UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Desarrollo de nanoformulaciones de diurón y tebuconazol para el manejo agrícola sostenible: validación *in vitro* y en invernadero

Tesis que para obtener el grado de:
Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
Oyarvide Carmona Erick Alejandro

Directora de Tesis: **Dra. Erika Padilla Ortega**
Codirector de Tesis: **Dr. Pablo Delgado Sánchez**

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. FECHA: noviembre 2025

UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

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

Desarrollo de nanoformulaciones de diurón y tebuconazol para el manejo agrícola sostenible: validación *in vitro* y en invernadero © 2025 por Oyarvide Carmona, Erick Alejandro se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Arcillas Minerales, adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre agosto de 2021 y noviembre de 2025, bajo la dirección de la Dra. Erika Padilla Ortega y el Dr. Pablo Delgado Sánchez.

El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONACYT, registro 000897. Número de la beca otorgada por CONACYT: 805241. Número de CVU: 1034110**.**

Los datos del trabajo titulado Desarrollo de nanoformulaciones de diurón y tebuconazol para el manejo agrícola sostenible: validación *in vitro* y en invernadero, se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Doctorado

Formato D12

Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a 02/01/2022

Comité Académico
En atención a: Dr. Raúl Ocampo Pérez

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: DESARROLLO DE NANOFORMULACIONES DE DIURÓN Y TEBUCONAZOL PARA EL MANEJO AGRÍCOLA SOSTENIBLE: VALIDACIÓN IN VITRO Y EN INVERNADERO que desarrollará el/la estudiante Erick Alejandro Oyarvide Carmona bajo la dirección de la Dra. Erika Padilla Ortega y co-dirección del Dr. Pablo Delgado Sánchez:

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

M.C.Erick Alejandro Oyarvide Carmona Dra. Erika Padilla Ortega

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Desarrollo de nanoformulaciones de diurón y tebuconazol para el manejo agrícola sostenible: validación *in vitro* y en invernadero

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Oyarvide Carmona Erick Alejandro

SINODALES

Presidente: Dr. Raúl Ocampo Pérez

Secretario: Dra. Erika Padilla Ortega

Vocal: Dra. María de la Luz Guerrero González

Vocal Dr. Pablo Delgado Sánchez

Vocal: Dr. José Valente Flores Cano

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. FECHA: noviembre 2025

INTEGRANTES DEL COMITÉ TURORIAL ACADÉMICO

Dra. Erika Padilla Ortega: Directora de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Pablo Delgado Sánchez: Co-director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias Agropecuarias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Raúl Ocampo Pérez: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. María de la Luz Guerrero González: Sinodal de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias Agropecuarias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. José Valente Flores Cano: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Doctorado
Formato D5

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 26 de octubre de 2025

En la ciudad de *San Luis Potosí, S.L.P.,* el día *26* del mes de *OCTUBRE* del año *2025.* El que suscribe *Erick Alejandro Oyarvide Carmona* Alumno del programa de posgrado de *Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química* adscrito a la *Facultad de Ciencias Químicas* manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de la *Dra. Erika Padilla Ortega* y el *Dr Pablo Delgado Sánchez* y cede los derechos del trabajo titulado *DESARROLLO DE NANOFORMULACIONES DE DIURÓN Y TEBUCONAZOL PARA EL MANEJO AGRÍCOLA SOSTENIBLE: VALIDACIÓN IN VITRO Y EN INVERNADERO* a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo sin el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección *a228374@alumnos.uaslp.mx*. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M.C. Erick Alejandro Oyarvide Carmona

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Doctorado

Formato D28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 02/ 09 /2026

L.B. Nayeli Ortiz
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada *DESARROLLO DE NANOFORMULACIONES DE DIURÓN Y TEBUCONAZOL PARA EL MANEJO AGRÍCOLA SOSTENIBLE: VALIDACIÓN IN VITRO Y EN INVERNADERO* presentada por el autor M.C. Erick Alejandro Oyarvide Carmona. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 30% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

Dra. Erika Padilla Ortega
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química

Dedicatoria

Agradecimientos

Agradecimientos técnicos

A la Dra. Erika Padilla Ortega por sus enseñanzas y dirección durante este trabajo, así como la oportunidad y la confianza de formar parte del equipo de investigación de arcillas minerales.

Al Dr. Pablo Delgado Sánchez por sus enseñanzas y dirección de este trabajo y por facilitar las instalaciones y recursos necesarios por parte del Laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Agronomía y Veterinaria.

Al Dr. Raúl Ocampo por apoyo técnico y confianza en las instalaciones de Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación, además de promover activamente el desarrollo profesional y académico de sus estudiantes.

A la Dra. María de la Luz Guerrero González por su apoyo técnico en esta tesis y dentro del Laboratorio de Biotecnología.

al Dr. José Valente Flores Cano por su apoyo técnico y revisiones como miembro del comité tutorial de esta tesis.

Al Dr. José Miguel Guzmán Palomino por su apoyo técnico dentro del laboratorio de Nutrición Vegetal en la Universidad de Almería.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo por los servicios brindados en el Laboratorio de Biopolímeros y Nanoestructuras.

Agradecimientos institucionales

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Facultad de Agronomía y Veterinaria

Universidad de Almería, España

Departamento de Agronomía

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)

Beca CONACYT No. 805241

Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP).

Beca de movilidad PMA2-2023-106-14

RESUMEN

La agricultura enfrenta el reto de aumentar la producción de alimentos sin comprometer la salud humana ni el medio ambiente. El uso intensivo de plaguicidas como el fungicida tebuconazol (TBZ) y el herbicida diurón (DRN), si bien efectivos, presenta limitaciones relacionadas con su baja solubilidad, persistencia ambiental y toxicidad en organismos no objetivo. En este contexto, la nanotecnología ofrece alternativas sostenibles para el desarrollo de formulaciones más seguras y eficientes. El objetivo de esta tesis doctoral fue diseñar, sintetizar y evaluar nanoformulaciones verdes de TBZ y DRN basadas en bionanocompuestos de halloysita (Hal) y alginato (Alg). Se modificó la superficie de la Hal con distintos surfactantes para mejorar su capacidad de adsorción y se encapsularon los plaguicidas en esferas de Alg, logrando sistemas de liberación controlada. En el caso del TBZ, se obtuvo una liberación prolongada de hasta 15 días, reduciendo la dosis hasta 20 veces respecto a un producto comercial, manteniendo un efecto antifúngico equivalente frente a *Fusarium* spp. Para el DRN, se demostró que la encapsulación moduló su efecto en *Arabidopsis thaliana*, con variaciones en el desarrollo radicular y foliar según el surfactante empleado. Finalmente, en ensayos de invernadero con *Lolium arundinaceum* y *Taraxacum officinale*, las nanoformulaciones encapsuladas redujeron la supervivencia de malezas más del 50 %, con persistencia en el sustrato tras varias siembras. Los resultados confirman que las nanoformulaciones desarrolladas representan una estrategia eficaz, económica y sostenible para la liberación controlada de plaguicidas, contribuyendo a una agricultura más segura y respetuosa con el medio ambiente.

Palabras clave

Halloysita, nanoplaguicidas, tebuconazol, diurón, nanotecnología

ABSTRACT

Agriculture faces the challenge of increasing food production without compromising human health or the environment. The intensive use of pesticides, such as the fungicide tebuconazole (TBZ) and the herbicide diuron (DRN), is effective; however, it presents limitations related to their low solubility, environmental persistence, and toxicity to non-target organisms. In this context, nanotechnology offers sustainable alternatives for developing safer and more efficient formulations. This PhD thesis aimed to design, synthesize, and evaluate green nanoformulations of TBZ and DRN based on halloysite (Hal) and alginate (Alg) bionanocomposites. Hal surfaces were modified with different surfactants to enhance their adsorption capacity, and the pesticides were encapsulated in Alg beads, achieving controlled-release systems. For TBZ, a prolonged release of up to 15 days was obtained, reducing the required dose by up to 20 times compared to a commercial product, while maintaining an equivalent antifungal effect against *Fusarium* spp. For DRN, encapsulation was shown to modulate its effect on Arabidopsis thaliana, with variations in root and leaf development depending on the surfactant used. Finally, greenhouse trials with *Lolium arundinaceum* and *Taraxacum officinale* confirmed that the encapsulated nanoformulations reduced weed survival by more than 50%, with evidence of persistence in the substrate across multiple sowings. These results confirm that the developed nanoformulations represent an effective, economical, and sustainable strategy for controlled pesticide release, contributing to safer and more environmentally friendly agriculture.

Keywords

Halloysite, nanopesticide, tebuconazole, diuron, nanotechnology

ÍNDICE

RESUMEN……..... xii

ABSTRACT……...……... xiii

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL……. 1

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO…….. 3

2.1 Plaguicidas……...……... 3

2.1.1 Fungicidas……..……..……... 4

2.1.2 Tebuconazol……...……..... 4

2.1.3 Herbicidas……..…….…… 5

2.1.4 Diurón……..……... 5

2.1.5 Impacto ambiental del diurón y tebuconazol ……. 6

2.2 Nanoformulaciones……...…….. 7

2.3 Materiales……...…….. …….. 8

2.3.1 Halloysita……..…….. 9

2.3.2 Alginato……..…..……... 10

2.3.3 Bionanocompuestos……..…….. 11

2.3.4 Mecanismos de liberación……..……. 11

2.5 Antecedentes……...…… 12

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS……. 14

3.1 Justificación……...……. 14

3.2 Hipótesis..……..... 15

3.3 Objetivos……...…….. 15

CAPÍTULO 4. NANOFORMULACIÓN VERDE Y SOSTENIBLE DE TEBUCONAZOL CONTENIDO EN CÁPSULAS DE BIONANOCOMPUESTOS DE HALLOYSITA/ALGINATO.....……... 17

4.1 Introducción……..……...… 18

4.2 Metodología…… 21

4.2.1 Materiales…… 21

4.2.2 Obtención de organohalloysitas……... 21

4.2.3 Adsorción de tebuconazol sobre organohalloysitas……. 22

4.2.4 Síntesis de bionanocompuestos cargados con tebuconazol…….. 22

4.2.5 Caracterización de materiales…….. 23

4.2.6 Evaluación de las nanoformulaciones en condiciones *in vitro*……. 23

4.3 Discusión de resultados……... 24

4.3.1 Efecto de la naturaleza del surfactante en la síntesis de OHal…….. 24

4.3.2 Encapsulación de TBZ: estudio de adsorción de TBZ sobre Hal y OHal……. 32

4.3.3 Bionanocompuestos Alg-OHal/Surfactante/TBZ…… 40

4.3.4 Composición química de las nanoformulaciones……. 43

4.3.5 Liberación de tebuconazol en solución acuosa…… 45

4.3.6 Evaluación de nanoformulaciones vs. *Fusarium* spp. en medio sólido…… 49

4.3.7 Evaluación de nanoformulaciones vs. *Fusarium* spp. en medio líquido……... 51

4.4 Conclusiones……... 53

CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE NANOFORMULACIONES DE DIURÓN ENCAPSULADO Y SU EFECTO EN *Arabidopsis thaliana*: ANÁLISIS FENOTÍPICO EN 2D……. 55

5.1 Introducción……..……. 55

5.2 Metodología experimental……...…… 57

5.2.1 Materiales……..…….. 57

5.2.2 Preparación de biocompositos cargados con diurón…… 57

5.2.3 Caracterización de biocompositos cargados con diurón…….. 58

5.2.4 Evaluación de las nanoformulaciones…….. 59

5.2.4.1 Preparación de las placas de ensayo y siembra de semillas…..... 59

5.2.4.2 Captura de imágenes…… 59

5.2. Análisis estadístico…….…….. 60

5.3 Resultados …….. 60

5.3.1 Adsorción de diurón sobre halloysita……... 60

5.3.2 Caracterización de halloysita cargada con diurón…… 63

5.3.2.1 Potencial zeta……... 63

5.3.2.2 ATR-FTIR……... 64

5.3.3 Liberación de diurón en solución acuosa……. 65

5.3.4 Evaluación de la germinación/supervivencia de plántulas de *Arabidopsis thaliana*…….. 67

5.3.5 Análisis morfológico en 2D……. 70

5.3.5.1 Aplicación pre-emergente en condiciones *in vitro*……... 70

5.3.5.2 Aplicación post-emergente en condiciones *in vitro*……. 72

5.4 Conclusiones……... 77

CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN Y PERSISTENCIA DE DIURON ENCAPSULADO APLICADO EN MALEZAS DE *Lolium arundinaceum* Y *Taraxacum officinale*…….. 79

6.1 Introducción…… 79

6.2 Metodología…… 81

6.2.1 Materiales…… 81

6.2.2 Preparación de biocompositos cargados con diurón…… 81

6.2.3 Preparación de semilleros y siembra de semillas……. 82

6.2.4 Recolección de datos……... 82

6.2.5 Análisis estadístico…….. 83

6.3 Resultados y discusión …… 83

6.3.1 Validación de vanoformulaciones de diurón en *Lolium arundinaceum*…..….. 83

6.3.1.1 Efecto en la supervivencia……...…… 83

6.3.1.2 Efecto en la longitud…… 87

6.3.2 Validación de nanoformulaciones de diurón en *Taraxacum officinale*……. 90

6.3.2.1 Efecto en la supervivencia……... 91

6.3.2.2 Efecto en el área foliar……. 94

6.4 Conclusiones…….…….. 98

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES……. 100

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……... 102

REPORTE DE SIMILITUD……... 122

ANEXOS……... 123

ÍNDICE DE FIGURAS…….. 124

ÍNDICE DE TABLAS…… 130

GLOSARIO……... 132

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La agricultura constituye una de las actividades primarias más relevantes para la humanidad, ya que asegura la producción de alimentos, fibras y materias primas indispensables para la vida cotidiana y el desarrollo económico. Sin embargo, este sector enfrenta en la actualidad múltiples desafíos derivados del incremento poblacional, la demanda de alimentos, la disminución de áreas cultivables y los efectos del cambio climático. Estos factores han llevado a una intensificación de las prácticas agrícolas, en donde el uso de plaguicidas ha jugado un papel fundamental para garantizar la productividad de los cultivos.

Los plaguicidas, en sus diversas categorías (herbicidas, fungicidas, insecticidas, entre otros), son herramientas esenciales para el control de malezas, plagas y enfermedades que comprometen la calidad y el rendimiento agrícola. No obstante, el uso extendido y, en muchos casos, indiscriminado de estas sustancias ha ocasionado serias problemáticas ambientales y de salud pública. La presencia y persistencia de residuos tóxicos en suelos y aguas, la bioacumulación en organismos vivos, la resistencia de las plagas a los ingredientes activos, y la afectación de especies no objetivo, incluyendo seres humanos, son algunos de los principales problemas que el uso excesivo ocasiona.

Dentro de los compuestos más empleados a nivel global destacan el tebuconazol (TBZ), un fungicida sistémico perteneciente al grupo de los triazoles, y el diurón (DRN), un herbicida de la familia de las fenilureas. Ambos son reconocidos por su efectividad en el control de patógenos y malezas, respectivamente. Sin embargo, presentan limitaciones importantes relacionadas con su toxicidad, persistencia ambiental y baja solubilidad en agua. El TBZ, por ejemplo, ha sido encontrado en tejidos animales y en diferentes cultivos tras aplicaciones prolongadas, mientras que el DRN y sus metabolitos poseen efectos disruptores endócrinos y alta persistencia en aguas subterráneas. Estos antecedentes evidencian la necesidad de desarrollar alternativas que permitan mantener la eficacia de estos agroquímicos reduciendo al mismo tiempo sus riesgos ambientales y toxicológicos.

En este contexto, la nanotecnología es considerada en estos días como una herramienta prometedora para el diseño de nuevas formulaciones agrícolas. Los nanoplaguicidas se basan en la incorporación de ingredientes activos en sistemas a escala nanométrica, lo que les confiere propiedades mejoradas como mayor solubilidad, liberación controlada, incremento en la estabilidad y reducción de la dosis requerida. Además, el uso de materiales naturales

como la halloysita, una arcilla nanotubular abundante y de bajo costo, y el alginato, un biopolímero biodegradable, representa una estrategia verde y sostenible para el desarrollo de nanoformulaciones que sean efectivas, económicas y respetuosas con el medio ambiente.

La presente Tesis de Doctorado se centró en el desarrollo, caracterización y evaluación de nanoformulaciones de tebuconazol y diurón, utilizando bionanocompuestos de halloysita y alginato como matrices de encapsulación. A lo largo de los siguientes capítulos, se presenta un recorrido sistemático que va desde la fundamentación teórica y contextualización del problema, el desarrollo de los productos, hasta la aplicación práctica de estas nanoformulaciones en condiciones controladas de laboratorio y en invernadero en diferentes modelos vegetales.

En primer lugar, se describe la síntesis de bionanocompuestos mediante la modificación superficial de halloysita con surfactantes y su posterior encapsulación en esferas de alginato, evaluando la capacidad de carga y la liberación controlada de TBZ y DRN. Después, se presentan estudios *in vitro* sobre la eficacia antifúngica frente a *Fusarium* spp., así como ensayos fenotípicos con *Arabidopsis thaliana* como planta modelo para analizar los efectos del DRN encapsulado. Finalmente, se desarrollaron experimentos en invernadero con malezas de importancia agrícola como *Lolium arundinaceum* y *Taraxacum officinale*, donde se validó la efectividad y persistencia de las nanoformulaciones comparadas con productos comerciales.

De esta manera, este trabajo se inserta en la línea de investigación que busca compatibilizar productividad agrícola y sostenibilidad ambiental, ofreciendo soluciones tecnológicas que reduzcan el impacto negativo de los plaguicidas tradicionales. Se espera que los resultados aquí expuestos contribuyan no solo al conocimiento científico en el área de nanoagroquímicos, sino también al diseño de estrategias innovadoras que promuevan una agricultura más eficiente, segura y sostenible, desde la ciencia básica hasta la ciencia aplicada.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias o mezcla de sustancias químicas o biológicas que destruyen, repelen o controlan distintos tipos de plagas, y así, permiten el crecimiento de las plantas (FAO, 2014). Se emplean en industrias como la ganadería, mantenimiento de áreas verdes y reservas de agua, uso doméstico y agricultura, siendo esta última la actividad más demandante, consumiendo cerca del 85 % de la producción mundial, por lo que son esencialmente necesarios para reducir las pérdidas en productos agrícolas y satisfacer la creciente demanda que el aumento poblacional ocasiona (Ramírez y Lacasaña, 2001. Tudi et al., 2021)

Existen diferentes maneras de clasificar a los plaguicidas (Albert y Benitez, 2005; UNICOOP, 2015):

i. Destino o plaga que tienen como objetivo. Entre los principales se encuentran aquellos que atacan la maleza de los cultivos (herbicidas), los que tienen como blanco insectos y ácaros (insecticidas y acaricidas), y aquellos cuyo objetivo son los hongos y mohos (fungicidas).

ii. Modo de acción o forma en que controlan las plagas. El primer grupo son los plaguicidas de contacto, en donde el blanco es afectado sólo en la estructura superficial de la planta; otro grupo son los plaguicidas sistémicos, los cuales actúan mediante movimiento a través de las plantas, siendo absorbidos por las hojas, follaje y/o raíces; también se encuentran los plaguicidas que atacan por inhalación e ingestión, en el caso de los insecticidas.

iii. De acuerdo con su estructura química. Los de origen inorgánico son aquellos que no contienen carbono en su estructura, por ejemplo, sulfato de cobre. Entre los plaguicidas orgánicos están los organoclorados, organofosforados, piretroides y triazoles. También, existen plaguicidas biológicos, los cuales son derivados de microorganismos, como *Bacillus thuringiensis* y *Baculovirus*.

iv. Estrategia de uso. Plaguicidas preventivos, en los cuales el ingrediente activo actúa únicamente en el lugar en donde se aplica y los plaguicidas de acción erradicante o curativa, detienen o destruyen la acción de un patógeno ya establecido.

Un buen plaguicida debe tener al menos las siguientes características (Fenibo et.al., 2022):

1. Componentes biodegradables.
2. No debe atacar a organismos no dañinos.
3. No tóxico a los humanos.
4. Bajo costo y fácil aplicación.

2.1.1 Fungicidas

Los fungicidas son sustancias que inhiben el desarrollo de los hongos. Este grupo de plaguicidas es importante debido a que las condiciones ambientales de los países tropicales favorecen el desarrollo de hongos que afectan la producción agrícola, así como la conservación de alimentos, fibras y productos industriales (Barcenas, 2005).

Las características de un fungicida adecuado son baja fitotoxicidad, es decir que no afecten a los vegetales, plantas o semillas; deben ser fungitóxicos por sí mismos o tener la capacidad de serlo dentro de la espora fungosa, antes de que ésta penetre a la planta; además, deben tener la capacidad de penetrar en la espora y alcanzar el sitio principal de acción y adherirse firmemente a las plantas y resistir, así, los efectos del clima (Barcenas, 2005).

2.1.2 Tebuconazol

El tebuconazol (TBZ) es un fungicida de uso sistémico, que puede ser de acción preventiva o curativa. Principalmente se usa para controlar *Sclerotinia sclerotiorum*, *Mycosphaerella fijiensis* y *Alternaria solani,* causantes de daños en más de 400 cultivos, como el girasol, el tomate, la soya, lechuga, etcétera (Zhang et al., 2020; Huang, 2016). El TBZ inhibe la síntesis del ergosterol, un componente lipídico de la membrana celular de los hongos y microorganismos, desequilibrando la permeabilidad de la membrana y sus funciones, lo que frena el crecimiento del tubo germinativo, los haustorios y demás órganos de fijación y multiplicación (Díaz Blancas, 2016; Zhang et al., 2020).

El TBZ es nombrado, según la IUPAC, (RS)-1-p-clorofenil4,4-dimetil-3-(1H-1, 2, 4-triazol-1-ilmetil) pentan-3-ol, de fórmula química $C_{16}H_{22}ClN_3O$. Pertenece al grupo de los triazoles. Su estructura química se muestra en la Fig. 2.1.

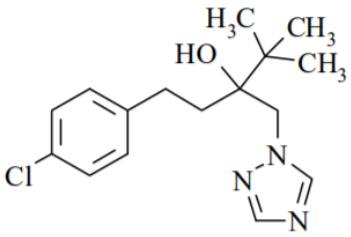


Fig. 2.1. Estructura química del tebuconazol.

Algunas de las características físicas del TBZ son (FAO, 2001):

- Aspecto físico: cristales de color amarillo o blanco.
- Peso molecular: 307.8 g/mol.
- Densidad: 1.249 g/cm^3 (a 20 °C).
- Punto de fusión: 105 ºC.
- Solubilidad (g/L a 20ºC): en agua, 0.036; nHexano, 0.08; Tolueno, 57; Octanol, 96; Cloruro de metileno, 200; acetona>200.
- Presión de vapor: 1.7x10^{-3} mPa (a 20 °C).

2.1.3 Herbicidas

Los herbicidas son compuestos químicos utilizados en el control o prevención de plantas indeseadas, musgos o malezas en los cultivos (Sousa et al., 2020). Actúan inhibiendo determinados procesos biológicos como la fotosíntesis, la mitosis, la función enzimática, crecimiento de raíces y hojas, e interferir en la síntesis de biomoléculas como las proteínas, pigmentos y ADN (Choudhury, 2018). El uso de herbicidas representa aproximadamente el 48 % del uso total de plaguicidas a nivel mundial (Sousa et al., 2020).

2.1.4 Diurón

El diurón (DRN) es un herbicida de uso sistémico perteneciente a las fenilureas. Químicamente es nombrado N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetil-urea. Este compuesto cesa el crecimiento de determinadas células vegetales inhibiendo la fotosíntesis (Giacomazzi & Cochet, 2004; Sousa et al., 2020). Físicamente es un polvo cristalino incoloro.

Se utiliza principalmente para controlar la maleza de hoja ancha y zacates anuales. Su presentación típica comercial es en gránulos dispersables al 80 % en peso (Diurotrax).

Algunas de las características físicas del DRN son (Giacomazzi & Cochet, 2004):

- Peso molecular: 233.1 g/mol.
- Densidad: 1.48 g/cm^3.
- Punto de fusión: 158 ºC.
- Solubilidad (g/L a 20ºC): 0.042 en agua; 1.47 en o-xileno; 47.2 en acetona; 14.4 en 1,2-dicloroetano.
- Presión de vapor: 9x10^{-3} mPa (a 25 °C).

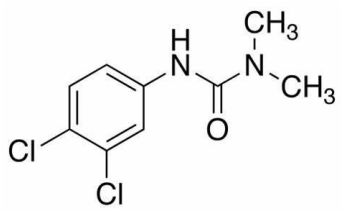


Fig. 2.2. Estructura química del diurón.

2.1.5 Impacto ambiental del diurón y tebuconazol

Actualmente se conocen cerca de 6,400 ingredientes activos, los cuales se comercializan en más de 100,000 formulaciones a nivel mundial para el control de plagas (García-Hernández et al., 2018). La principal fuente de contaminación por el uso de plaguicidas es el residuo que resulta de su aplicación, ya que son dispersados en el medio ambiente a través del agua, suelo y aire, convirtiéndose así, en sustancias que pueden ingresar a los seres vivos a través de todas las vías de ingesta posibles. En México, el uso de plaguicidas aumentó de 26,625 toneladas anuales en el año 2000, a 53,144 toneladas utilizadas en 2018 (FAO, 2020). Datos y análisis más recientes de la FAO permiten comparar las tendencias nacionales similares con el comportamiento regional y global hasta 2023. (FAO/FAOSTAT, 2025).

En México, el TBZ se ha utilizado en plantaciones bananeras, para el control de Sigatoka negra, y en cultivos de trigo y ajo, y se ha estudiado en la producción de melón, lechuga, papa y frijol (Mena Espino y Couoh-Uicab, 2015; Vargas González et al., 2019; Pérez Moreno et al., 2015).

Estudios realizados para determinar la presencia de TBZ en cabras, ratas y gallinas, demostraron la presencia de éste y sus derivados acumulados en hígado, grasa, piel, riñones, músculos y huevos, así como en diferentes cultivos rotativos de col, remolacha roja y trigo. Se realizó también un estudio de estabilidad en muestras almacenadas en pollos y tejidos de ganado, huevos y leche a -24 °C, en donde el TBZ fue estable durante el periodo de 6 a 12 meses (FAO, 2010).

Por su parte, el DRN es un compuesto moderadamente tóxico en humanos, mamíferos y aves, siendo excretados generalmente a través de la orina. Sin embargo, su principal producto de degradación, el 3,4- dicloroanilina, exhibe una mayor toxicidad y persistencia en suelos y aguas subterráneas (Giacomazzi y Cochet, 2004). Además, la exposición crónica al DRN tiene efectos hormonales, multigeneracionales y reproductivos tanto en animales como en seres humanos (Gianni et al., 2022; Huovinen et al., 2015; Kamarudin et al., 2020; Pereira et al., 2015). Un estudio reciente (Bao et al., 2022) demostró que el DRN en un ambiente acuático puede provocar la inhibición del desarrollo ovárico de peces y que, además, los metabolitos de degradación pueden actuar como disruptores del sistema endócrino, alterando así su comportamiento agresivo (Pereira et al., 2015).

2.2 Nanoformulaciones

Los nanomateriales se caracterizan por tener sus dimensiones, o al menos una de ellas, en escala de 1 a 100 nm (Hayles et al., 2017). La nanotecnología estudia la fabricación, caracterización y aplicación de materiales a escala nanométrica; ha tenido sus principales aplicaciones en las áreas farmacéutica, agronomía y alimentaria (Peters et al., 2016). La nanotecnología ha sido cada vez más aplicada en la agricultura, en donde los nuevos materiales desarrollados son empleados en la liberación de pesticidas, transformación genética de plantas y como biopesticidas y biofertilizantes (Petosa et al., 2017).

El interés de las nuevas formulaciones surge a partir de los métodos tradicionales de protección de cultivos, ya que generalmente implican altas dosis iniciales, además, la aplicación y distribución no siempre son controladas, dando como resultado una protección a corto plazo y una mayor bioacumulación (Mattos et al., 2017). En aplicaciones agrícolas, las nanoformulaciones de plaguicidas a partir de materiales naturales son una alternativa potencial para lograr la sustentabilidad, disminuir los residuos y aumentar la eficiencia del

ingrediente activo. Lo anterior se logra, principalmente, por las funciones que surgen en los materiales nanométricos, generalmente asociadas a su gran área superficial (Mattos et al., 2017). Los principales beneficios del uso de nanomateriales en la formulación de plaguicidas son una mayor solubilidad de ingredientes activos insolubles en agua, mayor estabilidad, eliminación de solventes orgánicos tóxicos, prevención de la degradación rápida, aumento de movilidad, actividad y eficiencia (Hayles et al., 2017).

Las formulaciones de liberación controlada pueden llegar a ser superiores a las convencionales, ya que extienden la actividad del pesticida, previenen la contaminación al reducir la lixiviación y volatilización, minimizan los residuos en alimentos y reducen el contacto directo con las personas (Kumar et al., 2015). Las principales aplicaciones de este tipo de formulaciones son la administración de medicamentos; sin embargo, en los últimos años se han realizado estudios de liberación de plaguicidas para uso agrícola (Dilbaghi et al., 2013).

Una variedad de polímeros naturales como alginato de sodio, quitosano y albúmina, se han utilizado para desarrollar nanocápsulas, ya que no son tóxicas, son biodegradables y económicas (Kumar et al., 2015). La encapsulación de ingredientes activos como herbicidas, fungicidas y fertilizantes, en matrices de liberación controlada, contribuye a disminuir la toxicidad y proporcionar protección ecológica, siendo así, una opción que aporta a la sostenibilidad agrícola y la seguridad alimentaria (Kumar et al., 2015).

Las interacciones entre el acarreador y el plaguicida son determinantes para el mecanismo de liberación. En este sentido, se pueden manipular las interacciones modificando los grupos químicos en la superficie del material portador, así, la funcionalización es una de las técnicas más aplicadas para mejorar las interacciones entre el acarreador y el plaguicida (Mattos et al., 2017).

2.3 Materiales

Los nanomateriales utilizados pueden dividirse en inorgánicos, orgánicos o compuestos. Los materiales inorgánicos incluyen metales, óxidos metálicos, sales y materiales de carbono. El uso de materiales naturales como acarreadores son una alternativa con un enfoque ecológico en las nuevas formulaciones de plaguicidas. Los materiales utilizados como soporte o acarreadores pueden derivarse de los recursos naturales o

sintetizarse. Existen materiales naturales como celulosa, lignina, quitina, alginatos y almidón que se destacan por su sostenibilidad y biodegradabilidad. Además, se puede obtener sílice biogénica, halloysita e hidróxidos dobles laminares de los recursos naturales. Estos materiales derivados de la naturaleza tienen un alto potencial como soportes para sistemas de liberación controlada (Mattos et al., 2017). El estudio y desarrollo de formulaciones y nanoformulaciones de liberación controlada de pesticidas es una de las alternativas para disminuir el impacto ambiental que tienen estos agroquímicos. Algunos de estos beneficios son que reducen la movilidad y dispersión del ingrediente activo, entrega de una menor dosis o de la dosis requerida, disminución de los efecto en organismos no objetivo y seguridad laboral (Singh et al., 2020).

2.3.1 Halloysita

La halloysita (Hal) es una arcilla cuya fórmula química es $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$. Físicamente es de color blanco, y en ocasiones puede presentarse de color ligeramente rojo. Es un material nanotubular, con una estructura bilaminar del tipo 1:1, cuyas láminas están formadas por una capa tetraédrica, compuesta de Si y O que le brindan una carga superficial negativa, y una capa octaédrica cargada positivamente, compuesta de Al, OH y O (Fig. 2.3). Dependiendo de sus orígenes, varía el tamaño de su longitud y diámetro (Liu et al., 2014; Lvov et al., 2008).

Entre las arcillas, la halloysita puede considerarse como uno de los materiales con mayor potencial para los sistemas de liberación controlada. A diferencia de la mayoría de los materiales en forma tubular utilizados como nano o microacarreadores, es una arcilla que se puede extraer fácilmente de los depósitos minerales; además, gracias a sus propiedades como la dualidad de carga, capacidad de adsorción y comportamiento coloidal, se han estudiado los nanotubos de Hal como acarreadores de plaguicidas y remediación ambiental (Gianni et al., 2022; Lvov et al., 2008).

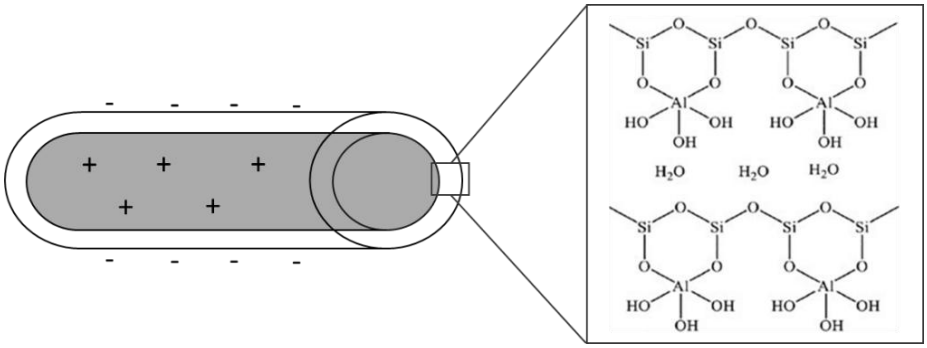


Fig. 2.3. Estructura de la halloysita.

Las principales características físicas de la halloysita son las siguientes (Liu et al., 2014; Yang et al., 2019):

- Longitud: 0.2 – 2 μm.
- Diámetro exterior: 40 – 70 nm.
- Diámetro interior: 10 – 40 nm.
- Tamaño de partícula promedio en solución acuosa: 143 nm.
- Área superficial específica: 22.1 – 81.6 m^2/g.
- Densidad: 2.14 – 2.59 g/cm^3.
- Capacidad de intercambio catiónico: 25.5 mg/100g.

2.3.2 Alginato

El alginato es un biopolímero aniónico, formado de unidades o bloques de ácido L-gulurónico (G) y de ácido D-manurónico (M) unidos entre sí por enlaces 1,4-glucosídicos. Las propiedades físicas del alginato dependen principalmente del peso molecular y la composición, ya que cada unidad aporta diferentes propiedades al producto final, el bloque G aporta dureza y fragilidad, mientras que el bloque M aporta suavidad y elasticidad (Yerramathi, 2023).

Sus principales aplicaciones son como espesante en cremas, detergentes, tintas de impresión textil, gelificante y en odontología como parte de la masa para impresiones de dientes. Recientemente, diversos estudios han empleado al alginato como componente de cápsulas poliméricas en sistemas de liberación controlada (Chiew et al., 2014; Zeng et al.,2021). La estructura química del alginato de sodio se muestra en la Fig 2.4.

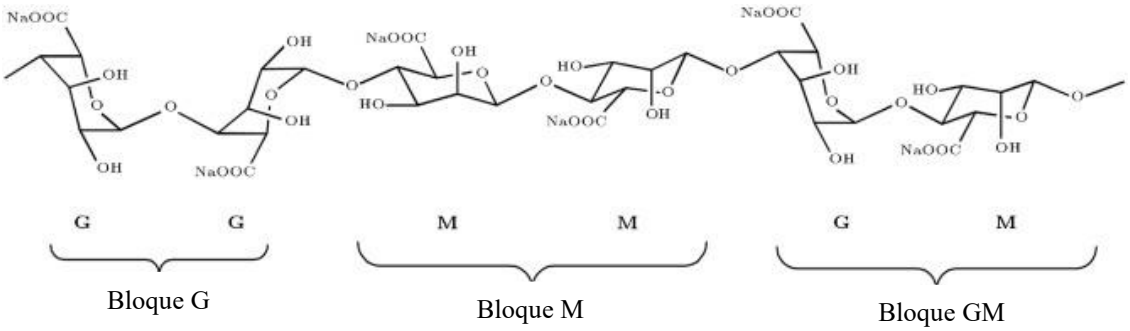


Fig. 2.4. Estructura química del alginato de sodio.

2.3.3 Bionanocompuestos

Los materiales compuestos están conformados por dos o más materiales de distinta naturaleza. Cuando nos referimos a los bionanocompuestos, al menos uno de los componentes es de origen biológico y otro en escala nanométrica. Los bionanocompuestos basados en arcillas y alginato han sido estudiados principalmente en la portación y liberación de fármacos y, más recientemente, en productos agrícolas como plaguicidas y fertilizantes. La sinergia de sus propiedades resultantes hace de estos materiales una alternativa potencial para las formulaciones de ingredientes activos (Chiew et al. 2014).

2.4 Mecanismos de Liberación

Los diferentes tipos de mecanismos de transporte y liberación controlada están relacionados con la morfología de los materiales de soporte o acarreadores. Diferentes morfologías a escala nanométrica han sido de interés en el estudio de sistemas de liberación controlada (Siepmann y Siepmann, 2008). Las estructuras de soporte para la liberación controlada de plaguicidas pueden clasificarse como losas, cilindros o esferas. Entre los soportes en forma de losa, se encuentran las películas y las estructuras laminares; los cilíndricos incluyen nanotubos y nanofibras; y las formas esféricas comprenden partículas inorgánicas micro y mesoporosas y cápsulas poliméricas (Mattos et al., 2017).

Los mecanismos de liberación pueden controlarse por difusión o desestabilización de la matriz, dependiendo de las propiedades de los componentes, la distribución del ingrediente activo, carga y solubilidad, principalmente (Kaunisto, et al., 2013). Se deben considerar los

sistemas con actividad constante y variable del biocida presente en los diferentes modelos de liberación, por ejemplo, entre la liberación de una sustancia dada de los sistemas de encapsulamiento y los sistemas en matriz. En el primero, el ingrediente activo y el material de encapsulamiento (que controla la velocidad de liberación) están físicamente separados, lo que conduce a un efecto de retraso en el perfil de liberación, debido a la difusión de la sustancia a través de la cubierta y a medida que el polímero se va descomponiendo. Por otro lado, en los sistemas matriciales, el ingrediente activo y el material de control de liberación se distribuyen de manera homogénea siendo suministrado en mayor medida desde el inicio debido a que ambos están fácilmente disponibles en las capas externas del sistema, y a medida que pasa el tiempo, tanto el área superficial como el suministro disminuyen (Kim y Pack, 2006; Mattos et al., 2017).

2.5 Antecedentes

Estudios de adsorción han demostrado la capacidad de arcillas modificadas mediante surfactantes para retener moléculas no polares como el DRN y TBZ sobre su superficie mediante interacciones físicas (Bouras et al., 2007) Así, estos materiales pueden ser utilizados como acarreadores de ingredientes activos.

Previamente (Oyarvide-Carmona, 2021) sintetizamos una nanoformulación de TBZ a partir de halloysita natural modificada mediante cinco surfactantes. En este estudio se corroboramos que la modificación superficial de la arcilla propicia un aumento en la capacidad de adsorción de TBZ, siendo posteriormente encapsulados en una matriz polimérica esférica de alginato. También, se ha empleado como ingrediente activo en nanopartículas y nanofibras. Ding et al. (2011) sintetizaron nanopartículas de quitosano con metacrilato de metilo, conteniendo un 28 % en peso de TBZ, con las que se trataron bloques de madera de pino, protegiendo efectivamente a la madera de la descomposición biológica cuando se probaron contra *Gloeophyllum trabeum*, hongo causante de la podredumbre marrón.

Por su parte, el DRN se ha incorporado en un sistema mornmorillonita- fosfatidilcolina con un contenido de hasta un 28 % en peso. También se observó una disminución de la lixiviación del ingrediente activo debido a la baja desorción sobre sistemas acuosos (Undabeytia, 2012).

Los materiales arcillosos y poliméricos, como la halloysita y el alginato, se han utilizado de manera individual y en combinación para diferentes aplicaciones como la remoción de contaminantes orgánicos, portación y liberación de albúmina de suero bovino y vehículo de ácido salicílico (Cavallaro et al., 2013; Makaremi et al., 2017, Tu et al., 2013).

Trigo et al. (2009) generaron organoarcillas basadas en montmorillonita para la adsorción de diurón con el objetivo de reducir el impacto ambiental que genera este herbicida en los árboles de olivos. Se utilizaron HDTMA y espermina para generar las organoarcillas. El diurón interactuó con enlaces de hidrógeno entre C=O del diurón y los grupos -NH3+ y -NH2-+ de la espermina y con interacciones hidrifóbicas entre el herbicida y las cadenas alquílicas del HDTMA y espermina. (Trigo et al., 2009; Celis et al., 2007). En este estudio se lograron porcentajes de carga entre el 0.92 y el 3.23 % de diurón sobre las diferentes organohalloysitas.

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

Durante los últimos años, el aumento en la población mundial ha traído consigo una mayor demanda de alimentos, especialmente agrícolas. No obstante, cerca del 37 % de los cultivos se pierden debido a las plagas (Dhananjayan et al., 2020). Una de las estrategias para mejorar la eficiencia de producción, es la aplicación de plaguicidas y fertilizantes; sin estos productos, el porcentaje de merma sería aún mayor. De acuerdo con el tipo de formulación, se involucra la adición de compuestos químicos que en ocasiones son altamente tóxicos, bioacumulables, y fácilmente dispersables a través de diferentes medios. Estos residuos pueden llegar hasta los humanos y demás seres vivos causando afectaciones de salud, principalmente al personal que está directamente relacionado con los procesos de producción, distribución y aplicación. Se estima que alrededor de 200 a 300 mil personas mueren diariamente a nivel mundial a causa de los plaguicidas (Dhananjayan et al., 2020).

Además, tan solo cerca del 0.1 % de los plaguicidas utilizados llegan al objetivo, es decir, el resto se desperdicia dispersándose a través del medio ambiente. Otro aspecto importante que atender es la falta de conocimiento por parte de los agricultores de las consecuencias ambientales que tiene el uso desmedido de estas sustancias. Así mismo, la falta de opciones, principalmente en países subdesarrollados, obligan al personal a seguir utilizando los productos convencionales cada vez en mayor cantidad (Dhananjayan et al., 2020).

Debido a esto, nuevas alternativas como las formulaciones para la liberación controlada de estos ingredientes activos se han investigado durante los últimos años. La principal ventaja de dichas formulaciones es la reducción de ingrediente activo requerido para la protección de la planta, lo que conlleva directamente a un menor impacto ambiental y a una mayor seguridad para el agricultor. Además, al ser aplicados con menor frecuencia, los costos y energía de aplicación disminuyen.

3.2 Hipótesis

La modificación superficial de halloysita mediante los surfactantes hexadecil trimetil amonio (HDTMA), Tween 80 (T80), Tween 85 (T85), Span 20 (S20) y Span 80 (S80) incrementará la capacidad de adsorción de TBZ y DRN, de modo que el material resultante actúe como un vehículo eficiente para estos ingredientes activos. Se plantea que la naturaleza del surfactante (iónico, no iónico, hidrofílico o lipofílico) influirá significativamente en el mecanismo y la cinética de liberación, permitiendo optimizar las condiciones de síntesis, así como también las condiciones de aplicación como el tiempo y la dosis. La incorporación de estos acarreadores en una matriz polimérica de alginato, junto con una adecuada dispersión del ingrediente activo, favorecerá una liberación constante y controlada tanto en condiciones *in vitro* como en invernadero. De este modo, las formulaciones finales podrán contener menores concentraciones de ingrediente activo que los productos comerciales, manteniendo o mejorando su eficacia y reduciendo la dispersión ambiental al entregar una menor dosis con una efectividad igual o mayor, así como una fácil manipulación y almacenamiento del producto obtenido.

3.3 Objetivos

El objetivo de esta Tesis fue desarrollar y aplicar una nanoformulación novedosa a partir de la arcilla halloysita, como acarreador de TBZ y DRN, encapsulada en una matriz polimérica de alginato, que sea funcional, efectiva y competitiva con las formulaciones comerciales actuales, generando un material seguro, verde y sostenible para el campo.

Los objetivos específicos que se plantearon para llevar a cabo este trabajo fueron alcanzados mediante el desarrollo teórico y experimental descrito en los capítulos 4, 5 y 6. Dichos objetivos fueron los siguientes:

1. Desarrollar una nanoformulación de TBZ basada en bionanocompuestos de Alg-Hal para evaluar su eficiencia en condiciones *in vitro* frente a *Fusarium* spp.
2. Desarrollar y determinar los componentes adecuados de una nanoformulación de DRN: tensoactivo, encapsulación en Alg y dosis aplicada; elucidando su efecto en los parámetros morfológicos de *Arabidopsis thaliana* como planta modelo.

3. Validar las cápsulas cargadas con DRN, evaluando su efectividad y persistencia en sustrato en malezas de tipo gramínea (*Lolium arundinaceum)* y de hoja ancha (*Taraxacum officinale)*, en condiciones invernadero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abhinayaa, R., Jeevitha, G., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., & Meena, P. (2019). Toxic influence of pristine and surfactant modified halloysite nanotubes on phytopathogenic bacteria. *Applied Clay Science, 174*, 57–68. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.03.022

Aguiar, K.L.N.P., Pereira, K.A.B., Mendes, M.S.L., Pedroni, L.G., Oliveira, P.F., Mansur, C.R.E. (2020). Study of the modification of bentonite for the formation of nanocomposite hydrogels with potential applicability in conformance control. *J. Pet. Sci. Eng. 195*, 107600 https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2020.107600

Ahmad, A.R.D., Imam, S.S., Adnan, R., da Oh, W., Abdul Latip, A.F., Ahmad, A.A.D. (2023). Fenton degradation of ofloxacin antibiotic using calcium alginate beads impregnated with Fe3O4-montmorillonite composite. *Int. J. Biol. Macromol. 229*, 838–848. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.12.287

Akbari, A., Padervand, M., Jalilian, E., & Seidi, F. (2020). Sodium alginate-halloysite nanotube gel beads as potential delivery system for sunitinib malate anticancer compound. *Materials Letters, 274*, 128038. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.128038

Akbari, J., Saeedi, M., Enayatifard, R., Morteza-Semnani, K., Hassan Hashemi, S. M., Babaei, A., Rahimnia, S. M., Rostamkalaei, S. S., & Nokhodchi, A. (2020). Curcumin Niosomes (curcusomes) as an alternative to conventional vehicles: A potential for efficient dermal delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology, 60*. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102035

Albert, L. A., & Benítez, J. A. (2005). Impacto ambiental de los plaguicidas en los ecosistemas costeros. *Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias*, 157-176.

Altieri, G., Di Renzo, G. C., Genovese, F., Calandra, M., & Strano, M. C. (2013). A new method for the postharvest application of imazalil fungicide to citrus fruit. *Biosystems Engineering, 115*(4), 434–443. https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2013.04.008

Álvarez- Álvarez, J.A., Aguilar-Aguilar, A., Robledo-Cabrera, A., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E. (2023). Contribution of halloysite as nanotubular clay mineral on mechanism and adsorption rate of Cd(II) onto nanocomposites alginate halloysite. *Environ. Res. 216*, 114772. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114772

Amaral, L., Martins, M., Côrte-Real, M., Outeiro, T. F., Chaves, S. R., & Rego, A. (2025). The neurotoxicity of pesticides: Implications for Parkinson's disease. *Chemosphere, 377*, 144348. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2025.144348

Arisekar, U., Shakila, R. J., Jeyasekaran, G., Shalini, R., Kumar, P., Malani, A. H., & Rani, V. (2019). Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 11*, 100194. https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.11.003

Bao, Y., Zhou, Y., Tang, R., Yao, Y., Zuo, Z., & Yang, C. (2022). Parental diuron exposure causes lower hatchability and abnormal ovarian development in offspring of medaka (Oryzias melastigma). *Aquatic Toxicology*, *244*, 106106. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106106

Battaglino, B., Grinzato, A., & Pagliano, C. (2021). Binding properties of photosynthetic herbicides with the qb site of the d1 protein in plant photosystem ii: A combined functional and molecular docking study. *Plants, 10*(8). https://doi.org/10.3390/plants10081501

Bediako, E.G., Nyankson, E., Dodoo-Arhin, D., Agyei-Tuffour, B., Łukowiec, D., Tomiczek, B., Efavi, J.K. (2018). Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery. *Heliyon 4*(7), e00689. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00689

Bessaha, G., Bessaha, F., Mahrez, N., Boucif, F., Çoruh, A., & Khelifa, A. (2024). Enhancement of the comprehensive performance of tetracycline adsorption by halloysite nanotubes: Kinetics, mechanism, and reusability study. *Desalination and Water Treatment, 320*, 100695. https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100695

Borucka, M., Celinski, M. (2019). Thermal degradation and combustion behavior of antifungal pesticides: triadimenol and tebuconazole. *Chem. Eng. Trans. 77*, 139–144. https://doi.org/10.3303/CET1977024

Bouras, O., Bollinger, J. C., Baudu, M., & Khalaf, H. (2007). Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clay Science*, *37*(3-4), 240-250. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.01.009

Burrell, T., Fozard, S., Holroyd, G. H., French, A. P., Pound, M. P., Bigley, C. J., James Taylor, C., & Forde, B. G. (2017). The Microphenotron: A robotic miniaturized plant phenotyping platform with diverse applications in chemical biology. *Plant Methods, 13(1)*. https://doi.org/10.1186/s13007-017-0158-6

Carvalho, G., & Coimbra, P. (2023). Electrospun composite fibers of poly(lactic acid) and halloysite for the sustained co-delivery of drugs with opposite water affinities. *Applied Clay Science, 245*, 107155. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107155

Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G., Milioto, S., & Piazzese, D. (2013). Alginate gel beads filled with halloysite nanotubes. *Applied Clay Science, 72*, 132–137. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2012.12.001

Celis, R., Trigo, C., Facenda, G., Hermosín, M. D. C., & Cornejo, J. (2007). Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves. *Journal of agricultural and food chemistry*, *55*(16), 6650-6658. https://doi.org/10.1021/jf070709q

Central Nacional de Cooperativas (UNICOOP). (2015). Manual para el buen uso y manejo de plaguicidas. Proyecto UniSol. Disponible en: https://www.unicoop.com.py/admin/archivos/manual-para-el-buen-uso-de- plaguicidas.pd

Chaud, M., Souto, E.B., Zielinska, A., Severino, P., Batain, F., Oliveira-Junior, J., Alves, T. (2021). Nanopesticides in agriculture: benefits and challenge in agricultural productivity, toxicological risks to human health and environment. *Toxics 9*(6), 131 https://doi:10.3390%2Ftoxics9060131

Chen, L., Huang, J., Chen, J., Shi, Q., Chen, T., Qi, G., & Liu, M. (2022). Halloysite Nanotube-Based Pesticide Formulations with Enhanced Rain Erosion Resistance, Foliar Adhesion, and Insecticidal Effect. *ACS Applied Materials and Interfaces, 14*(36), 41605–41617. https://doi.org/10.1021/acsami.2c11234

Chiew, C. S. C., Poh, P. E., Pasbakhsh, P., Tey, B. T., Yeoh, H. K., & Chan, E. S. (2014). Physicochemical characterization of halloysite/alginate bionanocomposite hydrogel. *Applied Clay Science, 101*, 444–454. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2014.09.007

Choudhury, P. P. (2018). Transformation of Herbicides in the Environment. In *Herbicide Residue Research in India*, 415-442. Singapore: Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1038-6_15

Chu, Y., Xu, T., Gao, C.C., Liu, Xiaoya, Zhang, N., Feng, X., Liu, Xingxun, Shen, X., Tang, X. (2019). Evaluations of physicochemical and biological properties of pullulan-based films incorporated with cinnamon essential oil and Tween 80. *Int. J. Biol. Macromol. 122*, 388–394. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.10.194

Cox, C., & Zeiss, M. (2022). Health, Pesticide Adjuvants, and Inert Ingredients: California Case Study Illustrates Need for Data Access. In Environmental Health Perspectives (Vol. 130, Issue 8). Public Health Services, US Dept of Health and Human Services. https://doi.org/10.1289/EHP10634

Damalas, C. A., & Koutroubas, S. D. (2016). Farmers' exposure to pesticides: Toxicity types and ways of prevention. *Toxics, 4*, (1). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/toxics4010001

Damalas, C. A., & Koutroubas, S. D. (2018). Farmers' behaviour in pesticide use: A key concept for improving environmental safety. *Current Opinion in Environmental Science & Health, 4*, 27–30. https://doi.org/10.1016/J.COESH.2018.07.001

Dantigny, P., Nanguy, S.P.M., Judet-Correia, D., Bensoussan, M. (2011). A new model for germination of fungi. *Int. J. Food Microbiol. 146*, 176–181. https://doi.org/10.1016 /j.ijfoodmicro.2011.02.022

Dhananjayan, V., Jayakumar, S., Ravichandran, B. (2020). Conventional methods of pesticide application in agricultural field and fate of the pesticides in the environment and human health. In: Controlled Release of Pesticides for Sustainable Agriculture. *Springer International Publishing*, pp. 1–39. https://doi.org/10.1007/978-3-030-233969_1

Díaz-Blancas, V., Medina, D.I., Padilla-Ortega, E., Bortolini-Zavala, R., Olvera-Romero, M., Luna-B´arcenas, G. (2016). Nanoemulsion formulations of fungicide tebuconazole for agricultural applications. *Molecules, 21*. https://doi.org/10.3390/molecules 21101271

Dilbaghi, N., Kaur, H., Ahuja, M., Arora, P., & Kumar, S. (2014). Synthesis and evaluation of ciprofloxacin-loaded carboxymethyl tamarind kernel polysaccharide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, *9*(10), 1015-1025. http://doi:10.1080/17458080.2013.771244

Ding, X., Richter, D. L., Matuana, L. M., & Heiden, P. A. (2011). Efficient one-pot synthesis and loading of self-assembled amphiphilic chitosan nanoparticles for low-leaching wood preservation. *Carbohydrate Polymers*, *86*(1), 58-64. https://doi.org/10.1016/ j.carbpol.2011.04.002

Donati, I., Paoletti, S. (2009). Material Properties of Alginates. *Alginates: Biology and Applications*, pp. 1–53. https://doi.org/10.1007/978-3-540-92679-5_1

Dong, C., Yu, S., Deng, S., Xia, Z., Rigoberto, F. C., Sultan, M., Xu, X., Jin, B., Guan, Q., Sun, Z., & Xia, Y. (2025). Pesticide exposure induces risks of gestational anemia by maternal gut microbiota: A prospective cohort study. *Journal of Hazardous Materials*, 138465. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2025.138465

Dube, S., Rawtani, D., Khatri, N., & Parikh, G. (2022). A deep delve into the chemistry and biocompatibility of halloysite nanotubes: A new perspective on an idiosyncratic nanocarrier for delivering drugs and biologics. *Advances in Colloid and Interface Science, 309*, 102776. https://doi.org/10.1016/J.CIS.2022.102776

Eddleston, M. (2024). Poisoning by pesticides. *Medicine, 52*(6), 390–393. https://doi.org/10.1016/J.MPMED.2024.03.011

Fahimizadeh, M., Wong, L. W., Baifa, Z., Sadjadi, S., Auckloo, S. A. B., Palaniandy, K., Pasbakhsh, P., Tan, J. B. L., Singh, R. K. R., & Yuan, P. (2024). Halloysite clay nanotubes: Innovative applications by smart systems. *Applied Clay Science, 251*, 107319. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2024.107319

Fenibo, E. O., Ijoma, G. N., Nurmahomed, W., & Matambo, T. (2022). The potential and green chemistry attributes of biopesticides for sustainable agriculture. *Sustainability*, *14*(21), 14417. https://doi.org/10.3390/su142114417

Food and Agriculture Organization of the United Nations (2014). Pesticides Residues in Food. Disponible en https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation10/2010_Evaluation.pdf

Food and Agriculture Organization of the United Nations, OMS (2010). Pesticides residues in food. Recuperado de: http://www.fao.org/3/i1949e/i1949e00.htm

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2020). World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2020. https://doi.org/10.4060/cb1329en

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2025). Pesticides use and trade 1990–2023: FAOSTAT Analytical Brief. FAO. Disponible en https://www.fao.org/statistics/highlights-archive/highlights-detail/pesticides-use-and-trade-1990-2023/en

Funami, T., Fang, Y., Noda, S., Ishihara, S., Nakauma, M., Draget, K.I., Nishinari, K., Phillips, G.O., 2009. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca2+ binding. *Food Hydrocoll. 23*, 1746–1755. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.02.014

Gao, S., Jiang, J. Y., Liu, Y. Y., Fu, Y., Zhao, L. X., Li, C. Y., & Ye, F. (2019). Enhanced solubility, stability, and herbicidal activity of the herbicide diuron by complex formation with β-cyclodextrin. *Polymers, 11*(9). https://doi.org/10.3390/polym11091396

García Hernández, J., Leyva Morales, J. B., Martínez Rodríguez, I. E., Hernández Ochoa, M. I., Aldana Madrid, M. L., Rojas García., A. E., Betancourt Lozano., M., Pérez Herrera, N. E. & Perera Ríos, J. H. (2018). Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Rev. Int. Contam. Ambie. 34* (Especial sobre Contaminación y Toxicología por Plaguicidas (CTP). 29-60. doi: 10.20937/RICA.2018.34.esp01.03

Garg, S., Rumjit, N. P., & Roy, S. (2024). Smart agriculture and nanotechnology: Technology, challenges, and new perspective. *Advanced Agrochem, 3*(2), 115–125. https://doi.org/10.1016/J.AAC.2023.11.001

Giacomazzi, S., & Cochet, N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere, 56*(11), 1021-1032. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere .2004.04.061

Gianni, E., Moreno-Rodríguez, D., Jankovic, L., Scholtzová, E., & Pospíšil, M. (2022). How herbicides like atrazine and diuron interact with the spiral halloysite structure. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 10*(6), 108785. https://doi.org/10.1016/J.JECE .2022.108785

Grasso, G., Cocco, G., Zane, D., Frazzoli, C., & Dragone, R. (2022). Microalgae-Based Fluorimetric Bioassays for Studying Interferences on Photosynthesis Induced by Environmentally Relevant Concentrations of the Herbicide Diuron. *Biosensors, 12*(2). https://doi.org/10.3390/bios12020067

Gundogdu, S. O., Saglam, O., Isikber, A. A., Bozkurt, H., & Unal, H. (2024). Pesticide Nanoformulations Based on Sunlight-Activated Controlled Release of Abamectin. *ACS Omega, 9*(9), 10380–10390. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08015

Han, D., Meng, F., Li, J., Liu, H., Cao, J., Song, X., Chen, H., & Xu, W. (2024). Synthesis, properties and application of pesticides encapsulated hydrogels. *European Polymer Journal, 215*, 113196. https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2024.113196

Hashimi, M. H., Hashimi, R., & Ryan, Q. (2020). Toxic Effects of Pesticides on Humans, Plants, Animals, Pollinators and Beneficial Organisms. *Asian Plant Research Journal*, 37–47. https://doi.org/10.9734/aprj/2020/v5i430114

Hawkins, N. J., Bass, C., Dixon, A., & Neve, P. (2019). The evolutionary origins of pesticide resistance. *Biological Reviews, 94*(1), 135–155. https://doi.org/10.1111/brv.12440

Hayles, J., Johnson, L., Worthley, C., Losic, D., 2017. Nanopesticides: a review of current research and perspectives. *New Pesticides and Soil Sensors*, 193–225. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804299-1.00006-0.

He, F., Zhou, Q., Wang, L., Yu, G., Li, J., & Feng, Y. (2019). Fabrication of a sustained release delivery system for pesticides using interpenetrating polyacrylamide/alginate/ montmorillonite nanocomposite hydrogels. *Applied Clay Science, 183*, 105347. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105347

Hofmann, T., Lowry, G. V., Ghoshal, S., Tufenkji, N., Brambilla, D., Dutcher, J. R., Gilbertson, L. M., Giraldo, J. P., Kinsella, J. M., Landry, M. P., Lovell, W., Naccache, R., Paret, M., Pedersen, J. A., Unrine, J. M., White, J. C., & Wilkinson, K. J. (2020). Technology readiness and overcoming barriers to sustainably implement nanotechnology-enabled plant agriculture. *Nature Food, 1*(7), 416–425. https://doi.org/10.1038/s43016-020-0110-1

Hosseinzadeh, B., & Ahmadi, M. (2023). Degradable hydrogels: Design mechanisms and versatile applications. *Materials Today Sustainability, 23*, 100468. https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2023.100468

Hu, D., Ogawa, K., Kajiyama, M., & Enomae, T. (2020). Characterization of self-assembled silver nanoparticle ink based on nanoemulsion method. *Royal Society Open Science*, *7*(5), 200296. https:// doi.org/10.1098/rsos.200296

Huang, J., Chen, L., Huang, M., & Liu, M. (2023). Urea intercalated halloysite/sodium alginate composite hydrogels for slow-release fertilizers. *Applied Clay Science, 242*, 107041. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107041

Huang, J., Tang, Z.H., Zhang, X.H., Guo, B.C. (2016). Halloysite Polymer Nanocomposites. *Developments in Clay Science. Elsevier B.V, 7*, pp. 509–553. https://doi.org/10.1016/ B978-0-08-100293-3.00021-2

Huovinen, M., Loikkanen, J., Naarala, J., & Vähäkangas, K. (2015). Toxicity of diuron in human cancer cells. *Toxicology in Vitro, 29*(7), 1577–1586. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.06.013

Ishiguro, M., & Koopal, L. K. (2016). Surfactant adsorption to soil components and soils. *Advances in colloid and interface science*, *231*, 59-102. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.006

Jain, H. V., Dhiman, S., & Ansari, N. G. (2024). Recent trends in techniques, process and sustainability of slow-release formulation for pesticides. *Industrial Crops and Products*, *216*, 118764. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118764

Jiang, G., Ibrahim, M. S., Ibrahim, M. K., Zhao, C., Butt, M., Ameer, K., Ahmad, A., Mumtaz, A., Anjum Murtaza, M., Ahmed Khalil, A., Asad, M. J., & Khan, M. A. (2021). Profiling and characterization of oat cultivars (Avena sativa L.) with respect to bioactive compounds, pesticide residues and mycotoxin. *International Journal of Food Properties, 24*(1), 1187–1201. https://doi.org/10.1080/10942912.2021.1954658

Jin, Y., Chen, S., Fan, X., Song, H., Li, X., Xu, J., & Qian, H. (2017). Diuron treatment reveals the different roles of two cyclic electron transfer pathways in photosystem II in Arabidopsis thaliana. *Pesticide Biochemistry and Physiology, 137*, 15–20. https://doi.org/10.1016/J.PESTBP.2016.09.002

Kadir, M. L., Dageri, A., & Aslan, T. N. (2025). Nanopesticides for managing primary and secondary stored product pests: Current status and future directions. *Heliyon, 11*(4), e42341. https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2025.E42341

Kamarudin, N. A., Zulkifli, S. Z., Azmai, M. N. A., Abdul Aziz, F. Z., & Ismail, A. (2020). Herbicide Diuron as Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) through Histopathalogical Analysis in Gonads of Javanese Medaka (Oryzias javanicus, Bleeker 1854). *Animals, 10*(3), 525. https://doi.org/10.3390/ani10030525

Kaunisto, E., Tajarobi, F., Abrahmsen-Alami, S., Larsson, A., Nilsson, B., & Axelsson, A. (2013). Mechanistic modelling of drug release from a polymer matrix using magnetic resonance microimaging. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *48*(4-5), 698-708. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2012.12.030

Kaur, G., Gupta, S., Prakash, V., Rodriguez, R. D., Sheremet, E., Mehta, S. K., & Sharma, S. (2024). A comprehensive review of varied applications of modified halloysite nanocomposites. *Nano-Structures & Nano-Objects, 39*, 101230. https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2024.101230

Kaveeshwar, A.R., Ponnusamy, S.K., Revellame, E.D., Gang, D.D., Zappi, M.E., Subramaniam, R. (2018). Pecan shell based activated carbon for removal of iron (II) from fracking wastewater: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Process. Saf. Environ. Prot. 114*, 107–122. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.007.

Kgabi, D. P., & Ambushe, A. A. (2024). Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions using natural and HDTMA-modified bentonite and kaolin clays. *Heliyon, 10*(18), e38136. https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2024.E38136

Khan, F., Atif, M., Haseen, M., Kamal, S., Khan, M. S., Shahid, S., & Nami, S. A. A. (2022). Synthesis, classification and properties of hydrogels: Their applications in drug delivery and agriculture. *Journal of Materials Chemistry B 10*(2), 170–203. https://doi.org/10.1039/d1tb01345a

Kim, K. K., & Pack, D. W. (2006). Microspheres for drug delivery. *BioMEMS and Biomedical Nanotechnolog I,* pp. 19-50. https://doi.org/10.1007/978-0-387-25842-3_2

Korsmeyer, R.W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N.A. (1983). Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *Int. J. Pharm. 15*, 25–35. https://doi.org/10.1016/0378-5173(83)90064-9

Kumar, S., Chauhan, N., Gopal, M., Kumar, R., & Dilbaghi, N. (2015). Development and evaluation of alginate–chitosan nanocapsules for controlled release of acetamiprid. *International journal of biological macromolecules*, *81*, 631-637. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.062

Kwok, W., Hayes, R.E., Nasr-El-Din, H.A. (1995). Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. *Chem. Eng. Sci. 50*, 769–783. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00450-6

Lazzara, G., Cavallaro, G., Panchal, A., Fakhrullin, R., Stavitskaya, A., Vinokurov, V., & Lvov, Y. (2018). An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *35*, 42-50. https://doi.org/10.1016/j.cocis. 2018.01.002

Lisuzzo, L., Cavallaro, G., Milioto, S., Lazzara, G. (2022). Halloysite nanotubes as nanoreactors for heterogeneous micellar catalysis. *Journal of Colloid and Interface Science 608,* 424–434. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.146

Liu, M., Cao, X., Liu, H., Yang, X., & Zhou, C. (2019). Halloysite-Based Polymer Nanocomposites. Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green *Functional Materials*, 589–626. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00012-0

Liu, M., Jia, Z., Jia, D., & Zhou, C. (2014). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in polymer science*, *39*(8), 1498-1525. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci. 2014.04.004

Lowry, G. V., Avellan, A., & Gilbertson, L. M. (2019). Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution. *Nature Nanotechnology, 14*(6), 517–522. https://doi.org/10.1038/s41565-019-0461-7

Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., M¨ohwald, H., Price, R.R. (2008). Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano, 2*, 814–820. https://doi.org/10.1021/nn800259q

Majumder, R. (2024). Acute toxicity of chlorpyrifos to some non-target freshwater organisms: which one is more toxic—technical grade or commercial formulation?. *Ecotoxicology*, *33*(10), 1171-1179. https://doi.org/10.1007/s10646-024-02806-3

Majumder, R. (2025). Effects of pesticides on fish: An overview of evolution of bioassays and cutting edge technologies. *Ecological Frontiers, 45*(2), 286–294. https://doi.org/10.1016/J.ECOFRO.2024.11.011

Makaremi, M., Pasbakhsh, P., Cavallaro, G., Lazzara, G., Aw, Y. K., Lee, S. M., & Milioto, S. (2017). Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications. *ACS applied materials & interfaces*, *9*(20), 17476-17488. https://doi.org/10.1021/acsami.7b04297

Marcinkevicius, K., Salvatore, A., Murua, G., Arena, M., & Vera, N. (2019). Phytochemical investigation and biological activities of Fusarium SP. An entomogenous fungus. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *18*, 101084. https://doi.org/10.1016/J.BCAB. 2019.101084

Martinez-Costa, J. I., & Leyva-Ramos, R. (2017). Effect of surfactant loading and type upon the sorption capacity of organobentonite towards pyrogallol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *520*, 676-685. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2017.02.033

Mattos, B. D., Tardy, B. L., Magalhães, W. L. E., & Rojas, O. J. (2017). Controlled release for crop and wood protection: Recent progress toward sustainable and safe nanostructured biocidal systems. *Journal of Controlled Release, 262*, 139–150. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.07.025

Mena-Espino, X., Couoh-Uicab, Y. (2015). Efectos de los plaguicidas utilizados para el control de la Sigatoka negra en plantaciones bananeras en México, así como su efecto en el ambiente y la salud pública. *Tecnociencia Chihuahua 9*, 91–98.

Nardelli, V., D'amico, V., Ingegno, M., Rovere, I. Della, Iammarino, M., Casamassima, F., Calitri, A., Nardiello, D., Li, D., & Quinto, M. (2021). Pesticides contamination of cereals and legumes: Monitoring of samples marketed in italy as a contribution to risk assessment. *Applied Sciences (Switzerland), 11*(16), 7823. https://doi.org/10.3390/app11167283

Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., & Guerrero-Coronado, R. M. (2011). Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, *364*(1), 195-204. https:// doi.org/ 10.1016/J.JCIS.2011.08.032

Osten, R., Gold-Bouchot, G., Agraz-Hernández, C., & de México Contaminación, G. (2005). Química y Ecotoxicología de los Fungicidas. *Golf*

Oyarvide-Carmona, E. A., Flores-Cano, J. V., Ocampo-Pérez, R., Palestino, G., Guerrero-González, M. L., Sánchez-García, J. L., Delgado-Sánchez, P., & Padilla-Ortega, E. (2023). Green and sustainable nanoformulation of tebuconazole based on capsules of bionanocomposites halloysite/alginate. *Applied Clay Science, 242*, 107027. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107027

Oyarvide-Carmona, E.A. (2021). Nanoformulación de plaguicidas basados en tebuconazol empleando cápsulas de materiales biohíbridos de halloysita-alginato. [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí]. https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/8257

Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., & Flores-Cano, J. V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, *225*, 535-546. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011

Paul, A., Augustine, R., Hasan, A., Zahid, A. A., Thomas, S., Agatemor, C., & Ghosal, K. (2022). Halloysite nanotube and chitosan polymer composites: Physicochemical and drug delivery properties. *Journal of Drug Delivery Science and Technology, 72*, 103380. https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2022.103380

Pereira, T. S. B., Boscolo, C. N. P., Silva, D. G. H. da, Batlouni, S. R., Schlenk, D., & Almeida, E. A. de. (2015). Anti-androgenic activities of diuron and its metabolites in male Nile tilapia (Oreochromis niloticus). *Aquatic Toxicology, 164*, 10. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.04.013

Pérez-Rodríguez, L. R., Pérez-Moreno, L., Guzmán-Mendoza, R., Sanzón-Gómez, D., & Belmonte-Vargas, J. R. (2019). In vitro sensitivity of phytopatological fungi causing diseases in strawberry agents to biological control and fungicides, in the state of Guanajuato, Mexico. *Acta universitaria*, *29*. https://doi.org/10.15174/au.2019.2339

Prinz Setter, O., Dahan, L., Abu Hamad, H., & Segal, E. (2022). Acid-etched Halloysite nanotubes as superior carriers for ciprofloxacin. *Applied Clay Science, 228*, 106629. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106629

Qin, Y., An, T., Cheng, H., Su, W., Meng, G., Wu, J., Guo, X., & Liu, Z. (2022). Functionalized halloysite nanotubes as chlorpyrifos carriers with high adhesion and temperature response for controlling of beet armyworm. *Applied Clay Science, 222*, 106488. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2022.106488

Quintana-Mejia, M., Palacio-Herrera, F., Olivero-Verbel, J., & Caballero-Gallardo, K. (2025). Exposure to pesticides and cognitive function in school-age children of the Bolivar department (Colombia). *Toxicology Letters, 408*, 105–118. https://doi.org/10.1016/J.TOXLET.2025.04.007

Rabilloud, T. (2018). Optimization of the cydex blue assay: A one-step colorimetric protein assay using cyclodextrins and compatible with detergents and reducers. *PLoS One*, *13*(4), e0195755. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195755

Radulović, J., Lučić, M., Nešić, A., & Onjia, A. (2023). Multivariate assessment and risk ranking of pesticide residues in citrus fruits. *Foods*, *12*(13), 2454. https://doi.org/10.3390/foods12132454

Ramírez, J.A. & Lascaña, M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch Prev Riesgos Labor 2001, 4*(2), 67-75.

Rezk, A. I., Unnithan, A. R., Park, C. H., & Kim, C. S. (2018). Rational design of bone extracellular matrix mimicking tri-layered composite nanofibers for bone tissue regeneration. *Chemical Engineering Journal*, *350*, 812-823. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.185

Rizwan, M., Gilani, S. R., Durani, A. I., & Naseem, S. (2021). Materials diversity of hydrogel: Synthesis, polymerization process and soil conditioning properties in agricultural field. *Journal of advanced research*, *33*, 15-40. https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.03.007

Rodrigues, M. de B., da Silva, C. A. M., Chong-Silva, D. C., & Chong-Neto, H. J. (2025). Pesticides and human health. *Jornal de Pediatria, 101*, S70–S76. https://doi.org/10.1016/J.JPED.2024.11.008

Roy Choudhury, S., Mandal, A., Chakravorty, D., Gopal, M., & Goswami, A. (2013). Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid. *Journal of nanoparticle research*, *15*(4), 1491. https://doi.org/10.1007/s11051-013-1491-y

Saklan, M., Yildirim, A., Ozyilmaz, E., & Yilmaz, M. (2024). Encapsulation of diuron with Zn-based magnetic metal-organic framework and reduction of its mobility in soil. *Journal of Molecular Liquids, 413*, 125949. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ. 2024.125949

Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., & Khelifa, A. (2020). Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, *396*, 125226. https://doi.org/10.1016/J. CEJ.2020.125226

Sánchez-Martín, M. J., Dorado, M. C., Del Hoyo, C., & Rodríguez-Cruz, M. S. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials*, *150*(1), 115-123. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2007.04.093

Saucedo-Zuñiga, J. N., Sánchez-Valdes, S., Ramírez-Vargas, E., Guillen, L., Ramos-deValle, L. F., Graciano-Verdugo, A., ... & Zuluaga-Parra, J. D. (2021). Controlled release of essential oils using laminar nanoclay and porous halloysite/essential oil composites in a multilayer film reservoir. *Microporous and Mesoporous Materials*, *316*, 110882. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO. 2021.110882

Shah, Z. U., & Parveen, S. (2021). Pesticide residues in Rita rita and Cyprinus carpio from river Ganga, India, and assessment of human health risk. *Toxicology Reports, 8*, 1638–1644. https://doi.org/10.1016/J.TOXREP.2021.08.013

Shan, Y., Cao, L., Xu, C., Zhao, P., Cao, C., Li, F., ... & Huang, Q. (2019). Sulfonate-functionalized mesoporous silica nanoparticles as carriers for controlled herbicide diquat dibromide release through electrostatic interaction. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*(6), 1330. https://doi.org/ 10.3390/ijms20061330

Shangguan, W., Chen, H., Zhao, P., Cao, C., Yu, M., Huang, Q., & Cao, L. (2024). Scenario-oriented nanopesticides: shaping nanopesticides for future agriculture. *Advanced Agrochem*, *3*(4), 265-278. https://doi.org/10.1016/j.aac.2024.07.002

Sharma, S., Prinz Setter, O., Abu Hamad, H., & Segal, E. (2024). Multifunctional halloysite nanotube-polydopamine agro-carriers for controlling bacterial soft rot disease. *Environmental Science: Nano, 11(*3), 1114–1128. https://doi.org/10.1039/d3en00934c

Shen, M., Liu, S., Jiang, C., Zhang, T., & Chen, W. (2023). Recent advances in stimuli-response mechanisms of nano-enabled controlled-release fertilizers and pesticides. *Eco-Environment and Health 2 (3)*, 161–175. https://doi.org/10.1016/j.eehl.2023.07.005

Shen, Y., Wang, H., Liu, Z., Li, W., Liu, Y., Li, J., Wei, H., & Han, H. (2021). Fabrication of a water-retaining, slow-release fertilizer based on nanocomposite double-network hydrogels via ion-crosslinking and free radical polymerization. Jo*urnal of Industrial and Engineering Chemistry, 93*(1), 375–382. https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2020.10.014)

Siepmann, J., & Siepmann, F. (2008). Mathematical modeling of drug delivery. *International journal of pharmaceutics*, *364*(2), 328-343. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.09.004

Singh, A., Dhiman, N., Kar, A. K., Singh, D., Purohit, M. P., Ghosh, D., & Patnaik, S. (2020). Advances in controlled release pesticide formulations: Prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. *Journal of hazardous materials*, *385*, 121525. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121525

Sousa, B. T., Pereira, S., do Espírito, A., Fraceto, L. F., de Oliveira, H. C., & Dalazen, G. (2020). Effectiveness of nanoatrazine in post-emergent control of the tolerant weed Digitaria insularis. http://doi.org. 10.24425/jppr.2020.133311

Stackelberg, P. E., Kauffman, L. J., Ayers, M. A., & Baehr, A. L. (2001). Frequently co-occurring pesticides and volatile organic compounds in public supply and monitoring wells, southern New Jersey, USA. *Environmental toxicology and chemistry*, *20*(4), 853-865. https://doi.org/10.1002/ etc.5620200422

Supare, K., & Mahanwar, P. (2022). Starch-Chitosan Hydrogels for the Controlled-Release of Herbicide in Agricultural Applications: A Study on the Effect of the Concentration of Raw Materials and Crosslinkers. *Journal of Polymers and the Environment, 30*(6), 2448–2461. https://doi.org/10.1007/s10924-022-02379-4

Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Banaš, D., Kubala-Kukuš, A., & Stabrawa, I. (2015). The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. *Journal of Molecular Structure, 1084*, 16–22. https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2014.12.008

Tan, D., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Dong, F., Liu, D., & He, H. (2015). A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole. *Applied Clay Science*, *114(1)*, 190-196. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.024

Tang, J., Ding, G., Niu, J., Zhang, W., Tang, G., Liang, Y., ... & Cao, Y. (2019). Preparation and characterization of tebuconazole metal-organic framework-based microcapsules with dual-microbicidal activity. *Chemical Engineering Journal*, *359*, 225-232. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.147

Teng, G., Chen, C., Jing, N., Chen, C., Duan, Y., Zhang, L., Wu, Z., & Zhang, J. (2023). Halloysite nanotubes-based composite material with acid/alkali dual pH response and foliar adhesion for smart delivery of hydrophobic pesticide. *Chemical Engineering Journal, 451*, 139052. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139052

Teng, G., Chen, C., Ma, X., Mao, H., Yuan, X., Xu, H. & Zhang, J. (2024). Spherical Assembly of Halloysite Clay Nanotubes as a General Reservoir of Hydrophobic Pesticides for pH-Responsive Management of Pests and Weeds. *Small*, *20*(40), 2402921.https://doi.org/10.1002/smll.202402921

Thomas, M. C., Flores, F., Kaserzon, S., Reeks, T. A., & Negri, A. P. (2020). Toxicity of the herbicides diuron, propazine, tebuthiuron, and haloxyfop to the diatom Chaetoceros muelleri. *Scientific Reports*, *10*(1), 19592.https://doi.org/10.1038/s41598-020-76363-0

Trigo, C., Celis, R., Facenda, G., & Cornejo, J. (2010). Formulaciones basadas en organoarcilla para reducir el impacto producido por el uso de herbicidas en suelos de olivar. *Revista de Ciências Agrárias*, *33*(1), 299-306. https://doi.org/10.19084/rca.15827

Trigo, C., Celis, R., Hermosín, M. C., & Cornejo, J. (2009). Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide diuron in olive groves. *Soil Science Society of America Journal*, *73*(5), 1652-1657. https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0349

Tu, J., Cao, Z., Jing, Y., Fan, C., Zhang, C., Liao, L., & Liu, L. (2013). Halloysite nanotube nanocomposite hydrogels with tunable mechanical properties and drug release behavior. *Composites science and technology*, *85*, 126-130. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.06.011

Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., & Phung, D. T. (2021). Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International journal of environmental research and public health*, *18*(3), 1112. https://doi.org/10.3390/ijerph18031112

Undabeytia, T., Recio, E., Maqueda, C., Sánchez-Verdejo, T., & Balek, V. (2012). Slow diuron release formulations based on clay–phosphatidylcholine complexes. *Applied clay science, 55*, 53-61. https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.10.005

Vargas González, G., Álvarez Reyna, V.P., Guigón López, C., Cano Ríos & García Carrillo, M. (2019). Impacto ambiental por uso de plaguicidas en tres áreas de producción de melón en la Comarca Lagunera, México. *CienciaUAT. 13*(2): 113-127. http://doi.10.29059/cienciauat.v13i2.1141

Victoria, J., Tripathi, S., Prakash, V., Tiwari, K., Mahra, S., Sharma, A., Rana, S., Kandhol, N., Sahi, S., Tripathi, D. K., & Sharma, S. (2024). Encapsulated nanopesticides application in plant protection: Quo vadis? *Plant Physiology and Biochemistry, 206*, 108225. https://doi.org/10.1016/J.PLAPHY.2023.108225

Wang, C., He, Z., Liu, Y., Zhou, C., Jiao, J., Li, P., Sun, D., Lin, L., & Yang, Z. (2020). Chitosan-modified halloysite nanotubes as a controlled-release nanocarrier for nitrogen delivery. *Applied Clay Science, 198*, 105802. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2020.105802

Wang, D., Saleh, N. B., Byro, A., Zepp, R., Sahle-Demessie, E., Luxton, T. P., Ho, K. T., Burgess, R. M., Flury, M., White, J. C., & Su, C. (2022). Nano-enabled pesticides for sustainable agriculture and global food security. *Nature Nanotechnology, 17*(4), 347–360. https://doi.org/10.1038/s41565-022-01082-8

Whitehouse, P., & Rannard, S. (2010). The application of nanodispersions to agriculture. *Outlooks on Pest Management*, *21*(4), 190-192. https://doi.org/10.1564/21aug11

Yang, M., Liang, X., Ma, L., Huang, J., He, H., Zhu, J., 2019. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: a link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chemical Geology 525*, 210–217. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024

Yerramathi, B. B., Muniraj, B. A., Kola, M., Konidala, K. K., Arthala, P. K., & Sharma, T. S. K. (2023). Alginate biopolymeric structures: Versatile carriers for bioactive compounds in functional foods and nutraceutical formulations: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *253*, 127067. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127067

Zbair, M., Bottlinger, M., Ainassaari, K., Ojala, S., Stein, O., Keiski, R. L., Bensitel, M., & Brahmi, R. (2020). Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron. *Waste and Biomass Valorization, 11*(4), 1565–1584. https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0

Zeng, X., Zhong, B., Jia, Z., Zhang, Q., Chen, Y., & Jia, D. (2019). Halloysite nanotubes as nanocarriers for plant herbicide and its controlled release in biodegradable polymers composite film. *Applied Clay Science, 171*, 20–28. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.01.021

Zhang, R., Zhou, Z., & Zhu, W. (2020). Evaluating the effects of the tebuconazole on the earthworm, Eisenia fetida by H-1 NMR-Based untargeted metabolomics and mRNA assay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *194*, 110370.https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110370

Zhong, B., Wang, S., Dong, H., Luo, Y., Jia, Z., Zhou, X., Chen, M., Xie, D., & Jia, D. (2017). Halloysite Tubes as Nanocontainers for Herbicide and Its Controlled Release in Biodegradable Poly(vinyl alcohol)/Starch Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 65*(48), 10445–10451. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04220

Zhu, W. W., Sun, L., Hu, H., Feng, J. G., & Cheng, Z. L. (2024). Mace-shaped NH2-Uio-66-modified HNTs as sustained release nanocarrier of loading pyraclostrobin against the grey mould. *Applied Surface Science*, *648*, 159043. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159043

REPORTE DE SIMILITUD

Tesis_Rep_EAOC.pdf

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Detalles del documento

Identificador de la entrega
trn:oid:::3117:554834077

Fecha de entrega
9 feb 2026, 10:57 a.m. GMT-6

Fecha de descarga
27 oct 2026, 8:51 p.m. GMT-6

Nombre del archivo
Tesis_Rep_EAOC.pdf

Tamaño del archivo
5.1 MB

93 páginas

25.460 palabras

123.912 caracteres

30% Similitud general

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

Fuentes principales

26% Fuentes de Internet
8% Publicaciones
0% Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.° de alertas de integridad para revisión

Caracteres reemplazados
33 caracteres sospechosos en N.° de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Texto oculto
2 caracteres sospechosos en N.° de página
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

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.

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1. Estructura química del tebuconazol. 5

Fig. 2.2. Estructura química del diurón. 6

Fig. 2.3. Estructura de la halloysita. 10

Fig. 2.4. Estructura química del alginato de sodio. 11

Fig. 4.1. Isotermas de adsorción de surfactantes sobre Hal, T=30 °C. 28

Fig. 4.2. Espectro FTIR de A) Hal y surfactantes y B) OHal obtenidas mediante la modificación de Hal con los surfactantes utilizados (OHal/30HTMA, OHal/15T80, OHal/10T85, OHal/20S20 y OHal/20S80). 29

Fig. 4.3. Distribución de la carga superficial de Hal, OHal/30HDTMA, OHal/15T80, and OHal/20S20. 30

Fig. 4.4. Esquema de interacción entre Hal y A) HDTMA, B) T80, C) T85, D) S20 Y E) S80. 31

Fig. 4.5. Isotermas de adsorción de TBZ sobre Hal y OHal a 25 °C. Concentraciones máximas: A, B) 0.1mmol/L y C) 0.65 mmol/L. 34

Fig. 4.6. Curvas de velocidad de adsorción de TBZ sobre a) Hal/HDTMA, b) OHal/T80, c) OHal/T85, d) OHal/S20, and e) OHal/S80. T=25 °C. 37

Fig. 4.7. Espectro FTIR de a) TBZ, b) OHal/30HDTMA, c) OHal/15T80, d) OHal/10T85, e) OHal/20S20 y f) OHal/20S80, cargados de TBZ. 38

Fig.4.8. Esquema de interacción entre TBZ y a) OHal/HDTMA, b) OHal/T80, c) OHal/T85, d) OHal/S20 y e) OHal/S80. 39

Fig. 4.9. Espectro FTIR de a) Alg, b) Alg-Hal, c) Alg-OHal/30HDTMA, d) Alg-OHal/15T80, e) Alg-OHal/10T85, f) Alg-OHal/20S20 and g) Alg-OHal/20S20. 40

Fig. 4.10. a) Imágenes de compositos hidratados y secos, y micrografías b) SEM y c) TEM. 41

Fig. 4.11. Velocidad relativa de pérdida de peso. a) Alg-Hal, b) Alg-OHal/30HDTMA, c) Alg-OHal/15T80, d) Alg-OHal/10T85, e) Alg-OHal/20S20 y f) Alg-OHal/20S20. 42

Fig. 4.12. Análisis TGA de las nanoformulaciones desarrolladas. 43

Fig. 4.13. Análisis elemental por EDS de a) Alg-OHal/30HDTMA, b) Alg-OHal/15T80, c) Alg-OHal/10T85, d) Alg-OHal/20S20, y e) Alg-OHal/20S80. 44

Fig. 4.14. Cinéticas de liberación de TBZ contenido en las nanoformulaciones en solución acuosa. a) Alg-OHal/30HDTMA y OHal/30HDTMA, b) Alg-OHal/15T80 y OHal/15T80, c) Alg-OHal/10T5 y OHal/10T85, d) Alg-OHal/20S20 y OHal/20S20, y e) Alg-OHal/20S80 y OHal/20S80. T=25 °C, pH=5.8, 0.1 N. 48

Fig. 4.15. Crecimiento micelial de *Fusarium* spp. en contacto directo con las nanoformulaciones en PDA. T=25 °C. 50

Fig. 4.16. Cinética de crecimiento de esporas de *Fusarium* spp. en contacto con nanoformulaciones y formulación comercial en caldo de papa-dextrosa. T=25°C. 52

Fig. 5.1. Isotermas de adsorción de DRN sobre A) Hal, B) Hal/HDTMA, C) Hal/T80 y D) Hal/S20. T=25 °C; pH=7. 61

Fig. 5.2. Cinéticas de adsorción de DRN sobre Hal, Hal/HDTMA, Hal/T80 y Hal/S20. T= 25 °C; pH=7. 62

Fig. 5.3. Potencial zeta de A) Hal y Hal modificada en función del pH, y B) Hal y Hal modificada cargadas con DRN, a pH=7, en función de la cantidad de DRN adsorbido. 63

Fig. 5.4. Espectro FTIR de Hal y Hal modificada A) sin DRN y B) cargadas con DRN. 65

Fig. 5.5. Cinéticas de liberación de A) Hal-DRN, B) Hal/HDTMA-DRN, C) Hal/T80-DRN y D) Hal/S20-DRN, con y sin Alg. 67

Fig. 5.6. Comparación entre plántulas de *A. thaliana* A) sanas y B) marchitas por efecto del DRN. 68

Fig. 5.7. Interacción de los factores en el experimento de supervivencia después de la germinación. A) Tiempo*Tratamiento, B) Tiempo*Dosis, C) Tiempo*Encapsulación, D) Dosis*Encapsulación, E) Tratamiento*Encapsulación, y F) Dosis *Tratamiento. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD. n=150, α=0.05. 69

Fig. 5.8. Fotografías reales y contrastadas A) aéreas de *A. thaliana* sanas en el día 7 de crecimiento, B) aéreas de *A. thaliana* sanas en el día 21, C) aéreas de *A. thaliana* afectadas en el día 21, D) laterales de *A. thaliana* sanas en en día 7, y E) laterales de *A. thaliana* sanas en el día 21. 70

Fig. 5.9. Comparación del efecto de cada tratamiento con y sin Alg en el crecimiento foliar de las plantas de *A. thaliana* crecidas en fitotiras, en aplicación pre-emergente. Dosis de DRN=1.5 Kg/ha. 71

Fig. 5.10. Interacción de los factores en la aplicación pre-emergente. A) Tiempo*Tratamiento, B) Tiempo*Dosis, C) Tiempo*Encapsulación,

D) Dosis*Encapsulación, E) Tratamiento*Encapsulación, y F) Dosis*Tratamiento. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=24, α=0.05. 72

Fig. 5.11. Comparación del efecto de cada tratamiento con y sin Alg en el crecimiento foliar de las plantas de *A. thaliana* crecidas en fitotiras, en aplicación post-emergemte. Dosis de DRN=0.5 Kg/ha. 74

Fig. 5.12. Efecto de cada tratamiento con y sin Alg en el crecimiento radicular en plantas de *A. thaliana* en fitotiras, en aplicación post-emergente. Dosis de DRN=0.5 Kg/ha. 74

Fig. 5.13. Interacción de los factores en aplicación post-emergente. A) Tiempo*Tratamiento, B) Tratamiento*Encapsulación, C) Tiempo*Encapsulación, D) Tiempo*Tratamiento. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=24, α=0.05. 75

Fig. 6.1. A) Control de crecimiento de festuca sin DRN y B) efecto del DRN comercial después de 14 días. 83

Fig. 6.2. Efecto de los factores principales en la supervivencia de la festuca (*L. arundinaceum*): A) Siembra, B) Tiempo, C) Tratamiento, D) Encapsulación, y E) Dosis. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=75, α=0.05. 85

Fig. 6.3. Efecto de la interacción de los factores en la supervivencia de la festuca (*L. arundinaceum*): A) Siembra*Tiempo, B) Siembra*Tratamiento, C) Siembra*Dosis, D) Siembra*Encapsulación, E) Tiempo*Tratamiento, F) Tiempo*Dosis, G) Tiempo*Encapsulación, H) Tratamiento* Dosis, I) Tratamiento*Encapsulación, y J) Dosis *Encapsulación. Las barras de

error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=75, α=0.05. 86

Fig. 6.4. Efecto de los factores principales en la longitud de la festuca (*L. arundinaceum*): A) Siembra, B) Tiempo, C) Tratamiento, D) Encapsulación, y E) Dosis. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=75, α=0.05. 88

Fig. 6.5. Efecto de la interacción de los factores en la longitud de la festuca (*L. arundinaceum*): A) Siembra*Tiempo, B) Siembra*Tratamiento, C) Siembra*Dosis, D) Siembra*Encapsulación, E) Tiempo*Tratamiento, F) Tiempo*Dosis, G) Tiempo*Encapsulación, H) Tratamiento* Dosis, I) Tratamiento*Encapsulación, y J) Dosis*Encapsulación. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=75, α=0.05. 89

Fig. 6.6. A) Control de la planta de diente de león sin DRN y B) efecto del DRN comercial, después de 14 días. 90

Fig. 6.7. Efecto de los factores principales en la supervivencia del diente de león (*T. officinale*): A) Siembra, B) Tiempo, C) Tratamiento, D) Encapsulación, y E) Dosis. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=45, α=0.05. 92

Fig. 6.8. Efecto de la interacción de los factores en la longitud de la festuca (*T. officinale*): A) Siembra*Tiempo, B) Siembra*Tratamiento, C) Siembra* Dosis, D) Siembra*Encapsulación, E) Tiempo*Tratamiento, F) Tiempo* Dosis, G) Tiempo*Encapsulación, H) Tratamiento* Dosis, I) Tratamiento*Encapsulación, y J) Dosis *Encapsulación. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=45, α=0.05. 93

Fig. 6.9. Efecto de los factores principales en el área foliar del diente de león (*T. officinale*): A) Siembra, B) Tiempo, C) Tratamiento, D) Encapsulación, y E) Dosis. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=45, α=0.05. 95

Fig. 6.10. Efecto de la interacción de los factores en la longitud de la festuca (*T. officinale*): A) Siembra*Tiempo, B) Siembra*Tratamiento, C) Siembra* Dosis, D) Siembra*Encapsulación, E) Tiempo*Tratamiento, F) Tiempo* Dosis, G) Tiempo*Encapsulación, H) Tratamiento* Dosis, I) Tratamiento*Encapsulación, y J) Dosis *Encapsulación. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza calculado mediante la prueba de múltiples rangos de Fisher LSD, n=45, α=0.05. 96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Capacidad de intercambio catiónico (CEC) y propiedades de textura de Hal. 21

Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir bimodal, Langmuir y Freundlich de las isotermas de adsorción de surfactantes sobre Hal. 26

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson en las isotermas de adsorción de TBZ sobre OHal, a 25 °C y una concentración máxima de 0.1 mmol/L. 33

Tabla 4.4. Parámetros de ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson en las isotermas de adsorción de TBZ sobre OHal, a 25 °C y una concentración máxima de 0.65 mmol/L. 34

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos del PFO y PSO de la velocidad de adsorción de TBZ sobre OHal. T=25 °C. 36

Tabla 4.6. Composición teórica de las nanoformulaciones (% w/w). 45

Tabla 4.7. Composición elemental de nanoformulaciones (por análisis EDS). 45

Tabla 4.8. Parámetros de ajuste del modelo de Korsmeyer-Peppas en la liberación de TBZ contenido en las nanoformulaciones. T= 25 °C, pH=5.8, 0.1N. 47

Tabla 4.9. Parámetros del modelo de Gompertz modificado en el crecimiento de esporas de *Fusarium* spp. en caldo de papa-dextrosa. T=25 °C. 52

Tabla 5.1. Parámetros de ajuste del modelo de Freundlich de la isoterma de adsorción de DRN sobre Hal y Hal modificada. T=25 °C; pH=7. 61

Tabla 5.2. Parámetros de ajuste del modelo de Pseudo Segundo Orden en las cinéticas de adsorción de DRN sobre Hal y Hal modificada. T=25 °C; pH=7. 62

Tabla 5.3. Parámetros de ajuste del modelo de Korsmeyer-Peppas en las cinéticas de liberación de DRN en solución acuosa. 66

Tabla 5.4 Valores promedio y niveles de significancia en los experimentos de germinación y supervivencia, en aplicación pre y post-emergente. 76

Tabla 6.1 Valores promedio y niveles de significancia de los experimentos de nanoformulaciones de DRN aplicado en plantas de festuca y diente de león en condiciones invernadero. 97

GLOSARIO

%D	Porcentaje de desviación
μ_m	Pendiente de la recta tangente en el punto de inflexión en el modelo de Gompertz modificado, %/h
a	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson, L/g
A	Porcentaje de germinación máxima en el modelo de Gompertz modificado, %
Alg	Alginato
ATR	Reflectancia total atenuada
b	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson, $L^{\beta}/mmol^{\beta}$
C_0	Concentración inicial, mmol/L
C_e	Concentración en equilibrio, mmol/L
C_e	Concentración del soluto en el equilibrio, mmol/L
CEC	Capacidad de intercambio catiónico
CMC	Concentración micelar crítica
COM	Tratamiento comercial
Cs	Concentración del soluto en el equilibrio cuando el primer conjunto de sitios está saturado en el modelo de Langmuir bimodal, mmol/L
DRN	Diurón
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
Hal	Halloysita
HDTMA	Hexadecil trimetil amonio
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IA	Ingrediente activo
k	Constante cinética de liberación
k_1	Constante relacionada a la afinidad entre el adsorbato y el primer conjunto de sitios en el modelo de Langmuir bimodal, L/mmol

k_1	Constante de velocidad del PFO, min^{-1}
k_2	Constante relacionada a la afinidad entre el adsorbato y el segundo conjunto de sitios en el modelo de Langmuir bimodal, L/mmol
k_2	Constante de velocidad del PSO, g $mmol^{-1}min^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich, $mmol^{1-1/n}L^{1/n}/g$
K_L	Constante de Langmuir, L/mg
m	Masa de adsorbente, g
M_t/M_∞	Fracción de TBZ liberado
N	Número de datos experimentales
n	Parámetro exponencial que caracteriza el mecanismo de liberación
n	Constante de ajuste de Freundlich
n	Número de plantas por experimento
OHal	Organohalloysita
P	Porcentaje de germinación de esporas en el modelo de Gompertz modificado, %
PDA	Agar papa y dextrosa
PFO	Pseudo primer orden
PSO	Pseudo segundo orden
q	Cantidad adsorbida, mmol/g
q_{cal}	Masa adsorbida calculada a partir del modelo de ajuste, mmol/g
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio, mmol/g
q_{exp}	Masa adsorbida experimentalmente; mmol/g
q_m	Máxima capacidad de adsorción en el modelo de adsorción de Langmuir, mmol/g
q_{m1}	Máxima capacidad de adsorción en el primer conjunto de sitios en el modelo de Langmuir bimodal, mmol/g
q_{m2}	Máxima capacidad de adsorción en el segundo conjunto de sitios en el modelo de Langmuir bimodal, mmol/g
S20	Span 20
S80	Span 80
SEM	Microscopio electrónico de barrido

t	Tiempo, h, min
T80	Tween 80
T85	Tween 85
TBZ	Tebuconazol
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
UV	Ultravioleta
V	Volumen de solución, L
α	Intervalo de confianza
β	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson, adimensional
δ	Tiempo de intercepción de la recta tangente en el punto de inflexión en el modelo de Gompertz modificado, h

Applied Clay Science 242 (2023) 107027



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay



Research Paper



Green and sustainable nanoformulation of tebuconazole based on capsules of bionanocomposites halloysite/alginate

Erick A. Oyarvide-Carmona [a], J. Valente Flores-Cano [b], Raúl Ocampo-Pérez [a], Gabriela Palestino [a], M. Luz Guerrero-González [c], José Luis Sánchez-García [a], Pablo Delgado-Sánchez [c,*], Erika Padilla-Ortega [a,*]

[a] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava Martínez #6 Zona Universitaria, 78210 San Luis Potosí, Mexico
[b] Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Carretera a Cerro Prieto Km 8, Ex–Hacienda de Guadalupe, Linares 67700, Mexico
[c] Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78321 Soledad de Graciano Sánchez, SLP, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Halloysite
Tebuconazole
Bionanocomposite
Green nanoformulation

ABSTRACT

In this work, the synthesis of bionanocomposites based on halloysite/alginate with the fungicide tebuconazole (Tbz), as an active ingredient and its application as nanoformulation, was studied. The resultant nanoformulations were friendly to the environment and can be an alternative to increase the yiel of agricultural fields. To achieve this, the surface of the halloysite (Hal) was modified by the adsorption of five surfactants (one cationic and four nonionic) to obtain an organophilic organohalloysites (OHal). Adsorption isotherms and FTIR characterization demonstrated that OHal was obtained due to hydrogen bonding interactions between the nonionic surfactants and the Si-OH and Al-OH groups of the Hal, as well as due to cation exchange with the cationic surfactant. The Tbz was encapsulated in the OHal by adsorption. The mass of Tbz adsorbed was 6.73, 2.92, 4.41, 2.19, and 1.86 mg/g for the OHal with Span 20, Span 80, Tween 80, Tween 85, and HDTMA, respectively. This demonstrated that the surfactants with the highest uptake capacity in OHal have the lowest HLB (hydrophilic–lipophilic balance). The release kinetics of Tbz in the OHal occurred rapidly (approximately in 2 days), regardless of the surfactant type. Once encapsulated the Tbz with the alginate, the release time occurred between 5 and 15 days, decreasing the released quantity between 50 and 75%, evidencing a slow release and greater kinetics control. The confrontation of nanoformulations vs. *Fusarium* spp. delayed the fungus growth, like commercial tebuconazole does, corroborating the antifungal effect of the material, even though the nanopesticide synthesized in this work has 20 times less Tbz.

1. Introduction

Agriculture is one of the primary activities developed by humans to satisfy their food needs. One of the most common agriculture practices is the use of pesticides. Although pesticides are necessary for agricultural production, and their use enhance productivity of crops and profitability, pesticides generally have a high degree of toxicity (Dhananjayan et al., 2020).

Currently, the excessive use of pesticides constitutes an essential source of contamination, generating high amounts of residues, which get dispersed in the environment or remain in crops until reaching living beings (Hayles et al., 2017). The main problem with conventional formulations is their high percentage of inert ingredients, such as surfactants and solvents, that can become even more toxic than the active ingredient (Stackelberg et al., 2001; Whitehouse and Rannard, 2010). This decreases their efficiency and increases the risk of accumulation of the active ingredient in the soil, air, water, and consequently, in plants, animals, and humans.

Tebuconazole (Tbz) is a systemic action fungicide belonging to the group of triazoles (Díaz-Blancas et al., 2016; Zhang et al., 2020). Tbz controls filamentous fungi such as *Mycosphaerella fijiensis* and *Alternaria solani*. It is also used to control fungal diseases in bananas, plantains, tomatoes, and potatoes; and other fungi in rice, peanuts, garlic, and ornamentals (FAO, 2010; Mena-Espino and Couoh-Uicab, 2015). Tbz has been found in different exposed animals, such as goats, rats, and chickens, where some of its derivatives can accumulate in the liver, fat, skin, and kidneys (FAO, 2010).

The use of nanotechnology offers a novel alternative to increase the

* Corresponding authors.
E-mail addresses: pablo.delgado@uaslp.mx (P. Delgado-Sánchez), erika.padilla@uaslp.mx (E. Padilla-Ortega).

https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107027
Received 27 February 2023; Received in revised form 30 May 2023; Accepted 5 June 2023
Available online 15 June 2023
0169-1317/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.