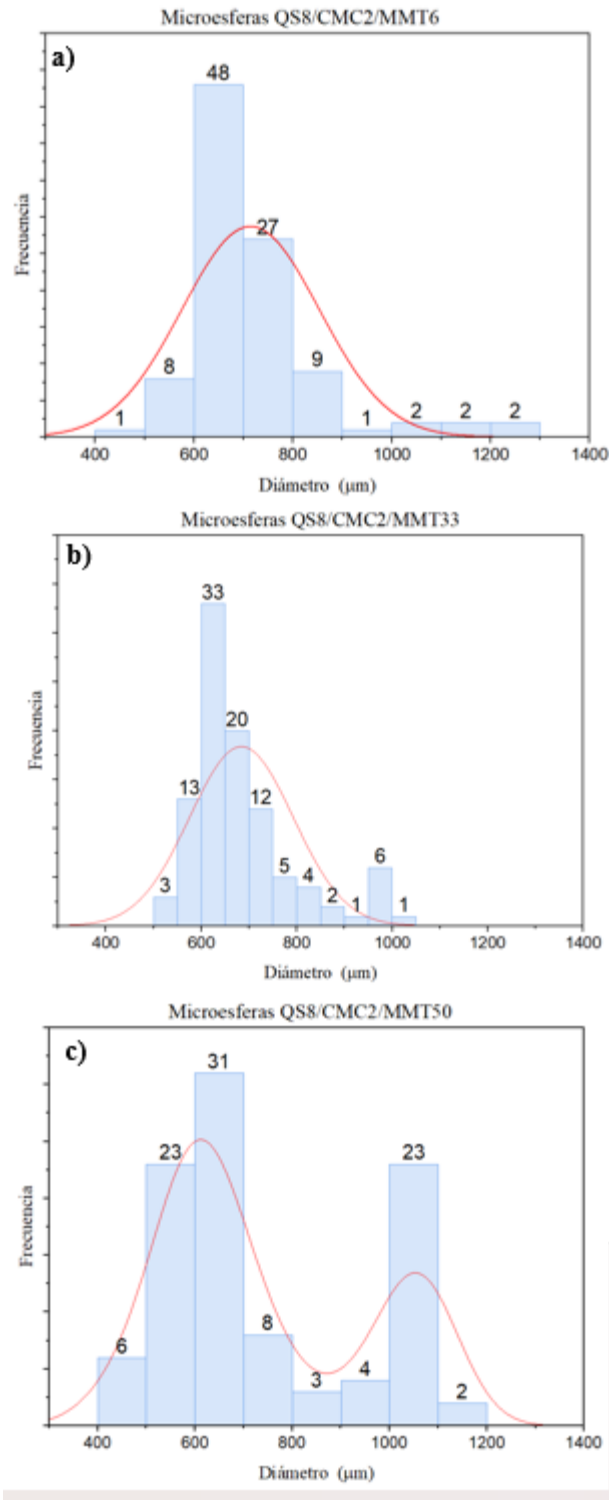


Figura 4.15 Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

4.3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se empleó para analizar la naturaleza cristalina de las microesferas de CS8/CMC2/MMT. En la Figura 4.16. se muestran los patrones de difracción correspondientes a las composiciones: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

En general, los difractogramas presentan picos anchos y de baja intensidad, característicos de una estructura semicristalina.

La formulación CS8/CMC2/MMT6 se identifican dos picos en 18.79° (2θ) y 23.57° (2θ), lo que indica un menor grado de orden estructural, consistente con su menor contenido de montmorillonita. La composición CS8/CMC2/MMT33 muestra varios picos en el intervalo de 18.83° a 27.03° (2θ), asociados a reflexiones del plano (002), confirmando la presencia de regiones cristalinas dispersas. Finalmente, las microesferas CS8/CMC2/MMT50 presenta tres picos de difracción en el rango de 19.05° a 26.73° (2θ), asociados también a reflexiones del plano (002), debido a las fases presentes del quitosano.

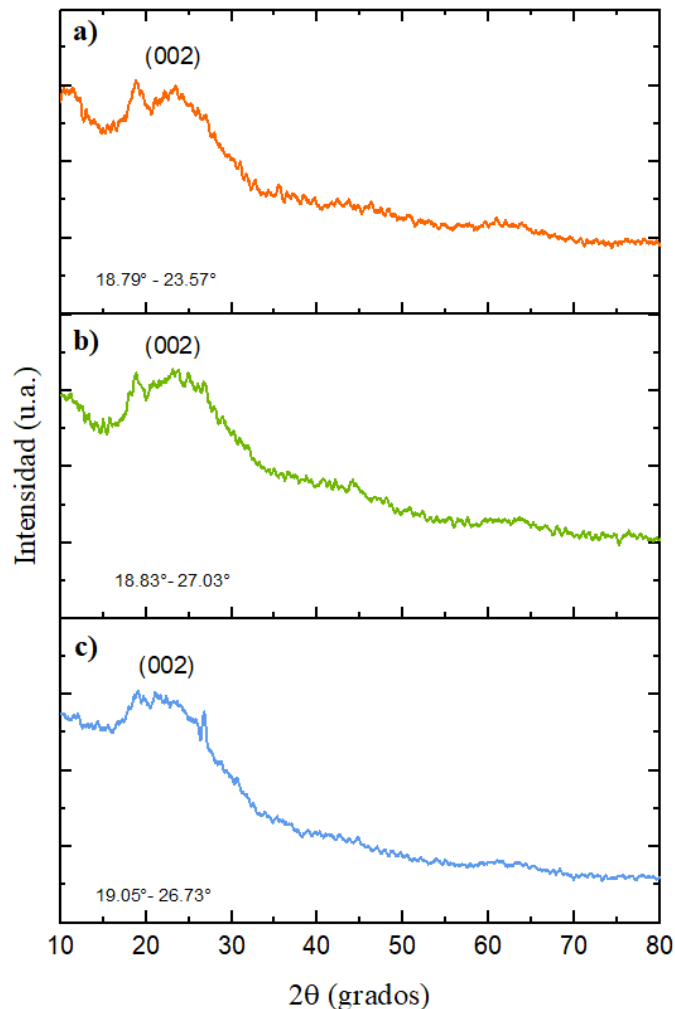


Figura 4.16 Patrones de DRX de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6, b) CS8/CMC2/MMT33 y c) CS8/CMC2/MMT50.

4.4. Caracterización de microesferas con carga

4.4.1. Caracterización del agente activo

4.4.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó con el objetivo de identificar los números de onda en donde se localizan las bandas de los grupos funcionales característicos el nitrato de potasio (KNO_3). El nitrato de grado agrícola es una sal con

una pureza aproximada del 99.4%; no obstante, puede contener trazas de humedad, sulfatos, cloruros, nitritos e hierro. En la Figura 4.17 se observa una banda intensa localizada en 1384 cm^{-1} que corresponde al grupo (NO_3^-) y se asocia al modo vibracional de estiramiento asimétrico. Por su parte, la banda ubicada alrededor de 823 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de flexión del enlace N–O, confirmando la presencia estructural del anión nitrato [80, 81].

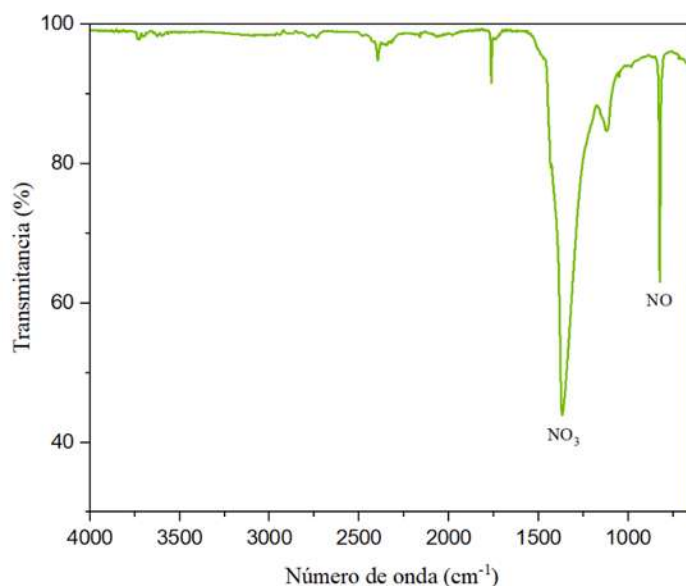


Figura 4.17 Espectro FTIR de nitrato de potasio (KNO_3).

4.4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

El nitrato de potasio es una sal ternaria compuesta por el catión potasio (K^+) y el anión nitrato (NO_3^-), con fórmula química KNO_3 . El anión presenta una geometría trigonal plana, lo que influye en la disposición de los cationes K^+ dentro de la red cristalina, evitando su ubicación directamente por encima o debajo del átomo de nitrógeno. Estas interacciones electrostáticas son responsables de su arreglo cristalino del compuesto. A temperatura ambiente, el KNO_3 presenta una estructura cristalina de tipo ortorrómbico; sin embargo, cambios en la temperatura o la presión pueden inducir transiciones de fase [63]. En la Figura 4.18, se muestra el difractograma de rayos X del KNO_3 puro empleado como agente activo para la carga de las microesferas. En dicho patrón se identifican

picos de difracción en las posiciones $2\theta \approx 23^\circ, 29^\circ, 32^\circ, 33^\circ, 38^\circ$ y 46° , los cuales concuerdan con la tarjeta PDF 00-005-0377, confirmando la alta cristalinidad y pureza del material.

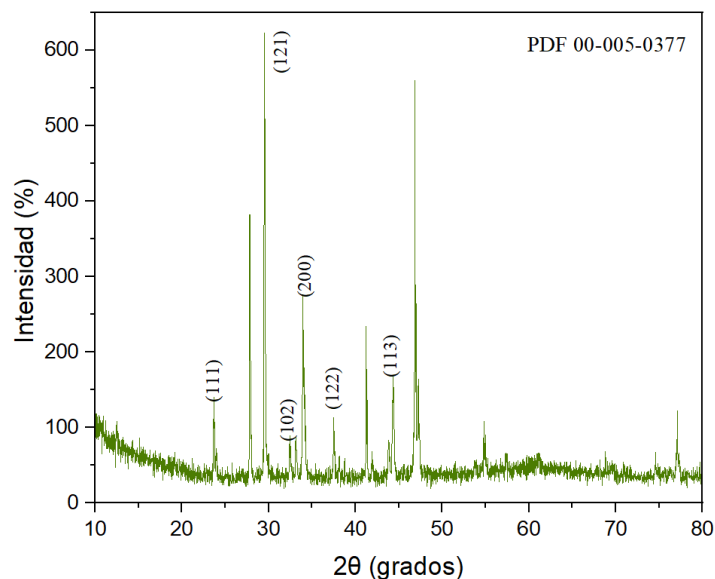


Figura 4.18 Difractograma de rayos X de nitrato de potasio (KNO₃).

Una vez confirmada la identidad química y la estructura cristalina del agente activo (KNO₃), se procedió a su incorporación en las microesferas poliméricas de CS/CMC/MMT. La caracterización de las microesferas cargadas se enfocó en evaluar la interacción entre el nitrato de potasio y la matriz polimérica, así como en determinar posibles cambios estructurales, morfológicos y fisicoquímicos derivados del proceso de encapsulación. Para ello, se emplearon técnicas de FTIR, SEM, EDS y DRX, permitiendo analizar tanto la presencia del agente activo como su distribución dentro de las microesferas.

4.4.2. Caracterización de microesferas CS7/CMC3/MMT con carga

4.4.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Previo a la caracterización de las microesferas cargadas, se corroboró la presencia de los biopolímeros quitosano (CS) y carboximetilcelulosa (CMC), así como de los grupos funcionales característicos de la montmorillonita (MMT) y del agente activo, nitrato de potasio (KNO_3). En la Figura 4.19 se presentan los espectros FTIR correspondientes a las microesferas CS7/CMC3/MMT cargadas, con contenidos de arcilla de 6 %, 33 % y 50 % en peso (incisos a, b y c, respectivamente).

En los espectros FTIR de las microesferas CS7/CMC3/MMT cargadas (Fig. 4.19) se identifican bandas características del nitrato de potasio en todas las formulaciones. En particular, se observa una banda intensa en el rango de $1371\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$, atribuida al grupo nitrato (NO_3^-) asociada a un modo vibracional de estiramiento asimétrico, así como una banda en la región de $823\text{-}824\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al enlace N–O, asociada a un modo vibracional de flexión. En casi todas las formulaciones, excepto QS7/CMC3/MMT6-C, se presenta una banda característica de H–O–H que se atribuye a la humedad. Asimismo, en las formulaciones QS7/CMC3/MMT33-C y QS7/CMC3/MMT50-C se observa una banda en la región 1028 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace Si–O, perteneciente a los grupos funcionales de la MMT [69-71]. La presencia sistemática de estas señales confirma la incorporación efectiva del agente activo KNO_3 en la matriz polimérica, independientemente del contenido de montmorillonita.

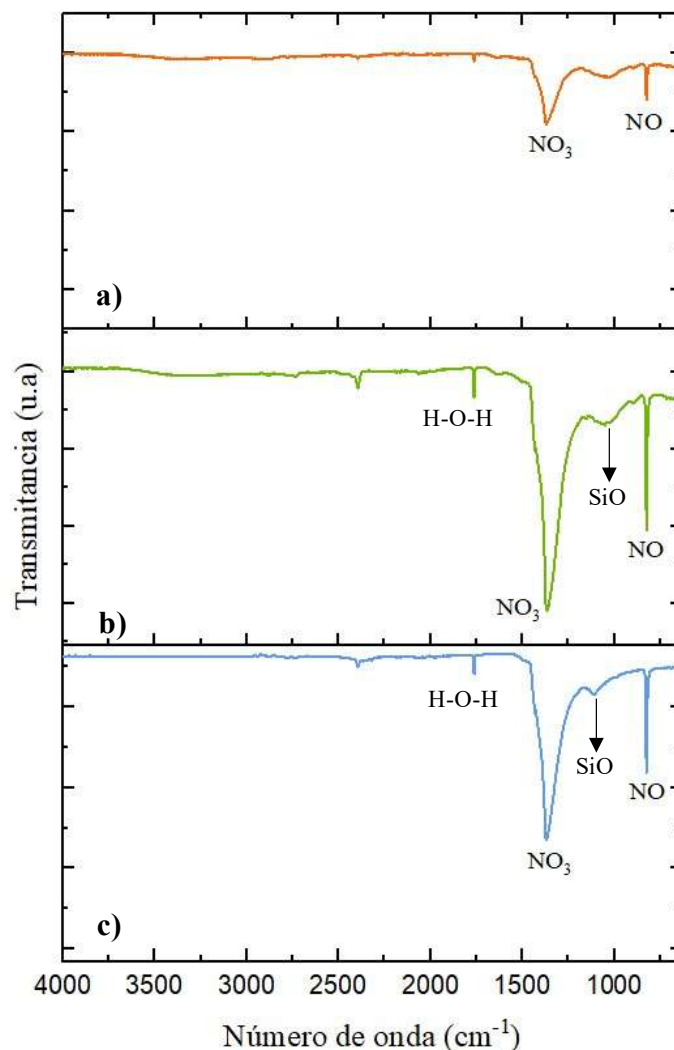


Figura 4.19 Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla y cargadas de KNO_3 : a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

4.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido se realizó para evaluar la morfología de las microesferas cargadas con KNO_3 . En la Figura 4.20 se muestran micrografías obtenidas a aumentos de 50X, 100X y 250X de las microesferas CS7/CMC3/MMT-C.

Las microesferas CS7/CMC3/MMT6-C (Fig. 4.20(a)) presentan una morfología heterogénea, donde coexisten partículas de forma esférica y estructuras irregulares alargadas. A mayores

aumentos se observa una superficie rugosa con estructuras laminares, así como poros y capas apiladas, lo que sugiere la deposición del agente activo en la superficie y entre las capas poliméricas.

En el caso de las microesferas CS7/CMC3/MMT33-C (Figura 4.20(b)), se observa una estructura morfológica más homogénea, con partículas de forma semiesférica y presencia de capas apiladas, lo que indica una integración más uniforme del KNO_3 en la matriz. Finalmente, las microesferas CS7/CMC3/MMT50-C (Fig.4.20(c)) presentan una elevada rugosidad superficial, estructuras laminares bien definidas y zonas con microfracturas y porosidad, lo cual podría favorecer la liberación del agente activo.

El análisis EDS confirmó la presencia de los elementos característicos del KNO_3 . En los espectros de la Figura 4.21 se observan picos prominentes correspondientes al potasio (K) en todas las formulaciones, así como señales asociadas al oxígeno (O), confirmando la presencia del nitrato de potasio.

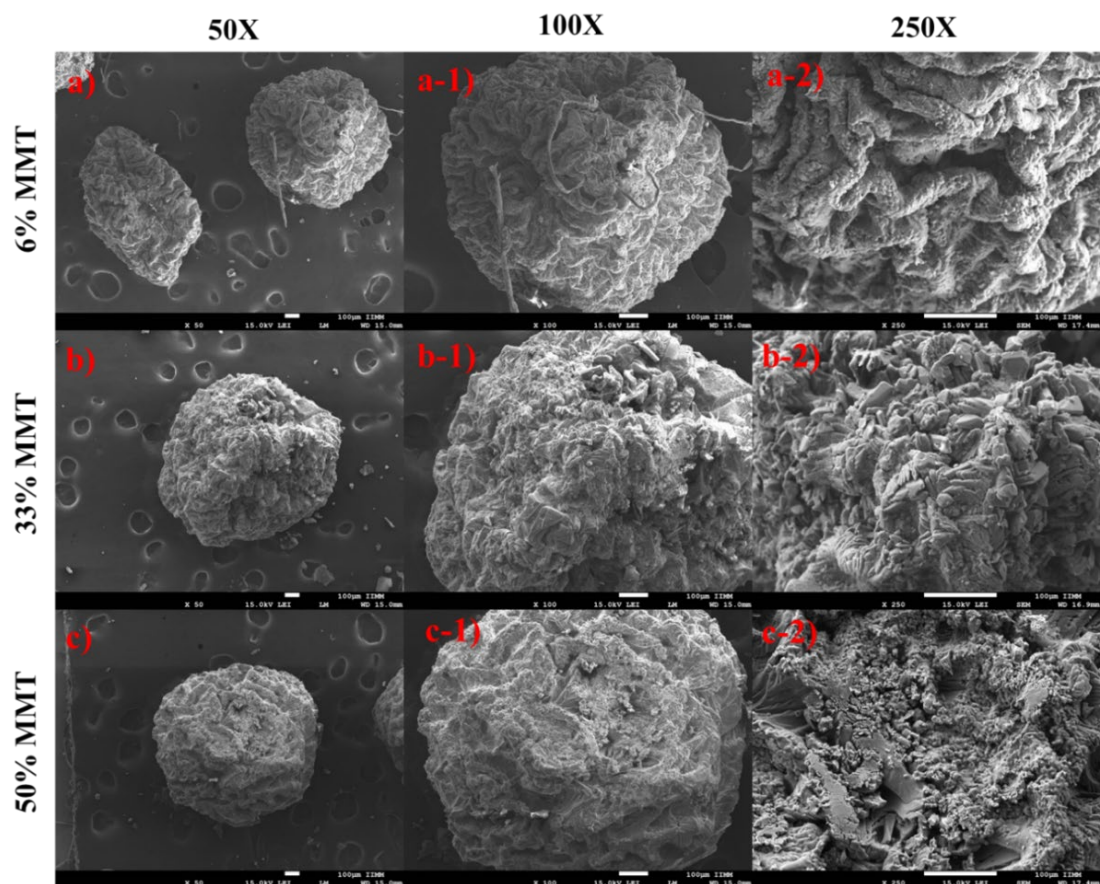


Figura 4.20 Micrografias SEM de microesferas CS7/CMC3/MMT-C.

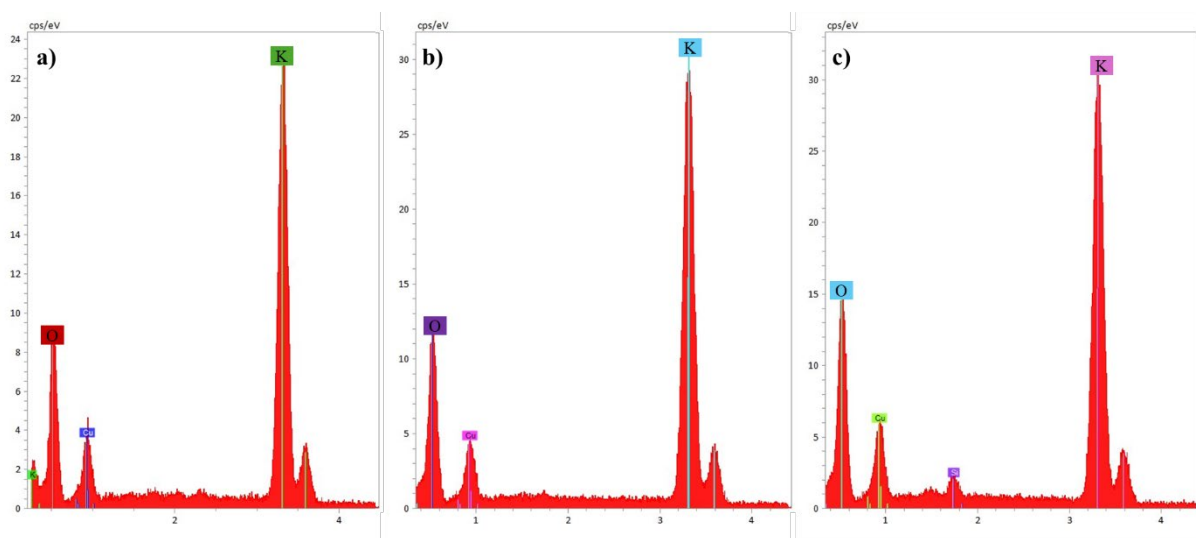


Figura 4.21 Espectros EDS de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

El mapeo elemental (Fig. 4.22) evidencio la distribución del nitrógeno (N) y potasio (K) en la superficie de las microesferas, observándose una mayor concentración superficial en la formulación CS7/CMC3/MMT50-C y una distribución más homogénea en CS7/CMC3/MMT6-C y CS7/CMC3/MMT33-C.

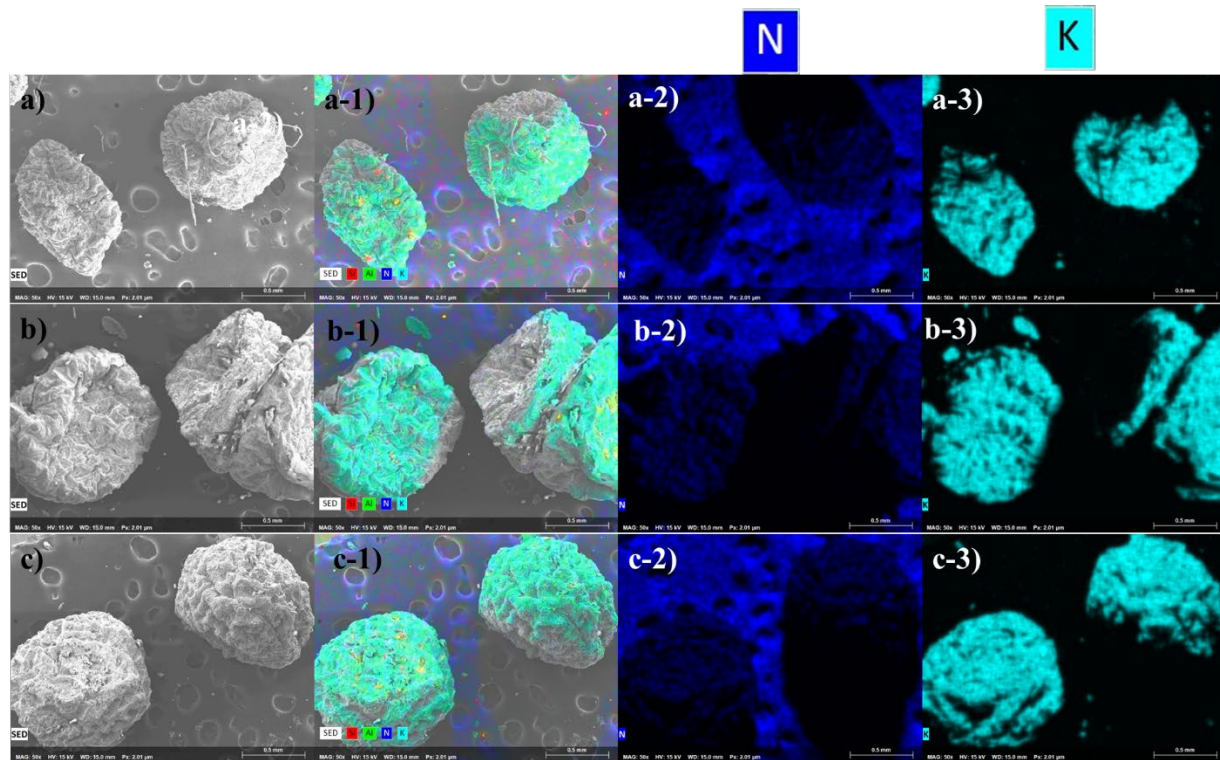


Figura 4.22 Mapeo elemental de microesferas con carga: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

Análisis del tamaño de microesferas

El análisis del tamaño de las microesferas cargadas con nitrato de potasio se presenta de manera cuantitativa en la Tabla 4.3, donde se resumen los parámetros estadísticos de diámetro para las formulaciones CS7/CMC3/MMT-C. Estos resultados se complementan con los histogramas y

gráficas de frecuencia mostrados en la Figura 4.23, correspondientes a las composiciones: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

Tabla 5.3 Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS7/CMC3/MMT-C con carga

Muestra	Tamaño promedio (μm)	Rango de tamaños más frecuente (μm)	Desviación estándar (σ)
CS7/CMC3/MMT6-C	822.9	700-900	118.5
CS7/CMC3/MMT33-C	827.0	800-900	109.0
CS7/CMC3/MMT50-C	979.0	900-1200	140.8

En la formulación CS7/CMC3/MMT6-C (Fig.4.23(a)), el histograma muestra una distribución predominante en el intervalo de diámetros intermedios en el rango de 700-800 μm , con una dispersión moderada y la presencia ocasional de partículas de mayor tamaño (>1000 μm), lo que indica una heterogeneidad controlada en la formación de microesferas.

Por su parte, la formulación CS7/CMC3/MMT33-C (Fig. 4.23(b)) presenta una distribución más simétrica y estrecha alrededor de la media, lo que sugiere una mayor uniformidad en el tamaño de partícula en comparación con las demás formulaciones. Se observa un incremento en el tamaño promedio de las microesferas (827.0 μm) con rango de tamaño entre 800-900 μm .

Finalmente, la formulación CS7/CMC3/MMT50-C (Fig. 4.23(c)) evidencia un desplazamiento de la distribución hacia diámetros mayores, acompañado de una mayor amplitud en el histograma. Este comportamiento indica una mayor variabilidad en el tamaño de las microesferas, lo que puede estar asociado al efecto del contenido de montmorillonita y a la incorporación del agente activo durante el proceso de formación, ya que también ésta presenta el mayor diámetro promedio de 979.0 μm .

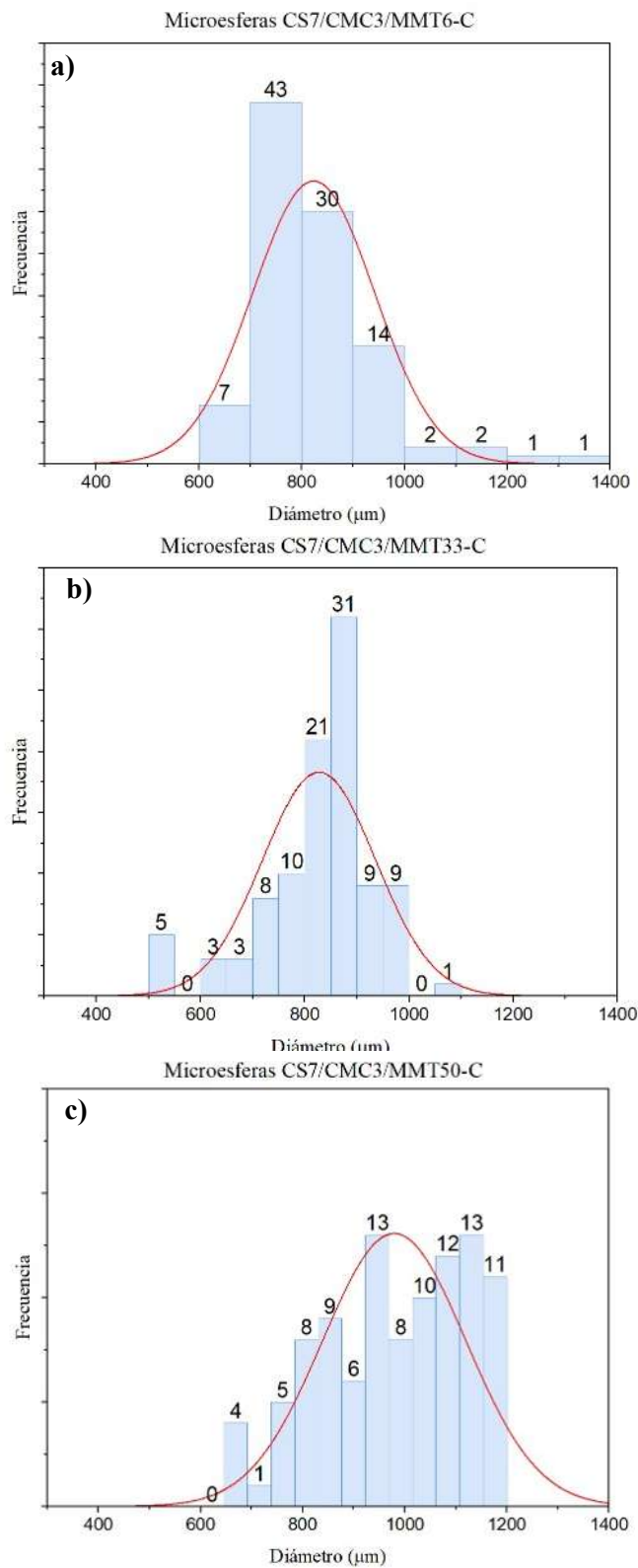


Figura 4.23 Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

4.4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permitió evaluar la cristalinidad de las microesferas cargadas con nitrato de potasio. En la Fig. 4.24 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las formulaciones a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

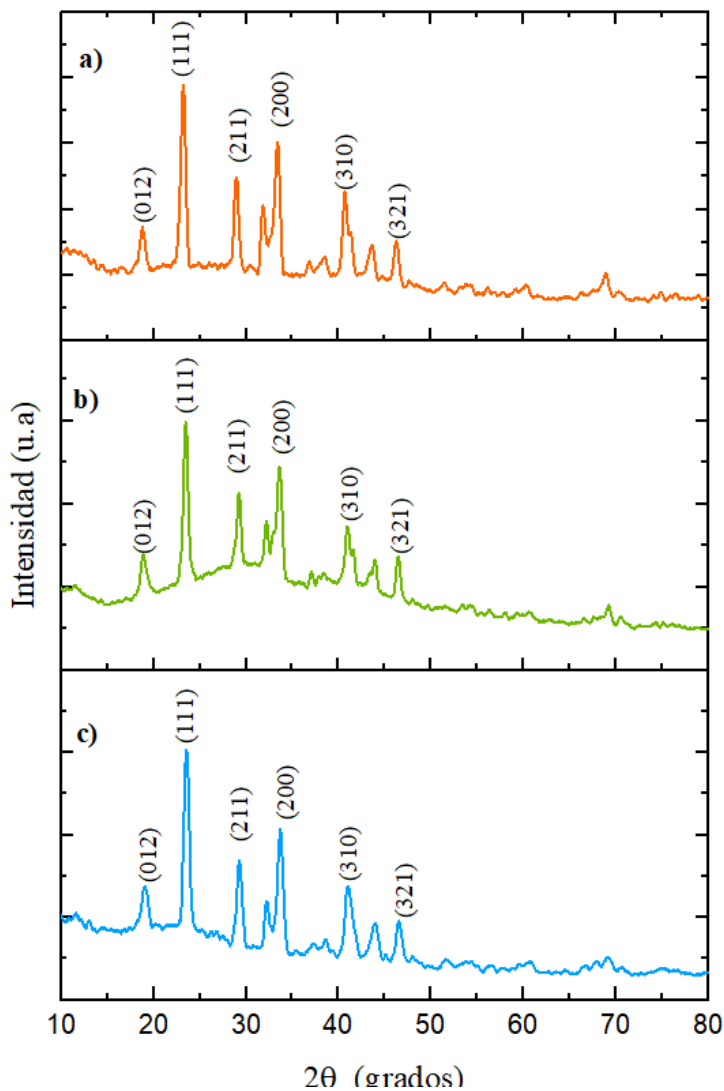


Figura 4.24 Patrones de DRX de microesferas: a) CS7/CMC3/MMT6-C, b) CS7/CMC3/MMT33-C y c) CS7/CMC3/MMT50-C.

En comparación con las microesferas sin carga, cuyo patrón de DRX se caracterizó por una estructura predominantemente amorfa con señales cristalinas débiles asociadas a la matriz

polimérica y a la montmorillonita, las microesferas con KNO_3 muestran un incremento notable en la cristalinidad. En particular, la formulación CS7/CMC3/MMT50-C (Fig. 4.24(c)) presenta picos intensos y bien definidos en el intervalo de 19° a 45° (2θ). Se identificaron picos característicos del nitrato de potasio en 23° (2θ), asociado al plano (111), en 29.6° (2θ), correspondiente al plano (211), y en 33° (2θ), asociado al plano (200) correspondientes a la fase cristalina del agente activo [82], lo que indica que el agente activo se encuentra mayoritariamente expuesto en la superficie. En contraste, las muestras con menor contenido de arcilla, CS7/CMC3/MMT6-C y CS7/CMC3/MMT33-C, exhiben un patrón semicristalino con una disminución en la intensidad de las reflexiones, evidenciando una menor adsorción y una incorporación más homogénea del KNO_3 en la matriz polimérica, lo que reduce su contribución a la señal de difracción.

Los picos menos intensos que se observan en todas las formulaciones corresponden a los planos (012), (310) y (321) correspondientes a la simetría ortorrómbica del agente activo en la tarjeta PDF ICDD 01-071-1557.

4.4.3. Caracterización de microesferas CS8/CMC2/MMT con carga

4.4.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 4.25 se muestran los espectros FTIR correspondientes a las microesferas CS8/CMC2/MMT cargadas con nitrato de potasio (KNO_3), organizadas de acuerdo con el contenido de arcilla: a) 6 %, b) 33 % y c) 50 % en peso de MMT.

En los espectros FTIR de las formulaciones CS8/CMC2/MMT6-C, CS8/CMC2/MMT33-C y CS8/CMC2/MMT50-C se identifican las bandas características asociadas al agente activo, con señales intensas en el intervalo $1371\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ asociadas al estiramiento asimétrico del grupo nitrato (NO_3^-) y bandas en la región de $823\text{-}824\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace N–O con un modo vibracional de flexión. En todas las formulaciones una banda presente en la región 1650 cm^{-1} es atribuida a la humedad del ambiente, y en la formulación QS8/CMC2/MMT50-C se observa una banda característica de Si–O perteneciente a la arcilla [69-71]. La similitud en la posición e intensidad de estas bandas confirma la incorporación exitosa del KNO_3 en la matriz polimérica de todas las microesferas.

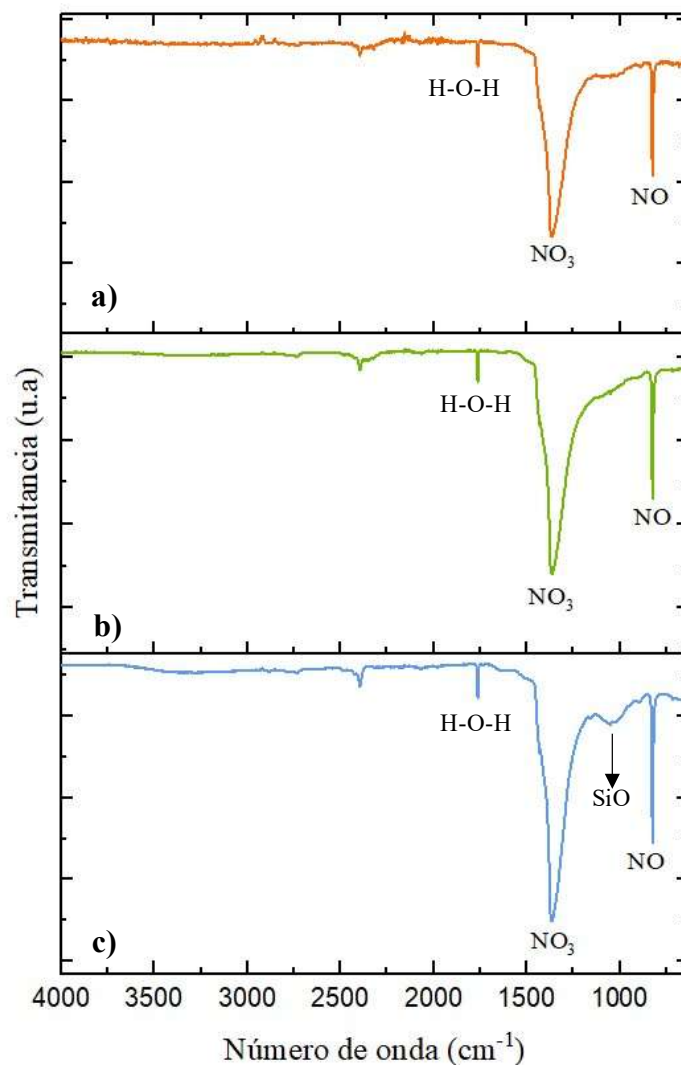


Figura 4.25 Espectros FTIR de microesferas con diferentes porcentajes de arcilla y cargadas de KNO₃: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.

4.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió evaluar la morfología de las microesferas CS8/CMC2/MMT-C y evidenciar las variaciones estructurales asociadas a la incorporación del agente activo. En la Figura 4.26 se presentan micrografías a aumentos de 50X, 100X y 250X.

Las microesferas CS8/CMC2/MMT6-C (Fig. 4.26(a)) presentan una estructura semiesférica colapsada y superficies altamente rugosas. La morfología es irregular, con presencia de capas y láminas fragmentadas. En la Fig. 4.26(b), correspondiente a la formulación CS8/CMC2/MMT33-C, se identifican microesferas con una estructura más compacta y una menor cantidad de pliegues superficiales, lo que sugiere una mayor cohesión entre los biopolímeros. Asimismo, se observan partículas adheridas de forma dispersa sobre la superficie, probablemente de KNO_3 .

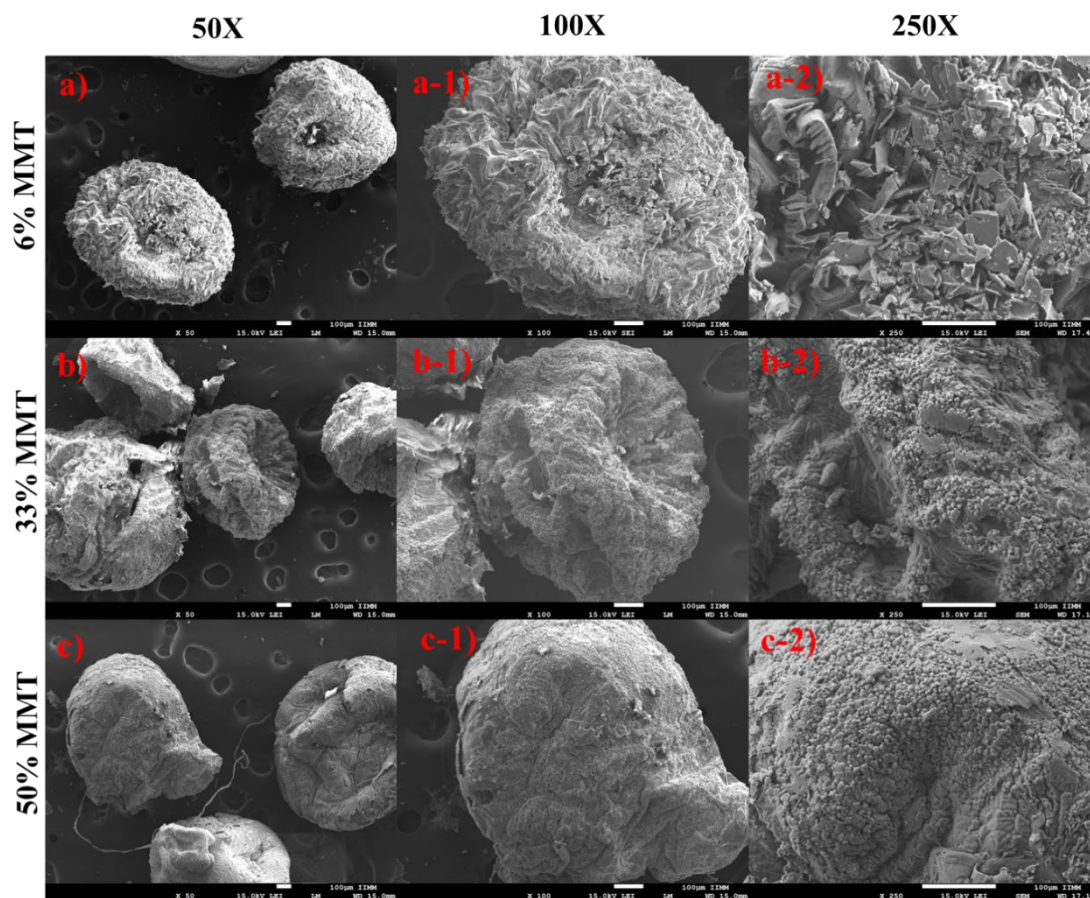


Figura 4.26 Micrografías SEM de microesferas CS8/CMC2/MMT-C.

Por su parte, las microesferas CS8/CMC2/MMT50-C (Fig. 4.26(c)) presentan una morfología esférica y una distribución más homogénea. En las micrografías se aprecia una superficie rugosa y uniforme, con pequeñas partículas distribuidas de manera regular, lo que indica una mejor integración del sistema polímero-arcilla-agente activo.

El análisis EDS permitió corroborar la presencia del agente activo en las microesferas CS8/CMC2/MMT-C. En la Fig. 4.27 se muestran los espectros EDS, donde se observa un pico predominante correspondiente al potasio (K), elemento característico del nitrato de potasio.

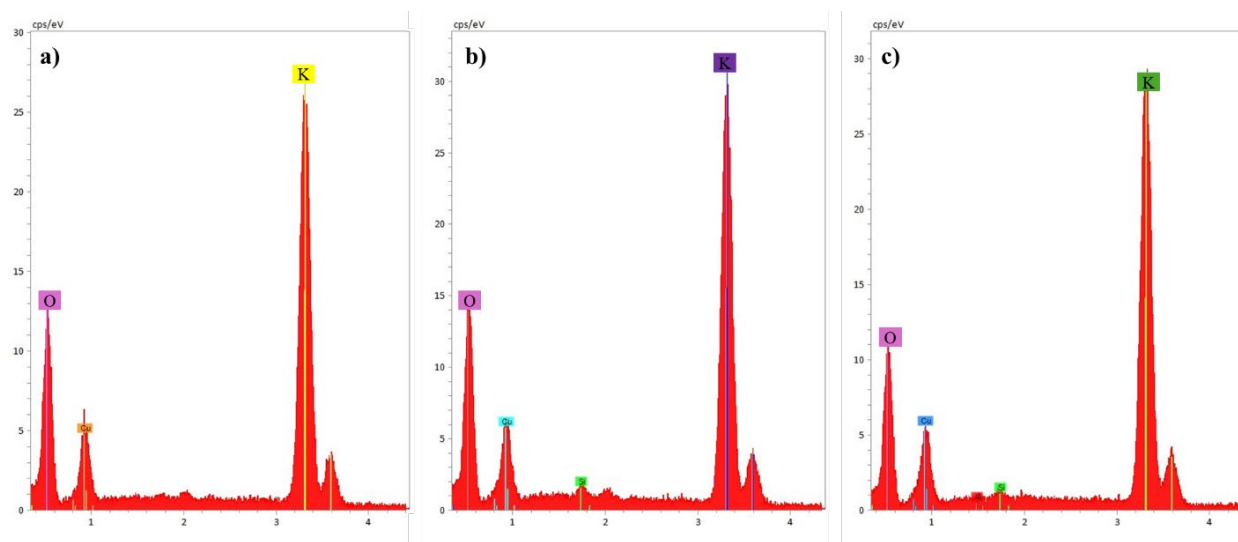


Figura 4.27 Espectros EDS de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.

En la formulación CS8/CMC2/MMT6-C se identifica una señal intensa correspondiente al potasio (K), atribuida al KNO_3 . En la muestra CS8/CMC2/MMT3-C se observa una señal más pronunciada de silicio (Si), lo que indica una mayor contribución de la montmorillonita. Finalmente, en la formulación CS8/CMC2/MMT5-C se detectan picos definidos de K y Si, confirmando nuevamente la presencia del agente activo y la montmorillonita (MMT).

El mapeo elemental (Figura 4.28) permitió evaluar la distribución espacial de los elementos asociados al KNO_3 . En la formulación CS8/CMC2/MMT6-C se observa una distribución no homogénea del nitrógeno, mientras que el potasio se encuentra bien distribuido sobre la superficie. En la muestra CS8/CMC2/MMT33-C, el nitrógeno se encuentra distribuido en áreas específicas, y el potasio presenta una distribución homogénea. Finalmente, en la formulación

CS8/CMC2/MMT50-C se identifican zonas con mayor concentración de nitrógeno, manteniendo una dispersión uniforme del potasio.

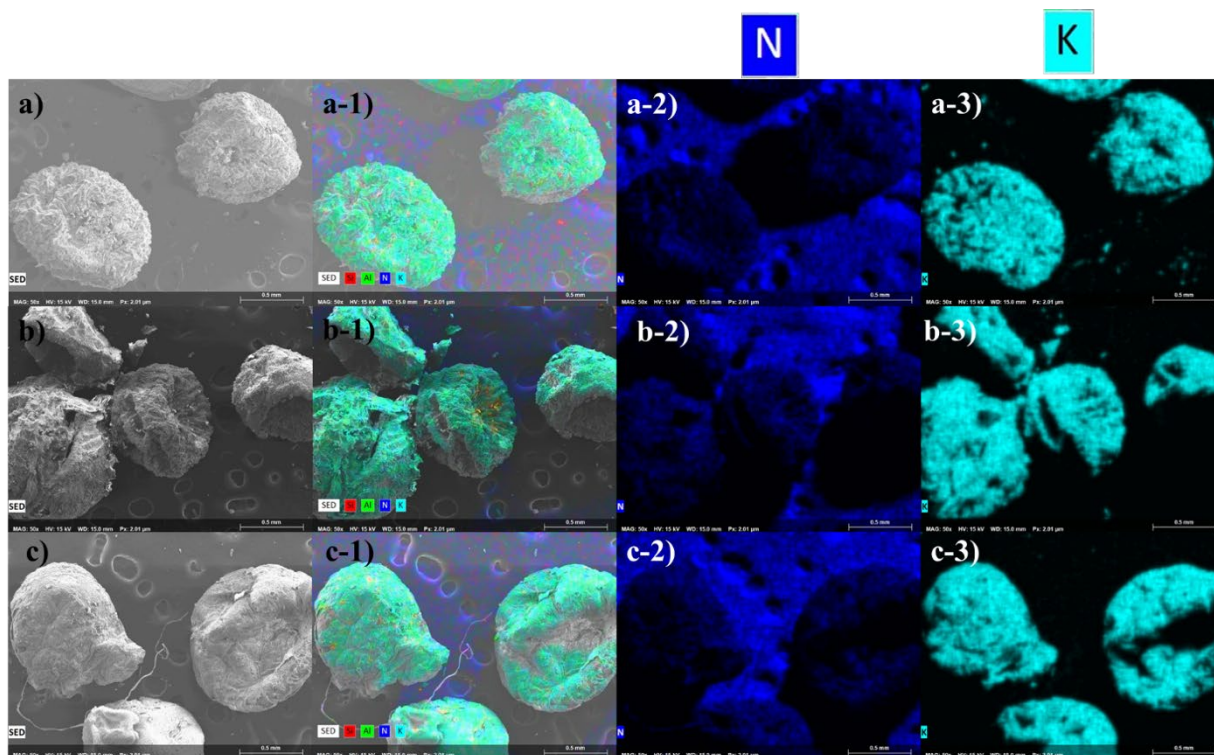


Figura 4.28 Mapeo elemental de microesferas con carga: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.

Análisis del tamaño de microesferas

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros estadísticos correspondientes al tamaño de las microesferas CS8/CMC2/MMT cargadas con nitrato de potasio.

La Fig. 4.29 muestra los histogramas y las gráficas de frecuencia del tamaño de las microesferas cargadas. La formulación CS8/CMC2/MMT6-C presenta diámetros principalmente en el intervalo de 600-800 μm , con un tamaño promedio de 769.6 μm y la mayor desviación estándar (138.3 μm), lo que indica una distribución más dispersa en comparación con las demás formulaciones. Por su parte, la composición CS8/CMC2/MMT33-C exhibe una mayor frecuencia de tamaños en el rango de 600-650 μm , con un diámetro promedio menor (698.9 μm) y una desviación estándar de 133.4 μm , evidenciando una ligera reducción tanto en tamaño como en dispersión. Finalmente, la

formulación CS8/CMC2/MMT50-C presenta un tamaño promedio similar al de CS8/CMC2/MMT6-C (769.2 μm), pero con la menor desviación estándar (86.8 μm), lo que sugiere una distribución de tamaño más homogénea, concentrada principalmente entre 700 y 850 μm .

Tabla 6.4 Datos estadísticos de los diámetros de las microesferas CS8/CMC2/MMT-C sin carga

Muestra	Tamaño promedio (μm)	Rango de tamaños más frecuente (μm)	Desviación estándar (σ)
CS8/CMC2/MMT6-C	769.6	600-800	138.3
CS8/CMC2/MMT33-C	698.9	600-700	133.4
CS8/CMC2/MMT50-C	769.2	700-850	86.8

Al comparar los resultados del análisis de tamaño de las microesferas CS8/CMC2/MMT-C cargadas con KNO_3 con los obtenidos previamente para las microesferas sin carga, se observa que la incorporación del agente activo influye de manera significativa en la distribución del tamaño y en la homogeneidad de los diámetros. En general, las microesferas cargadas presentan diámetros promedio comparables, pero con variaciones en la desviación estándar, lo que sugiere que la presencia del KNO_3 afecta la uniformidad.

En particular, la formulación CS8/CMC2/MMT6-C muestra la mayor dispersión de tamaños, lo cual concuerda con las observaciones por SEM, donde se identificaron microesferas con morfología semiesférica colapsada y superficies altamente rugosas. Esta irregularidad estructural puede favorecer una distribución de tamaños más amplia. Por el contrario, la composición CS8/CMC2/MMT50-C presenta la menor desviación estándar, indicando una distribución de tamaño más homogénea, en concordancia con las micrografías SEM, en las que se observaron microesferas con morfología más esférica, definida y con una superficie relativamente uniforme.

La formulación CS8/CMC2/MMT33-C exhibe un diámetro promedio menor y una dispersión intermedia, lo cual se relaciona con la morfología más compacta observada por SEM y una menor presencia de pliegues en la superficie. Este comportamiento sugiere una mayor cohesión entre los

componentes de la matriz polimérica, lo que favorece la formación de microesferas de menor tamaño y distribución más controlada. En conjunto, estos resultados evidencian que tanto el contenido de montmorillonita como la incorporación del nitrato de potasio influyen de manera directa en la morfología y el tamaño de las microesferas, estableciendo una relación clara entre las características estructurales observadas por SEM y los parámetros estadísticos del análisis de tamaño.

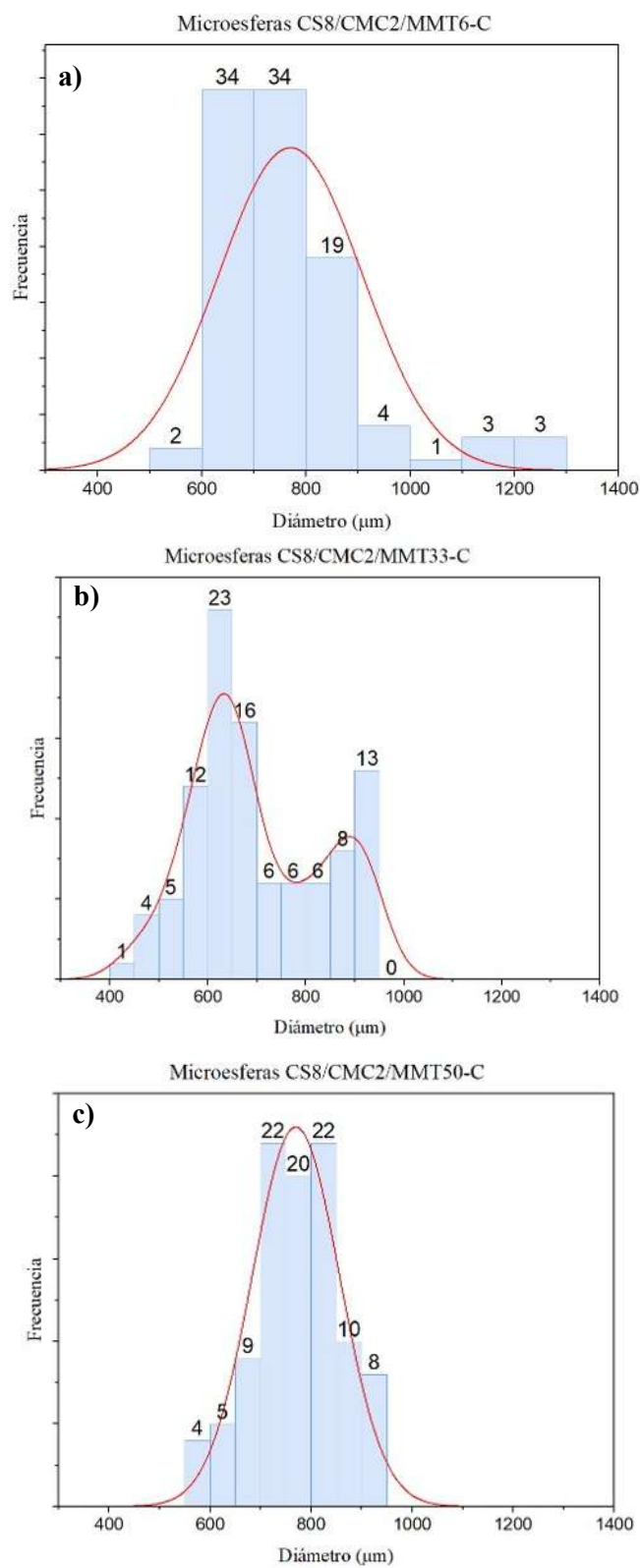


Figura 4.29 Histogramas y gráficas de frecuencia de tamaño de microesferas: a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.

4.4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.30 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las microesferas CS8/CMC2/MMT-C. En general, las tres formulaciones exhiben una naturaleza semicristalina, caracterizada por picos de moderada intensidad en el intervalo de 19° a 45° (2θ), asociados a los planos cristalográficos (111), ($\bar{2}11$) y (200) del KNO_3 . Los picos menos intensos que se observan en todas las formulaciones corresponden a los planos (012), (310) y (321) correspondientes a la simetría ortorrómbica del agente activo en la tarjeta PDF ICDD 01-071-1557. Asimismo, se observa un halo amorfo cuya intensidad disminuye conforme aumenta la concentración de montmorillonita, lo que sugiere un menor encapsulamiento del agente activo y una mayor adsorción del KNO_3 en la superficie de las microesferas. Este comportamiento se asocia con una distribución más homogénea del agente activo-favorecida por el mayor contenido de arcilla en la matriz.

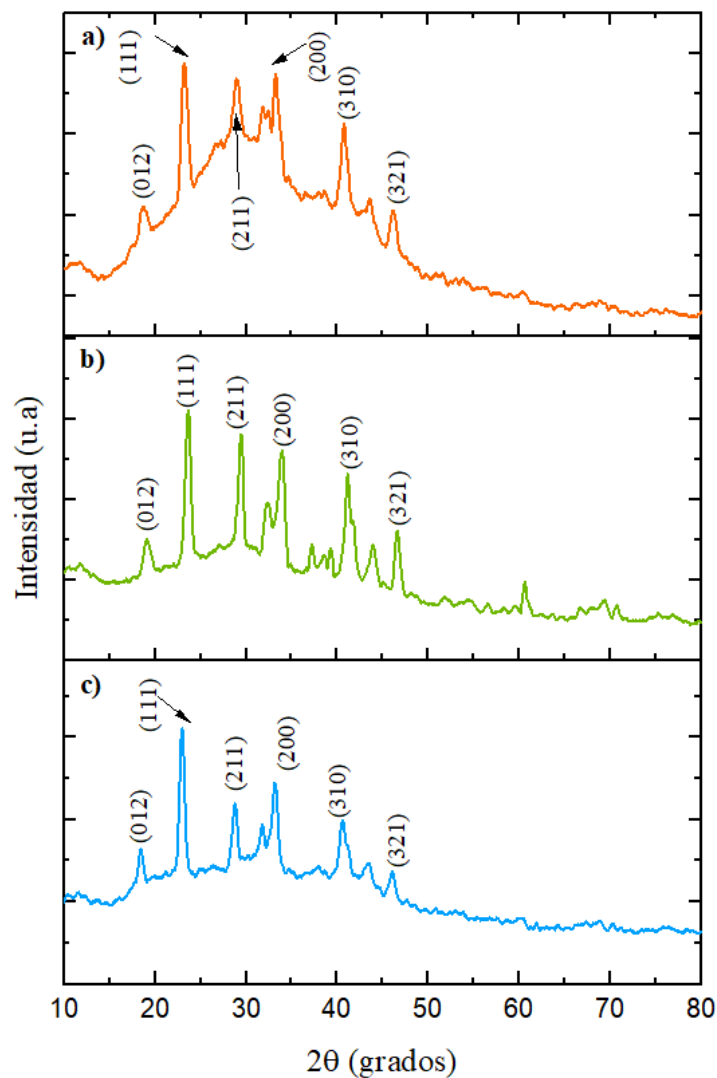


Figura 4.30 DRX de a) CS8/CMC2/MMT6-C, b) CS8/CMC2/MMT33-C y c) CS8/CMC2/MMT50-C.

En conjunto, estos resultados confirman que la formulación CS8/CMC2/MMT50-C presenta el mayor orden estructural y estabilidad dimensional; sin embargo, al considerar de manera integral los análisis previos, la formulación QS8/CMC2/MMT33-C exhibe un balance más favorable entre estabilidad dimensional y eficiencia de encapsulamiento, lo que la posiciona como la composición más adecuada para aplicaciones de liberación controlada del agente activo.

4.4.4. Liberación del agente activo (KNO_3) en agua

La liberación sostenida de fertilizantes es una alternativa eficaz para optimizar su aprovechamiento y reducir las pérdidas asociadas a procesos de lixiviación. En este estudio se evaluó la liberación de nitrato de potasio (HNO_3) en medio acuoso, con el fin de analizar su potencial aplicación en sistemas agrícolas.

En la Figura 4.31 se presentan los perfiles de liberación correspondientes a las microesferas QS7/CMC3/MMT-C con diferentes contenidos de montmorillonita y a diferentes tiempos. En todas las formulaciones se observa una liberación inicial rápida, evidenciada por un incremento pronunciado de la concentración durante los primeros minutos del ensayo. Este comportamiento se asocia al hinchamiento de la matriz polimérica y a la liberación del agente activo localizado en regiones superficiales o fácilmente accesibles. Posteriormente, se observa una estabilización progresiva que se mantiene hasta los 1400 minutos (~ 24 h), del ensayo. Lo que indica que el proceso de liberación se extiende por más de 10 h, característica típica de sistemas de liberación sostenida basados en matrices poliméricas híbridas [83, 84].

El incremento en el contenido de montmorillonita (MMT), favorece una mayor cantidad del agente activo liberado, siendo así entre las formulaciones evaluadas, QS7/CMC3/MMT50-C la que alcanza valores más altos de concentración, esto debido a la estructura laminar y la elevada área superficial de la MMT permite una mayor absorción del agente activo.

El perfil de liberación obtenido muestra una reducción significativa en la velocidad de la disolución del KNO_3 en comparación con su forma libre, lo cual confirma el efecto modulador de la matriz polimérica. Resultados similares fueron reportados por Dos Santos y col. [57], quienes observaron que la encapsulación del nitrato de potasio disminuye la liberación inmediata del 100 % a aproximadamente 66 %.

Asimismo, la prolongación de la liberación observada al incrementar el contenido de MMT concuerda con lo reportado por Berraaouan y col. [54] y Rodríguez dos Santos y col. [62], quienes demostraron que la incorporación de arcillas laminares incrementa la eficiencia en la encapsulación y reduce la liberación inicial, favoreciendo una liberación más sostenida.

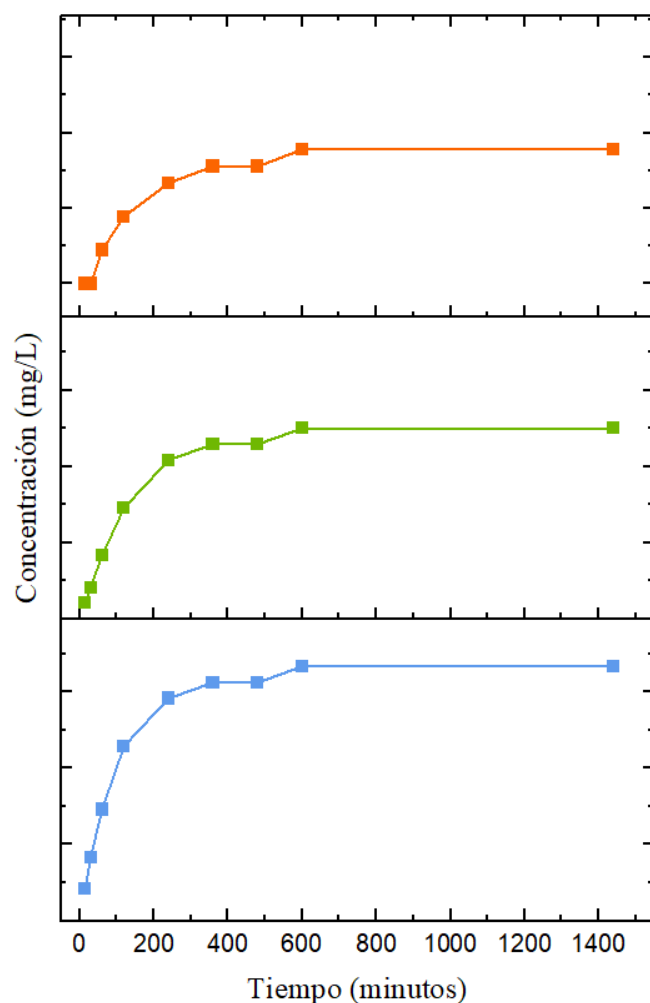


Figura 4.31 Perfiles de liberación de las microesferas QS7/CMC3/MMT-C: a) 6 %, b) 33 % y c) 50 % de MMT.

La Figura 4.32 muestra los perfiles de liberación de las microesferas QS8/CMC2/MMT-C, evaluados mediante espectroscopía UV-Vis a 220 nm. En todas las composiciones se observa un comportamiento similar, caracterizado por una liberación inicial rápida que alcanza un máximo alrededor de los 480 minutos, seguida de una disminución progresiva de la absorbancia hasta alcanzar valores estables cercanos a las 24 h. Este perfil es deseable en sistemas de liberación sostenida destinados a aplicaciones agrícolas [83, 84].

Las microesferas QS8/CMC2/MMT33-C mostraron el desempeño más adecuado, al combinar una liberación inicial eficiente con un control prolongado del proceso, en concordancia con resultados previamente reportados en la literatura, que indican que esta formulación, es la que mayor desempeño presenta. [65].

Los tiempos de liberación superiores a 10h obtenidos en el presente estudio confirman que la combinación quitosano/carboximetilcelulosa/montmorillonita constituye una matriz más adecuada para aplicaciones agrícolas de liberación sostenida.

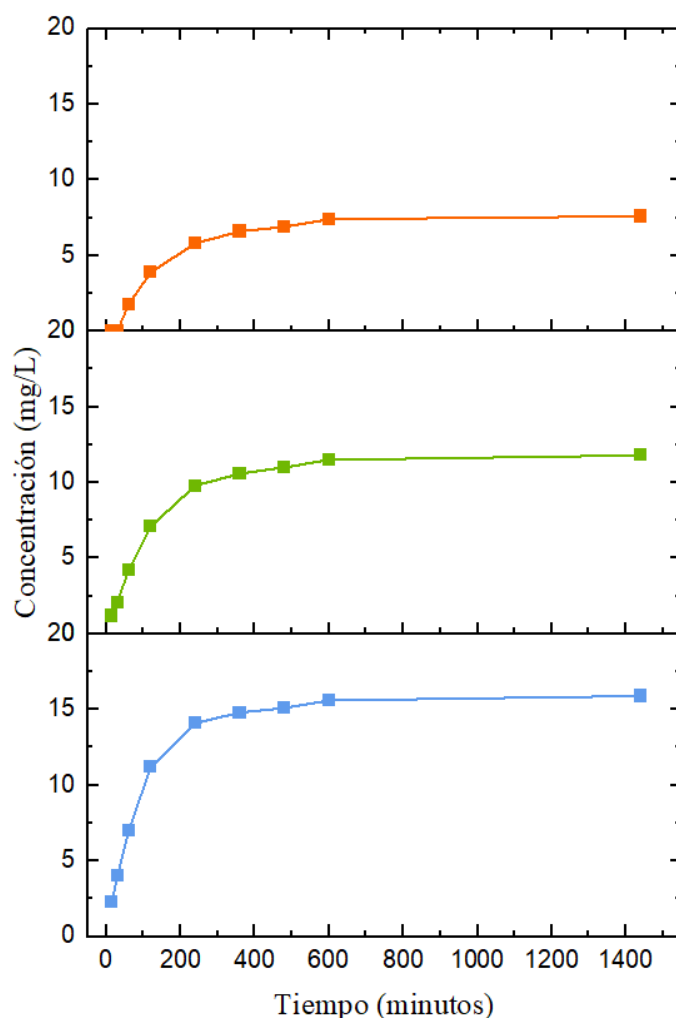


Figura 4.32 Perfiles de liberación de las microesferas QS8/CMC2/MMT-C, a) 6 %, b) 33 % y c) 50 % de MMT.

4.4.5. Procedimientos analíticos

4.4.5.1 Porcentaje de carga de las microesferas

En la Tabla 4.5 se presentan los porcentajes de carga del agente activo (KNO_3) incorporado en las microesferas poliméricas reforzadas con montmorillonita, calculados a partir de la Ecuación (3.1), considerando la diferencia de masa entre las microesferas con y sin carga.

Tabla 7.5 Porcentaje del agente activo (KNO_3) en las microesferas con carga

Muestra	Peso promedio (g)				Promedio (%)	Desviación estándar (σ)
	Sin carga	Con carga				
		1a. repetición	2a. repetición	3a. repetición		
CS7/CMC3/MMT6-C	0.2967	0.4854	0.4226	0.4949	57.6	0.039
CS7/CMC3/MMT33-C	0.2965	0.4867	0.4650	0.4400	56.4	0.023
CS7/CMC3/MMT50-C	0.2947	0.4864	0.5030	0.4467	62.4	0.029
CS8/CMC2/MMT6-C	0.4622	0.6407	0.6617	0.6696	42.2	0.015
CS8/CMC2/MMT33-C	0.2678	0.4495	0.4536	0.4470	68.1	0.003
CS8/CMC2/MMT50-C	0.2923	0.4479	0.4663	0.4851	59.6	0.019

Los resultados indican que las formulaciones con mayor contenido de montmorillonita alcanzan porcentajes de carga más elevados, alcanzando valores cercanos al 67-68 %, lo que confirma el papel de la arcilla como fase inorgánica en la incorporación del agente activo. Este comportamiento se atribuye a la estructura laminar y a la elevada área superficial de la montmorillonita, que favorecen la adsorción del KNO_3 tanto en la superficie como en los espacios interlaminares.

Asimismo, la formulación CS8/CMC2/MMT33-C presenta, en general, un porcentaje de carga ligeramente superior en comparación con las composiciones CS7/CMC3/MMT-C, lo que sugiere que la relación CS/CMC influye en los procesos de hinchamiento y difusión durante la etapa de sorción. Estos resultados concuerdan con estudios previos que reportan la alta eficiencia de matrices poliméricas híbridas para la incorporación de nitrato de potasio [83, 85].

4.4.5.2 Porcentaje de hinchamiento de microesferas sin carga

El ensayo de hinchamiento se realizó con el objetivo de evaluar la capacidad de absorción de agua de las microesferas sin carga y analizar la influencia de la composición polimérica y del contenido de montmorillonita. Los porcentajes de hinchamiento, calculados a partir de la ecuación (3.2), se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Porcentaje de hinchamiento de las microesferas sin carga

Muestra	Peso promedio (g)				Promedios (%)
	Secas	Hinchadas			
		1a. repetición	2a. repetición	3a. repetición	
CS7/CMC3/MMT6	0.3327	1.3874	1.0916	0.9523	243.7
CS7/CMC3/MMT33	0.3309	0.9227	1.0226	0.7507	171.5
CS7/CMC3/MMT50	0.3347	0.9281	1.0223	0.9804	191.8
CS8/CMC2/MMT6	0.5014	0.9497	1.0785	1.0722	106.1
CS8/CMC2/MMT33	0.2617	1.0955	1.1817	0.7450	284.9
CS8/CMC2/MMT50	0.3201	0.7264	0.8256	0.7878	143.7

La formulación CS8/CMC2/MMT33 exhibe el mayor porcentaje de hinchamiento, alcanzando un incremento de hasta 3.8 veces su peso inicial. Este comportamiento se atribuye a su mayor afinidad química con el agua y a una adecuada dispersión de la montmorillonita, previamente observada mediante SEM. En contraste, la formulación CS8/CMC2/MMT6 presenta el menor porcentaje de hinchamiento, lo cual se relaciona con su menor contenido de CMC y MMT.

En términos generales, las microesferas con mayor proporción de CMC muestran una absorción de agua más uniforme, asociada a una estructura más porosa y al carácter hidrofílico de este polímero, mientras que aquellas con mayor contenido de CS presentan una menor capacidad de hinchamiento [86].

4.4.5.3 Fracción soluble en agua de microesferas sin carga

En la Tabla 4.7 se reportan los porcentajes de pérdida de masa obtenidos en el ensayo de fracción soluble en agua, los cuales fueron calculados mediante la ecuación (3.3).

Tabla 4.7 Porcentaje de solubilidad de las microesferas sin carga

Muestra	Peso promedio (g)				Promedio (%)
	Inicial	Final			
		1a. repetición	2a. repetición	3a. repetición	
CS7/CMC3/MMT6	0.3207	0.2975	0.2982	0.2927	7.66
CS7/CMC3/MMT33	0.2948	0.2863	0.2867	0.2608	5.72
CS7/CMC3/MMT50	0.3270	0.3027	0.3167	0.3068	5.58
CS8/CMC2/MMT6	0.2639	0.2467	0.2464	0.2456	6.70
CS8/CMC2/MMT33	0.2946	0.2934	0.2604	0.2852	5.08
CS8/CMC2/MMT50	0.3303	0.3064	0.3264	0.3143	4.42

Los resultados muestran que la formulación CS7/CMC3/MMT6 presenta el mayor porcentaje de solubilidad, lo cual se atribuye a su mayor contenido de CMC, un polímero de carácter hidrofílico que favorece la interacción con el medio acuoso. De manera general, las formulaciones con mayor proporción de CMC exhiben valores ligeramente superiores de pérdida de masa.

Por otro lado, las microesferas con mayor contenido de montmorillonita presentan menores porcentajes de solubilidad, lo que confirma el papel de la arcilla en el incremento de la estabilidad estructural de la matriz y en la reducción de la disolución en agua. En particular, la formulación CS8/CMC2/MMT50 presenta la menor pérdida de masa (4.42 %), lo que indica una elevada estabilidad y una adecuada resistencia en medio acuoso. Cabe destacar que ninguna de las formulaciones mostró una pérdida de masa significativa, lo que evidencia que la integridad estructural de las microesferas se mantiene tras el ensayo.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se sintetizaron de manera satisfactoria microesferas poliméricas a base de quitosano (CS), carboximetilcelulosa (CMC) y montmorillonita (MMT), con distintas proporciones de sus componentes, mediante el método de gelación iónica. Las microesferas obtenidas presentaron una capacidad de carga de nitrato de potasio (KNO_3) de hasta 68 %, valor superior a los reportados en estudios previos, lo que confirma la eficiencia de la matriz híbrida desarrollada.

El proceso experimental permitió obtener microesferas con propiedades morfológicas y estructurales adecuadas, evidenciando la influencia positiva de la montmorillonita como agente de refuerzo inorgánico. Los resultados de espectroscopía FTIR en microesferas sin carga confirmaron la presencia de los grupos funcionales característicos de los biopolímeros empleados, así como la formación de enlaces tipo amida (N-H y C=O) derivados de la interacción electrostática entre el CS y la CMC. Asimismo, se identificaron bandas asociadas a enlaces Si-O y AlMgOH , confirmando la incorporación de la MMT en la matriz. El tripolifosfato de sodio (TPP) actuó como agente reticulante efectivo, mientras que el tensoactivo Tritón X-100 favoreció la estabilidad y homogeneidad del sistema al mejorar la dispersión de los componentes.

En las microesferas cargadas se identificaron, mediante FTIR, las bandas correspondientes a los grupos funcionales NO_3^- y N-O , confirmando la incorporación exitosa del agente activo KNO_3 en todas las formulaciones. El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que las microesferas sin carga presentan partículas de MMT distribuidas sobre su superficie, corroboradas por la detección de silicio y aluminio mediante EDS. En particular, las formulaciones CS8/CMC2/MMT mostraron una dispersión más homogénea de la arcilla, atribuida a la acción del Tritón X-100 al reducir la tensión superficial del sistema.

Las microesferas CS7/CMC3/MMT6 exhibieron una estructura porosa que podría favorecer la liberación sostenida del agente activo debido a su mayor área superficial; sin embargo, la presencia de estructuras colapsadas sugiere una dispersión menos eficiente de los biomateriales. Por otro lado, las microesferas CS7/CMC3/MMT50 presentaron estructuras fracturadas y agregados de MMT, lo que podría inducir una liberación más rápida y menos controlada del KNO_3 . El mapeo elemental y el análisis EDS confirmaron de manera consistente la presencia de la MMT y, en el caso de las microesferas cargadas, del KNO_3 a través de la detección de nitrógeno y potasio.

En cuanto al tamaño de partícula, las microesferas CS7/CMC3/MMT presentaron un diámetro promedio ligeramente mayor que las CS8/CMC2/MMT, lo que sugiere una menor superficie específica y, por ende, una posible liberación más lenta del agente activo. En las microesferas cargadas, las formulaciones CS7/CMC3/MMT-C mostraron diámetros promedio superiores a las CS8/CMC2/MMT-C. Las composiciones CS7/CMC3/MMT6-C y CS7/CMC3/MMT33-C presentaron tamaños más uniformes, condición favorable para una liberación sostenida y controlada, mientras que CS7/CMC3/MMT50-C presentó microesferas de mayor tamaño, asociadas a una liberación más lenta pero potencialmente menos homogénea.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) en microesferas sin carga reveló una naturaleza semicristalina, siendo las formulaciones CS8/CMC2/MMT más cristalinas que las CS7/CMC3/MMT, destacando CS8/CMC2/MMT50 por su mayor orden estructural. En las microesferas cargadas, la presencia de picos característicos del KNO_3 evidenció la coexistencia de fases cristalinas del agente activo con la matriz polimérica, confirmando su incorporación sin alterar de forma significativa la estructura del sistema.

Los ensayos de hinchamiento demostraron que un hinchamiento moderado es esencial para lograr una liberación sostenida del agente activo. Formulaciones con hinchamiento excesivo, como CS8/CMC2/MMT33, presentan mayor riesgo de desintegración y liberación rápida, mientras que CS8/CMC2/MMT6 mostró un comportamiento más adecuado al combinar hinchamiento controlado y estabilidad estructural. Los porcentajes de solubilidad obtenidos, entre 4.42 % y 7.66 %, indican una baja pérdida de masa en todas las formulaciones, evidenciando una buena estabilidad en medio acuoso, especialmente en aquellas con mayor contenido de MMT, que actúa como refuerzo estructural.

Finalmente, los ensayos de liberación confirmaron que las microesferas CS/CMC/MMT presentan un comportamiento atribuible a una liberación sostenida, esto debido a que presentan una etapa inicial rápida, seguida de una liberación gradual que se extiende hasta 24 h, lo que evidencia una liberación por periodos superiores a 10 h, en comparación con las microesferas CS/CMC.

La formulación CS8/CMC/MMT33 se posiciona como la composición más adecuada para las aplicaciones de liberación, esto debido a su estabilidad estructural.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Se recomienda estandarizar el tamaño de gota durante el proceso de gelación iónica con el fin de reducir la variabilidad en el tamaño de las microesferas, así como ajustar la viscosidad de las soluciones poliméricas para obtener partículas con mayor esfericidad.

Asimismo, se sugiere evaluar concentraciones mayores de montmorillonita con el objetivo de mejorar las propiedades estructurales, incrementar la estabilidad en medios acuosos y optimizar la capacidad de carga del agente activo probándolo en un modelo vegetal. Se recomienda realizar análisis de SEM tanto en microesferas secas como en estado hinchado, con el fin de estudiar la evolución estructural durante el proceso de liberación.

Para trabajos futuros, se propone realizar ensayos de liberación en suelo agrícola, desarrollar modelos matemáticos predictivos de liberación, evaluar la reducción de la lixiviación en suelos arenosos y arcillosos, y sustituir el agente reticulante TPP por otros reticulante multivalentes que permitan mejorar la estabilidad estructural de la matriz polimérica.

REFERENCIAS

1. Food and Agriculture Organization. (2016). World food situation. FAO.
2. Food and Agriculture Organization. (2017). The state of food and agriculture. FAO.
3. Milani, P., França, D., Balieiro, A. G., & Faez, R. (2017). Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*, 27, 256-266.
4. Pérez Torres, C. A. (2018). Liberación controlada: los plásticos en la agricultura. Plastic Technology México.
5. Simancas, R. (2020). *Diseño y desarrollo de comprimidos matriciales de liberación prolongada a partir de un nuevo polímero hinchable* (Tesis de Doctorado). Universidad Complutense de Madrid, España.
6. Zhang, C., Ding, Y., Ping, Q., & Yu, L. (2006). Novel chitosan-derived nanomaterials and their micelle-forming properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8409-8416. <https://doi.org/10.1021/jf061541w>
7. Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2023). Agricultural production. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/agricultural-production>
8. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2022). Censo agropecuario 2022. <https://www.inegi.org.mx>
9. Haddad, M. A., Al-Tabbal, J., Al-Fraihat, A., & Bani Hani, N. (2016). Effect of different potassium nitrate levels on yield and quality of potato tubers. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 14, 101-107.
10. Rinaudo, M. (2006). Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
11. Zhang, H., Zhang, J., & McClements, D. J. (2016). Encapsulation of nutrients and bioactive substances in polymeric particles fabricated using water-soluble polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 60, 186-197.
12. Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science (Vol. 1). Elsevier.
13. Li, Z., Wei, Y., Zhang, L., Liu, X., & Xu, Y. (2018). Montmorillonite-based nanocomposites for controlled release of agricultural nutrients. *Applied Clay Science*, 161, 34-42.
14. Roychowdhury, R., Choudhury, S., Hasanuzzaman, M., & Srivastava, S. (2020). Sustainable agriculture in the era of climate change. *Springer*.

15. Ramankutty, N., Evan, A. T., Monfreda, C., & Foley, J. A. (2008). Farming the planet: Geographic distribution of global agricultural lands in the year 2000. *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB1003. <https://doi.org/10.1029/2007GB002952>
16. Bose, B., & Mondal, S. (2013). Climate change and sustainable agriculture in context to seed priming and role of nitrate. *International Journal of Plant Research*, 26, 192-204.
17. OECD/Food and Agriculture Organization. (2023). OECD-FAO agricultural outlook 2023-2032.
18. Food and Agriculture Organization. (2023). The state of food and agriculture. <https://www.fao.org>
19. Centers for Disease Control and Prevention. (2023). Agriculture. <https://www.cdc.gov/spanish/niosh/topics/agriculture.html>
20. GreenFacts. (2023). Salud y agricultura. <https://www.greenfacts.org>
21. Azcón-Bieto, J., & Talón, M. (2013). Fundamentos de fisiología vegetal (2a ed.). McGraw-Hill.
22. Royal Society of Chemistry. (2023). Plant structure and function. <https://edu.rsc.org>
23. Croda Crop Care. (2023). Micronutrients. <https://www.crodacropcare.com>
24. Kirkby, E. A., & Römheld, V. (2007). Micronutrients in plant physiology: Functions, uptake and mobility. *Informaciones Agronómicas*, 118, 12-15.
25. Ryu, I. A. (2014). Macronutrients and micronutrients necessary for plant growth. <https://actualizandocambios.blogspot.com>
26. Rehm, G. (2016). Movement of nutrients from soil to plants. <https://agwaterexchange.com>
27. Schwartzkopf, C. (1972). Potassium, calcium, magnesium: How they relate to plant growth. USGA Green Section Record.
28. Food and Agriculture Organization. (2000). Fertilizers and their use. FAO.
29. Heffer, P. (2015). Short-term fertilizer outlook 2015-2019. IFA.
30. Cropaia. (2023). Fertilizantes de liberación lenta y controlada. <https://croipaia.com>
31. Barker, A. V. (2019). Fertilizers. In *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed.). Elsevier.
32. Crop Nutrition. (2023). Potassium nitrate. <https://www.cropnutrition.com>
33. Pure Green Agriculture. (2018). Potassium nitrate liquid fertilizer. <https://puregreenagriculture.com>
34. United States Department of Agriculture. (2018). Potassium nitrate. USDA.

35. Narayanan, A., Sharma, P., & Moudgil, B. M. (2013). Applications of engineered particulate systems in agriculture and food industry. *KONA Powder and Particle Journal*, 30, 221-235.
36. Sáez, V., Laviña, E. H., & Angulo, L. J. S. (2003). Sistemas de liberación controlada de medicamentos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3, 16-35.
37. Nakamatsu, J. (2002). Matrices poliméricas para liberación controlada de sustancias activas. *Revista de Química*, 16, 13-23.
38. Zainal S. H., Mohd, N. H., Suhaili, N., Anuar, F. H., Lazim, A. M., & Othaman, R. (2021). Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 935-952. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.012>
39. Rahman, Rahman, M. S., Islam, M. S., Khan, M. A., & Alam, M. A. (2021). Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*, 13, 1345. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>
40. Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites. *Polymers*, 2, 728-765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>
41. Puente-Córdova, J. G., Hernández-Ramírez, C. L., Reyes-Melo, M. E., Rentería-Baltérrez, F. Y., & Miranda-Valdez, I. Y. (2022). Estudio reológico de soluciones poliméricas de carboximetil celulosa. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 23(2), 1-10. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2022.23.2.012>
42. Scheffer, G., Berdugo-Clavijo, C., Sen, A., & Gieg, L. M. (2021). Enzyme biotechnology development for treating polymers in hydraulic fracturing operations. *Microbial Biotechnology*, 14(3), 953-966. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.1372>
43. Ali, Z. H., & Alkotaji, M. (2022). Smart hydrogel polymers for drug delivery. *Military Medical Science Letters*, 91, 105-118.
44. Bautista-Baños, S., Ventura-Aguilar, R. I., Correa-Pacheco, Z., & Corona-Rangel, M. L. (2017). Chitosan: A versatile antimicrobial polysaccharide for fruit and vegetables in postharvest - A review. *Revista Chapingo, Serie Horticultura*, 23(2), 103-122. <https://doi.org/10.5154/r.rchsh.2016.11.030>
45. Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. *Marine Drugs*, 13, 1133-1174. <https://doi.org/10.3390/md13031133>
46. Uddin, F. (2018). Montmorillonite: Properties and utilization. In *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81279>

47. Yin, Y., Yang, X., Li, Y., & McCarthy, S. P. (2002). Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2835-2842. <https://doi.org/10.1002/app.10926>
48. Mujtaba, M., Li, J., Pandey, M. C., & Kim, S. (2020). Chitosan-based delivery systems for plants: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 683-697.
49. Fan, W., Yan, W., Xu, Z., & Ni, H. (2012). Formation mechanism of chitosan nanoparticles in acetic acid solution. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 21–27.
50. Ching, S. H., Bansal, N., & Bhandari, B. (2017). Alginate gel particles: Production techniques and associated microstructures - A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(6), 1133-1152. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.927567>
51. Siew, C. K., Lee, B. L., & Peh, K. K. (2005). Calcium gelation of alginate: Internal vs external methods - Effect on mechanical properties and microstructure. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2029-2036. <https://doi.org/10.1002/app.22286>
52. Malekjani, N., & Jafari, S. M. (2021). Modeling the release of bioactive food ingredients from carriers/nanocarriers by empirical, semi-empirical, and mechanistic models. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 3-47.
53. Singh, M. (2011). Review: In vitro drug release characterization models. *International Journal of Pharmaceutical Studies and Research*, 2, 77-84.
54. Berraaouan, D., Essifi, K., Addi, M., Hano, C., Fauconnier, M. L., & Tahani, A. (2023). Hybrid microcapsules for encapsulation and controlled release of rosemary essential oil. *Polymers*, 15, 823.
55. Saberi Riseh, R., Skorik, Y. A., Thakur, V. K., Moradi Pour, M., Tamanadar, E., & Noghabi, S. S. (2021). Encapsulation of biocontrol bacteria with alginate as a main polymer material. *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 11165.
56. Jayanudin, J., Lestari, R. S., Kustiningsih, I., Irawanto, D., Bahaudin, R., Wardana, R. L., & Luthfi, M. (2021). Preparation of chitosan microspheres as carrier material for controlled release of urea fertilizer. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38, 70-77.
57. Dos Santos, T., França, D., & Souza, C. F. (2020). Chitosan–sugarcane bagasse microspheres as fertilizer delivery systems: On/off water availability. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2977-2987.

58. Ablouh, E. H., Hanani, Z., Eladlani, N., Rhazi, M., & Taourirte, M. (2019). Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads as an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Sustainable Environment Research*, 29, 1-11.
59. Rashidipour, M., Maleki, A., Kordi, S., Birjandi, M., Pajouhi, N., Mohammadi, E., Heydari, R., Rezaee, R., Rasoulia, B., & Davari, B. (2019). Pectin/chitosan/tripolyphosphate nanoparticles: Efficient carriers for reducing soil sorption, cytotoxicity, and mutagenicity of paraquat and enhancing its herbicide activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 5736-5745.
60. Nörnberg, A. B., Gehrke, V. R., Mota, H. P., Camargo, E. R., & Fajardo, A. R. (2019). Alginate–cellulose biopolymeric beads as efficient vehicles for encapsulation and slow release of herbicide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123970.
61. He, Y., Wu, Z., Tu, L., Han, Y., Zhang, G., & Li, C. (2015). Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from bentonite–alginate composites. *Applied Clay Science*, 109–110, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.001>
62. Rodrigues dos Santos, B., Britti Bacalhau, F., Dos Santos Pereira, T., Fonseca Souza, C., & Faez, R. (2015). Chitosan–montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydrate Polymers*, 127, 340-346.
63. Grillo, R., Santo Pereira, A. D. E., De Melo, N. F. S., Porto, R. M., Feitosa, L. O., Tonello, P. S., & Fraceto, L. F. (2011). Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization, and release kinetics in water. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1645-1651.
64. Singh, B., Sharma, D. K., & Gupta, A. (2009). Controlled and sustained release of fungicide from starch and alginate beads. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 44, 113-122.
65. Castro-García, P. G. (2022). *Microesferas biodegradables de quitosano-carboximetilcelulosa obtenidas mediante gelación iónica para liberación lenta de KNO₃* (Tesis de Maestría). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.
66. Tomaz, A. F., de Carvalho, S. M. S., Barbosa, R. C., Silva, S. M., Gutierrez, M. A. S., de Lima, A. G. B., & Fook, M. V. L. (2018). Ionically crosslinked chitosan membranes used as drug carriers for cancer therapy application. *Materials*, 11.

67. Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. Wiley.
68. Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*. Elsevier.
69. Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C., & Jasra, R. V. (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases, cosmetics formulations, drug delivery vehicles, and wastewater treatment. *Bulletin of Materials Science*, 29, 133-145.
70. Ahmed, A., Chaker, Y., Belarbi, E. H., Abbas, O., Chotard, J. N., Abassi, H. B., & Bresson, S. (2018). XRD and ATR/FTIR investigations of montmorillonite clays modified by imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 653-664.
71. Caccamo, M. T., Mavilia, G., Mavilia, L., Lombardo, D., & Magazù, S. (2020). Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by FTIR investigations. *Materials*, 13, 1100.
72. Hidalgo, C., Fernández, M., Nieto, O. M., Paneque, A. A., Fernández, G., & Llopiz, J. C. (2009). Estudio de quitosanos cubanos derivados de quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10, 11-27.
73. Pérez, J. J., & Francois, N. J. (2016). Chitosan–starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, 148, 134-142.
74. De la Paz, N., Fernández, M., López, O. D., Nogueira, A., García, C. M., Pérez, D., & Díaz, D. (2012). Optimización del proceso de obtención de quitosana derivada de quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13, 103-116.
75. Melo, M. E. R., González, V. Á. G., & Martínez, J. F. L. (2011). Uso de carboximetilcelulosa como matriz polimérica en la síntesis de materiales híbridos. *Ciencia UANL*, 15, 459-465.
76. El-Sakhawy, M., Salama, A., & Sarhan, H.-A. (2018). Preparation and infrared study of cellulose-based amphiphilic materials. *Cellulose Chemistry and Technology*, 52, 193-200.
77. Bou, E., Orts, M. J., Sánchez, E., & Viciano, F. (2000). Control de calidad de tripolifosfatos sódicos empleados en engobes y esmaltes. *Cerámica Industrial*, 5, 13-20.
78. Cruz, J. B. D., Catão, C. D. D. S., Barbosa, R. C., & Fook, M. V. L. (2016). Síntesis y caracterización de arcabouzos de quitosana con agentes antineoplásicos. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21, 129-140.

79. García Franco, R., Hernández, M. Á., Portillo Reyes, R., Petranovskii, V., Rubio, E., & Quiroz Estrada, K. F. (2018). Adsorción de CO₂, H₂ y CH₄ en zeolitas naturales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34, 685-696.
80. Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 135-144.
81. Nimmo, J. K., & Lucas, B. W. (1972). Conformation and orientation of NO₃⁻ in α -phase potassium nitrate. *Nature Physical Science*, 273, 61-63.
82. Li, C., Yan, N., Ye, Y., Lv, Z., He, X., Huang, J., & Zhang, N. (2019). Thermal analysis and stability of boron/potassium nitrate pyrotechnic composition at 180 °C. *Applied Sciences*, 9, 306. <https://doi.org/10.3390/app9020306>
83. Messa, L. L., Souza, C. F., & Faez, R. (2020). Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. *Polymer Testing*, 81, 106196. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106196>
84. Amrani, A., El Berrichi, A., Lgaz, H., Salghi, R., & Jodeh, S. (2023). Chitosan–montmorillonite nanocomposites: Structural interactions and controlled release behavior. *Applied Clay Science*, 234, 106847.
85. Hazarika, S., & Mohanta, D. (2012). Extraction and characterization of mixed-phase KNO₂-KNO₃ nanocrystals derived from flat-leaf green spinach. *Physica Scripta*, 87, 015603.
86. Uyanga, K. A., Wang, Y., & Tang, Y. (2021). Carboxymethyl cellulose–chitosan composite hydrogel: Effect of composition on equilibrium swelling ratio and microstructure. *Carbohydrate Polymers*, 272, 118499.

Alexandra Vargas Pérez

Liberación sostenida de KNO₃ a partir de microesferas compuestas de quitosano- carboximetilcelulosa montmorilloniti...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:557943196

Fecha de entrega

17 feb 2026, 2:02 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 feb 2026, 2:15 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Liberación sostenida de KNO₃ a partir de microesferas compuestas de quitosano- carboximetilce....pdf

Tamaño del archivo

4.6 MB

115 páginas

24.363 palabras

140.612 caracteres

17% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 17%  Fuentes de Internet
- 10%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	Liberación sostenida de KNO ₃ a partir de microesferas compuestas de quitosano-carboximetilcelulosa-montmorillonita para su aplicación en agronomía.	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Alexandra Vargas Pérez	1415312f@umich.mx
Director	Ena Athenea Aguilar Reyes	ena.aguilar@umich.mx
Codirector		
Coordinador del programa	Tzarara López Luke	tzarara@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	si	Corroborar traducción del abstract
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	no	
Búsqueda y organización de información	no	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	si	Ayuda al momento de realizar una imagen.
Otro	no	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Alexandra Vargas Pérez
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 16 de febrero de 2026