



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIBERACIÓN DE
TEBUCONAZOL EN ENCAPSULADOS DE
MATERIALES BIOHÍBRIDOS”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

GUERRERO RODRIGUEZ KAREN YESENIA

DIRECTORA DE TESIS

DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO 2023

El programa de Maestría en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 00896, en el Nivel Consolidado. Curriculum Vitae Único de la beca otorgada por CONACyT:1143601.



Estudio cinético de la liberación de tebuconazol en encapsulados de materiales biohíbridos por Karen Yesenia Guerrero Rodríguez se distribuye bajo una

[Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Mis documentos página 1 de 1

Documentos Compartir Parámetros

<input type="checkbox"/>	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
<input type="checkbox"/>	ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIBERACIÓN DE TEBUCONAZOL EN ENCAPSULADOS DE MATERIALES BIOHÍBRIDOS <small>1 part - 0 words</small>	36%	Karen Yesenia Guerrero Rodríguez	21 jul 2023 13:15:24	 

página 1 de 1



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**“Estudio cinético de la liberación de tebuconazol en
encapsulados de materiales biohíbridos”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

I. Q. KAREN YESENIA GUERRERO RODRIGUEZ

DIRECTOR:

DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA

SINODALES

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Presidente

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega
Vocal

Firma

Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar
Vocal

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
Vocal

Firma

San Luis Potosí S.L.P. México

Julio, 2023

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas

Presente. _

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por la alumna de Maestría I.Q. Karen Yesenia Guerrero Rodriguez, titulada “ESTUDIO CINETICO DE LA LIBERACION DE TEBUCONAZOL EN ENCAPSULADOS DE MATERIALES BIOHÍBRIDOS”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 7 de agosto del 2023 a 9:00 hrs, en el auditorio chico de la Facultad de Ciencias Químicas.

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Presidente

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega

Vocal

Firma

Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar

Vocal

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Firma

*Dedicado a Isabel (mi madre) y Harry (mi primer amor perruno) los amo mucho y gracias
por hacerme compañía en mis noches de desvelo.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme desarrollar mis capacidades y ser la persona que soy hoy en día.

A mis padres Ma. Isabel Rodríguez Hernández y Juan Carlos Guerrero García, gracias por las enseñanzas, el apoyo y amor que me han dado.

A mi madre por siempre estar apoyándome en cada decisión que tomo. Gracias por cada palabra de aliento que hace que luche por mis sueños, también agradezco tu paciencia, te amo.

A mi tío favorito Vicente Rodríguez por su apoyo incondicional y confianza, me has enseñado a lograr lo que me propongo sin importar las adversidades sabes que te quiero mucho.

A mi precioso Harry por acompañarme cuando era necesario desvelarse, por tu paciencia para jugar ya que no siempre me era posible, por tu amor y cariño que han sido muy reconfortantes a lo largo de estos años mi tesoro.

A mi padre por su apoyo y confianza a lo largo de mi vida.

A Miguel, Megan y Campis, por alegrarme mis días.

A mi amigo Arturo V. que está muy orgulloso de este logro desde el cielo.

A mis abuelos Teodoro y Vicenta sé que desde el cielo comparten mis alegrías, gracias por acompañarme en cada paso.

A mis amigos Fernando Cuello, María José Rodríguez y Stephanie Nájera por su amistad y ánimo durante este proceso.

A mis amigas que me dio el posgrado Fabiola Castro Rosas y Elizabeth Albineda Cano por los buenos momentos compartidos.

A la Dra. Erika Padilla Ortega por permitirme formar parte de su grupo de investigación, darme la confianza y compartirme sus conocimientos. Gracias por su apoyo.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su apoyo en la realización de este proyecto, en la revisión de esta tesis y por permitirme trabajar con su grupo de investigación.

A mis sinodales el Dr. Nahum Medellín y la Dra. Angelica Aguilar por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Yadira, Elías, Erick, Angelica, Samuel, Charly, David, Saul Maruri, Michel, Karina, Moisés, Héctor y Saul Gutiérrez, por todos los momentos compartidos y por su amistad.

A mis servicios sociales interinos Angel y Arturo por apoyarme en el laboratorio.

A mi colega Lucia Del Carmen Villalpando Vega por compartirme su conocimiento y hacer que me enamorara de la Ingeniería Química.

A todos los profesores que he tenido a lo largo de mi vida académica ya que han contribuido en mi formación y me han transmitido los conocimientos necesarios para convertirme en la profesionalista que soy hoy en día.

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez, por el espacio permitido dentro del Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación en donde se llevó a cabo parte experimental de este proyecto y su apoyo.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo y el Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran, por la capacitación y uso del equipo de dispersión de Luz para medir el potencial zeta en las instalaciones del Laboratorio de Biopolímeros y Nanoestructuras.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar por su apoyo en la realización de análisis de FTIR.

Dra. Aurora Robledo por la capacitación y realización de los estudios de DRX y SEM.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT)

CVU No. 1143601

RESUMEN

En los últimos 5 años se han estudiado el desarrollo de nanoplaguicidas en sistemas de nanoencapsulados para la liberación retardada del principio activo. Con la finalidad de entender las interacciones que promueven una liberación propia para la planta, en este trabajo se estudiaron las interacciones presentes en la adsorción del Tbz en organoarcillas y su encapsulación. En este estudio se evaluó el efecto de la morfología de la arcilla y la naturaleza del surfactante en la velocidad de liberación del principio activo. Inicialmente, se obtuvieron organoarcillas utilizando una arcilla laminar Bentonita y una fibrosa como la Sepiolita a partir de 5 surfactantes (1 catiónico y 4 no iónicos: 2 lipófilos, 2 hidrófilos): Bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTMA), Tween 80, Tween 85, Span 20 y Span 80. Las técnicas de caracterización FTIR, Potencial Zeta y DXR demostraron que independientemente del tipo de arcilla, éstas interaccionan con los surfactantes no iónicos por medio de interacciones débiles por puentes de hidrógeno entre los hidroxilos presente en los bordes de la arcilla y los que se encuentran en la estructura del surfactante; el surfactante HDTMA fue el único en el que se logró la intercalación de éste en el espacio interlaminar de la Bentonita. El estudio del equilibrio de adsorción de Tbz sobre organobentonita demostró que la capacidad para adsorber Tbz disminuye en el siguiente orden Bent-HDTMA > Bent-Span80 > Bent-Span20 \approx Bent-Tween85 \approx Bent-Tween80, presentando capacidades entre 25 y 5 mg/g. Por otro lado, el comportamiento con la organosepiolita fue el siguiente: Sep-Span80 \approx Sep-Span20 > Sep-Tw85 > Sep-HDTMA > Sep-Tween80 con capacidades de 25, 20, 19, 14 y 7 mg/g, respectivamente. Todas las organoarcillas presentaron capacidad de adsorción de Tbz mínimo 10 veces mejor que las arcillas naturales. Además, el efecto de pH de la solución demostró que la capacidad de adsorción no se afecta significativamente por esta variable. El mecanismo de adsorción de Tbz sobre organoarcillas fue principalmente por partición hidrófoba, éste independientemente de la arcilla y del surfactante. La cinética de adsorción de Tbz se interpretó satisfactoriamente con el modelo cinético de pseudo de segundo orden y el equilibrio de adsorción se logra en 2 horas.

Las organoarcillas cargadas con Tbz se encapsularon en Alginato y se logró una liberación lenta y más eficaz, con un tiempo de liberación de 72 y 48 h para una concentración

de 25 mg/L para capsulas de Sep-T85 y Sep-Span80; mientras que para Bent-Span80 y Bent-Tween85 el tiempo promedio de liberación es de 6 días para liberar 4 mg/L.

Palabras clave: Organoarcillas, Bentonita, Sepiolita, Adsorción, Liberación, Nano plaguicida

ABSTRAC

In the last 5 years, the development of nanopesticides in nanoencapsulated systems for the delayed release of the active principle has been studied. In order to understand the interactions that promote its own release for the plant, in this work the interactions present in the adsorption of Tbz in organoclays and its encapsulation were studied. In this study, the effect of the morphology of the clay and the nature of the surfactant on the release rate of the active principle were evaluated. Initially, organoclays were obtained using a layered Bentonite clay and a fibrous one such as Sepiolite from 5 surfactants (1 cationic and 4 non-ionic: 2 lipophilic, 2 hydrophilic): Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA), Tween 80, Tween 85, Span 20 and Span 80. The characterization techniques FTIR, Zeta Potential and DX R demonstrated that regardless of the type of clay, they interact with non-ionic surfactants through weak interactions by hydrogen bonds between the hydroxyls present at the edges of the clay and those found in the surfactant structure; the HDTMA surfactant was the only one in which its intercalation was achieved in the interlaminar space of the Bentonite. The study of the equilibrium of Tbz adsorption on organobentonite showed that the capacity to adsorb Tbz decreases in the following order Bent-HDTMA > Bent-Span80 > Bent-Span20 \approx Bent-Tween85 \approx Bent-Tween80, presenting capacities between 25 and 5 mg/g. On the other hand, the behavior with organosepiolite was as follows: Sep-Span80 \approx Sep-Span20 > Sep-Tw85 > Sep-HDTMA > Sep-Tween80 with capacities of 25, 20, 19, 14 and 7 mg/g, respectively. All the organoclays presented Tbz adsorption capacity at least 10 times better than natural clays. In addition, the pH effect of the solution showed that the adsorption capacity is not significantly affected by this variable. The Tbz adsorption mechanism on organoclays was mainly by hydrophobic partition, this independent of the clay and the surfactant. The Tbz adsorption kinetics were satisfactorily interpreted with the pseudo second order kinetic model and adsorption equilibrium is achieved within 2 hours.

The organoclays loaded with Tbz were encapsulated in Alginate and a slow and more efficient release was achieved, with a release time of 72 and 48 h for a concentration of 25 mg/L for Sep-T85 and Sep-Span80 capsules; while for Bent-Span80 and Bent-Tween85 the average release time is 6 days to release 4 mg/L.

Keywords: Organoclays, Bentonite, Sepiolite, Adsorption, Release, Nano pesticide

ÍNDICE GENERAL

NOMENCLATURA.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Plaguicidas	3
2.1.1 Tebuconazol.....	6
2.2 Nano tecnología	7
2.3 Nano formulaciones	8
2.4 Arcillas	8
2.5 Estructura de arcillas.....	9
2.6 Clasificación de arcillas	10
2.6.1 Bentonita	11
2.6.2 Sepiolita.....	12
2.7 Organoarcillas	13
2.8 Surfactantes.....	14
2.9 Biopolímeros.....	16
2.10 Antecedentes	17
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	20
3.1 Justificación	20
3.2 Hipótesis	20
3.3 Objetivo general.....	21
3.3.1 Objetivos específicos.....	21

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
4.1 Equipos y reactivos.....	22
4.1.1 Tbz.....	22
4.1.2 Arcillas Naturales.....	23
4.1.3 Otros reactivos.....	24
4.1.4 Equipos.....	25
4.2 Síntesis de Oy.....	27
4.3 Adsorción de Tbz sobre Oy.....	28
4.4 Cinéticas de adsorción de Tbz.....	30
4.5 Análisis de la concentración de Tbz en solución acuosa.....	31
4.6. Síntesis de cápsulas biohíbridas.....	32
4.7 Caracterización de los materiales.....	33
4.7.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	33
4.7.2 Difracción de Rayos X (DXR).....	33
4.7.3 Potencial Zeta.....	34
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
5.1 Caracterización de Oy.....	36
5.2. Distribución de carga.....	38
5.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	39
5.4 Estructura de las Oy.....	40
5.5 Estudio del equilibrio de adsorción de Tbz sobre las Oy.....	42
5.6 Efecto de pH.....	46
5.7 Efecto de Temperatura.....	48
5.8 Reversibilidad de la adsorción de Tbz.....	53

5.9 Mecanismo de adsorción	59
5.10 Velocidad de adsorción	62
5.11 Liberación	68
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFIA	74

NOMENCLATURA

Alginato de Sodio (Alg)

Bentonita (Bent)

Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)

Organoarcilla (Oy)

Sepiolita (Sep)

Tebuconazol (Tbz)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Crecimiento del uso agrícola de plaguicidas en México desde 1999-2019.	4
Figura 2.2 a) Capas tetraédrica y octaédrica de filosilicatos, b) Estructura laminar de una arcilla.	10
Figura 2.3 Estructura laminar de Bent.	12
Figura 2.4. Estructura de la arcilla Sep.	13
Figura 2.5 Esquema general de una Oy.	14
Figura 4.1 Diagrama de especies de Tbz.	22
Figura 4.2. Punto isoeléctrico de Tbz.	23
Figura 4.3 Difractograma de Bent y Sep natural.	24
Figura 4.4 Esquema representativo del adsorbedor de lote.	29
Figura 4.5 Esquema representativo de la síntesis de esferas.	32
Figura 5.1 Espectos IR a) arcillas naturales, b) Bent y Sep con HDTMA, c) Bent y Sep con Span 20, d) Bent y Sep con Span80, e) Bent y Sep con Tween 80 y f) Bent y Sep con Tween 85.	37
Figura 5.2. a) Potencial zeta organobentonitas, b) Potencial zeta organosepiolitas.	39
Figura 5.3 Difractograma de Bent y organobentonitas.	40
Figura 5.4 Esquema de la estructura de la Bent-HDTMA.	41
Figura 5.5. Esquema de la estructura de la Bent-Tween 85.	42
Figura 5.6. Isotermas de adsorción de Tbz sobre a) organobentonitas y b) sobre organosepiolitas.	45
Figura 5.7 Efecto de pH en el equilibrio de adsorción a T= 25°C de Tbz para los materiales a) Bent-HDTMA, b) Bent-Tween85, c) Bent-Span80, d) Sep-Tween85, e) Sep-Span80 y f) Sep-HDTMA.	47

Figura 5.8 Efecto de Temperatura en el equilibrio de adsorción a pH 7 de Tbz para los materiales a) Bent-HDTMA, b) Bent-Tween85, c) Bent-Span80, d) Sep-Tween85, e) Sep-Span80 y f) Sep-HDTMA.	52
Figura 5.9 Esquema representativo de adsorción reversible y no reversible con Sep-HDTMA.	54
Figura 5.10 Equilibrio de adsorción-desorción a T= 25°C de TBZ para los materiales a) Bent-HDTMA, b) Bent-Tween85, c) Bent-Span80, d) Sep-HDTMA, e) Sep-Tween85 y f) Sep-Span80.	58
Figura 5.11 FTIR de Tbz a) organobentonitas y b) organosepiolitas.	60
Figura 5.12 Esquemas representativos del mecanismo de adsorción en Oy.	61
Figura 5.13 Cinéticas de adsorción a) Bent-Span80, b) Bent-Span20, c) Bent-Tween80, d) Bent-Tween85 y e) Bent-HDTMA.	64
Figura 5.14 Cinéticas de adsorción a) Sep-Span80, b) Sep-Span20, c) Sep-Tween80, d) Sep-Tween85 y e) Sep-HDTMA.	65
Figura 5.15 Cinéticas de adsorción comparando qe de a) organobentonitas y b) organosepiolitas.	67
Figura 5.16 Cinéticas de liberación de Tbz sobre Oy y cápsulas	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Principales países consumidores de plaguicidas 1990-2019 (toneladas) (FAO).	4
Tabla 2.2 Clasificación de plaguicidas por grupo químico.	5
Tabla 2.3 Tbz y sus propiedades.	7
Tabla 2.4 Clasificación de las arcillas.	11
Tabla 2.5. Propiedades físicas y químicas de surfactantes.	16
Tabla 4.1 Características de las arcillas naturales.	23
Tabla 4.2 Reactivos utilizados.	24
Tabla 4.3 Equipos utilizados.	25
Tabla 4.4 Concentraciones utilizadas para modificación de arcillas naturales.	27
Tabla 4.5 Oy obtenidas.	28
Tabla 5.1 Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción de cada Oy a pH=7 y T=25°C.	44
Tabla 5.2 Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción a diferente pH de Oy a 25°C.	48
Tabla 5.3. Parámetros de ajuste del efecto de T en Oy a pH =7.	49
Tabla 5.4 Resultados de calor isoterico de adsorción de cada Oy.	51
Tabla 5.5 Porcentajes de desorción del proceso adsorción-desorción de Tbz sobre Bent-HDTMA y Bent-Tween85.	55
Tabla 5.6 Porcentajes de desorción del proceso adsorción-desorción de Tbz sobre Bent-Span80 y Sep-Span80.	56
Tabla 5.7 Porcentajes de desorción del proceso adsorción-desorción de Tbz sobre Sep-Twen85 y Sep-HDTMA.	57
Tabla 5.8 Parámetros cinéticos de la velocidad de adsorción de Oy.	66
Tabla 5.9 Exponentes difusionales y mecanismo de liberación.	68
Tabla 5.10 Parametros de ajuste liberación de Tbz a pH=5.8 de Oy y cápsulas.	69

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La explosión demográfica de las últimas décadas ha generado que la necesidad de obtener cultivos con elevadas eficiencias sea imperante y con ello lograr satisfacer la demanda alimenticia actual. Se estima que los insectos plaga pueden reducir el rendimiento de los cultivos entre un 10% y un 40%, peor aún, las plagas en conjunto con las malezas y las enfermedades causan pérdidas anuales de 248 000 millones de dólares en la agricultura mundial (Fried, et al., 2017). Debido a esto, el uso de sustancias como los plaguicidas, continúa siendo una alternativa económicamente rentable para el agricultor, ya que favorecen la eficiencia de los campos de manera significativa, resultando en cosechas libres de insectos y plagas y con ello abastecer de alimento a los seres humanos. No obstante, tienen un impacto negativo que trasciende más allá de la actividad agrícola e incluso afectan otras actividades humanas (CEDRSSA, 2020). Los plaguicidas representan un serio riesgo ambiental, ya que afectan tanto a suelo, agua y aire e incluso pueden causar enfermedades en los consumidores y manipuladores. En este sentido es importante destacar que, debido al excesivo uso de los plaguicidas, se tiene conocimiento de que éstos terminan siendo arrastrados en el subsuelo y por lo tanto contaminando el agua superficial y en los últimos años se tiene identificado que se han difundido a las aguas subterráneas. México ocupa el séptimo lugar en el top diez del uso de plaguicidas a nivel mundial con un uso que se ha incrementado desde 1990 a 2019 en un 84% con un promedio anual de 36183 toneladas (FAO,2019). Uno de los plaguicidas más utilizados en México es el Tebuconazol (Tbz), el cual pertenece al grupo de los triazoles de acción sistémica que afectan la composición de la membrana celular en hongos y es un fungicida que se aplica principalmente en cultivos de calabaza, trigo, maíz, melón, pepino, jitomate, chile y sandía para erradicar la *cenicilla*. Por estas razones, el Tbz es considerado un fungicida de elevado valor comercial. Ante este hecho, es necesario implementar medidas alternativas para aminorar el efecto de los plaguicidas, las cuales cumplan los Objetivos del Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030. Para encontrar una solución, es imprescindible una gestión eficiente de los recursos naturales y así poder mejorar la forma de producción de nuestros alimentos. Actualmente, la nanotecnología es una alternativa viable que permite contribuir a reducir el impacto ambiental, ya que se mejora la eficiencia de los plaguicidas con la aplicación de menores dosis (Patil et al., 2012; Saldivar et al., 2018). El desarrollo de nanoplaguicidas, hoy por hoy representa una alternativa viable,

mejor aún, si éstos se sintetizan a partir de recursos naturales como las arcillas y biopolímeros, permiten la obtención de nanoplaguicidas sustentables y sostenibles.

Estudios previos realizados por Oyarvide et. al., 2023 reportaron la obtención de una nanoformulación de Tbz a partir de su encapsulamiento en bionanomateriales basados en halloysita y Alg y su aplicación como agente liberador de Tbz en medios *invitro*. Se demostró la obtención de una nano formulación más eficiente que el producto comercializado actualmente, aun cuando el Tbz se encuentra en cantidades 20 veces menor al comercial(%w). En este estudio se destaca que la encapsulación se lleva por la adsorción del Tbz en la halloysita y después estos se encapsulan en el Alg. Según los resultados, la naturaleza de las interacciones de adsorción de Tbz son relevantes para entender la liberación de éste. En la literatura existen una gran cantidad de bibliografía que abarca el estudio de adsorción de plaguicidas sobre arcillas modificadas con la adsorción de un surfactante; no obstante, para el Tbz se encontraron pocos estudios previos con adsorbentes de organoarcillas (Oy).

Así, el estudio básico del mecanismo de adsorción e interacciones presentes entre el sistema Tbz-surfactante-arcilla-Alg, son de gran importancia para entender el mecanismo de liberación. Mejor aún, estos estudios permiten clarificar que el desarrollo de nanoplaguicidas permite definir una alternativa que previene la contaminación del agua y del suelo, pero además funcionan como sistemas de remediación. Es por esto, que en esta tesis se realizará el estudio del equilibrio de adsorción de Tbz sobre una arcilla laminar (Bent) y fibrosa (Sep) modificadas por la adsorción de surfactantes catiónicos y no iónicos. Además, se evaluará la cinética de adsorción y liberación. Posteriormente, se comparará la cinética de liberación con el desarrollo de capsulas de bionanomateriales. Finalmente, se evaluará el efecto de la morfología de la arcilla de partida en la liberación del Tbz en el nanoplaguicida.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Plaguicidas

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación se define a los plaguicidas como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte” (FAO, 1990).

A nivel mundial, el uso agrícola de los plaguicidas se ha incrementado a lo largo de los años ya que la población también ha crecido por lo que es necesario aumentar la producción de alimentos y por ende aumentar su uso es una solución para satisfacer la demanda y disminuir las pérdidas de los cultivos a causa de plagas. Un ejemplo de ello es que Argentina tuvo un incremento del 682 % comparando su uso en 1990 y 2019, mientras que México aumento su uso en un 84% (ver Tabla 2.1), estas cifras significativamente repercuten en daños a la salud de los seres humanos y daños al medio ambiente.

En México el uso de los plaguicidas en el sector agrícola ha retomado fuerza como puede observarse en la Figura 1, donde se hace una comparación de tres décadas 1999-2019 con datos de FAO que muestran que el aumento de fungicidas y bactericidas ha sido significativo comparado con el uso de herbicidas.

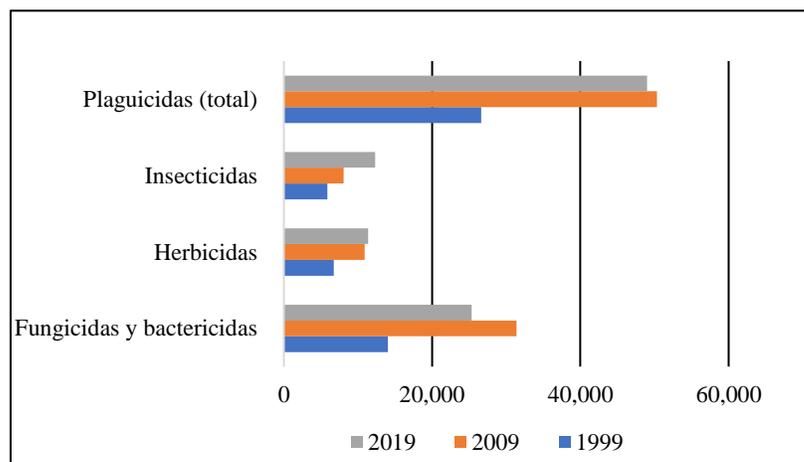


Figura 2.1 Crecimiento del uso agrícola de plaguicidas en México desde 1999-2019.

Tabla 2.1. Principales países consumidores de plaguicidas 1990-2019 (toneladas) (FAO).

País	1990	2019	% Crecimiento
Argentina	26156.00	204559.00	682
Brasil	49695.00	377176.00	659
Colombia	18058.00	69862.00	287
Australia	17866.00	63416.00	255
Canadá	29568.00	87632.00	196
China	775408.00	1773676.00	129
México	26625.00	48989.00	84
Turquía	29918.00	51297.00	71
España	39562.00	61343.00	55
Alemania	31289.00	45238.00	45
Subtotal (10 países)	1044145.00	2783188.00	167
Total (mundial)	2303814.00	4168778.00	81

Los plaguicidas pueden clasificarse según su Actividad Biológica como lo son insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas, atrayentes y repelentes de insectos como rodenticidas y avicidas; por su Toxicidad: extremadamente tóxico, altamente tóxico, moderadamente tóxico y ligeramente tóxico, también dependiendo al grupo químico al que pertenecen como se observa en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación de plaguicidas por grupo químico.

Insecticidas
<p><u>Clorados</u>: DDT, Clordano, Lindano, Metoxicloro, Pertane, Heptacloro, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, etc.</p> <p><u>Organofosforados</u>: Acefato, Clorpirifos, Metil Demetón, Diazinon, Dimetoato, Etión, Fenitrotión, Triclorfón, Mercaptotión, Metil Azinfos, Metidation, Triazofós, etc.</p> <p><u>Carbamatos</u>: Carbofurán, Carbosulfán, Metomil, Pirimicarb, Formetanato, etc.</p> <p><u>Piretroides</u>: Cipermetrina, Ciflutrina, Deltametrina, Esfenvalerato, Permetrina, Fenpropatrina, Lambdacihalotrina, etc.</p> <p><u>Nitroguanidinas</u>: Acetamiprid, Imidacloprid.</p>
Fungicidas
<p><u>Metoxiacrilatos</u>: Azoxistrobina.</p> <p><u>Triazoles</u>: Epoxiconazole, Ciproconazole, Difenconazole, Propiconazole, Fenbuconazole, Flutriafol y Tebuconazol.</p> <p><u>Bencimidazoles</u>: Carbendazim, Tiabendazol, Metil Tiofanato.</p> <p><u>Derivado del benceno</u>: Clorotalonil.</p> <p><u>Ditiocarbamato</u>: Mancozeb.</p>
Herbicidas
<p><u>Sulfitos</u>: Glifosato</p> <p><u>Imidazolinonas</u>: Imazaquim, Imazetapir, Imazapir.</p> <p><u>Triazinas</u>: Prometrina</p> <p><u>Acetanilidas</u>: Acetoclor, Alaclor.</p> <p><u>Derivados Benzoicos</u>: Dicamba.</p> <p><u>Benzonitrilos</u>: Bromoxinil.</p>

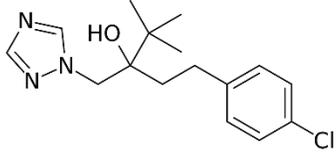
2.1.1 Tebuconazol

El Tbz es un fungicida sistémico con acción preventiva, curativa, erradicante y pertenece al grupo químico de los triazoles, cuyas propiedades físicas y químicas se enlistan en la Tabla 2.3. Los fungicidas son indispensables en la agricultura moderna, y su uso continúa intensificándose el Tbz es típicamente utilizado para tratar enfermedades fúngicas como tizón temprano, cenicilla, etc., como en berenjena, maíz, tomate, calabaza, melón, pepino, sandía, trigo, espárragos, etc.

Es un inhibidor de la desmetilación que restringe la biosíntesis de esteroides en hongos y dentro de las plantas se transloca en sentido acrópetalo siendo absorbido por sus partes vegetativas y translocado hacia los meristemas terminales (Luna, 2018). La vida media de Tbz en vegetales es de aproximadamente 7.67 días, la población está expuesta a Tbz a través de la ingesta de alimentos. Aunque algunas regiones han reducido la entrada de este, sus informes residuales y las investigaciones de riesgos para la salud en todo el mundo son todavía emergente (Dereumeaux et al., 2022).

Aprea et al., en 2004 detectaron Tbz y sus metabolitos en muestras de orina de trabajadores agrícolas, lo que demuestra que estas personas ingirieron Tbz por inhalación y contacto dérmico. Teniendo en cuenta la alta estabilidad química y la baja biodegradabilidad de Tbz, este se encuentra con frecuencia en el suelo, río y productos agrícolas, lo que llama la atención de las personas sobre sus efectos en la salud (Kahle et al., 2008). Dado que el Tbz es un contaminante de preocupación mundial, se han documentado muchos efectos sobre la salud, como toxicidad para la reproducción y el desarrollo, genotoxicidad, toxicidad tiroidea, hepatotoxicidad y neurotoxicidad. (Ku et al., 2023).

Tabla 2.3 Tbz y sus propiedades.

Nombre químico	(RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) pentan3-ol
Molécula	
Formula molecular	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O
Propiedades Físicas y Químicas	
Cristales incoloros. Punto de fusión 102.4 °C. Densidad relativa 1.25 a 26 °C. Solubilidad en agua 32 mg/L a 20 °C. Es soluble en diclorometano, isopropanol, tolueno y hexano. Presión de vapor de 1.7 x10 ⁻³ mPa a 20 °C. Constante de la ley de Henry 1 x10 ⁻⁵ mPa m ³ /mol a 20 °C. Estable a altas temperaturas.	

2.2 Nano tecnología

La nanotecnología ha sido definida como toda aquella tecnología que se relaciona con nuevos materiales, sistemas y procesos que operan a una escala de 100 nanómetros (nm) o menos, supone la manipulación de materiales y la creación de estructuras y sistemas a escala de átomos y moléculas, esto es, a nanoescala. Las propiedades y efectos de las partículas y materiales a nanoescala difieren considerablemente de las partículas más grandes con igual composición química. Las nanopartículas pueden tener una mayor reactividad química y ser más bioactivas que las partículas más grandes, por su tamaño, tienen mejor acceso a cualquier cuerpo y tienen probabilidad de entrar en células, tejidos y órganos. Estas propiedades ofrecen nuevas aplicaciones en casi todas las áreas de la industria (Lugo et al., 2010).

El desarrollo de nano formulaciones resulta ser una alternativa sustentable que ofrece ventajas como usar solo la cantidad necesaria de material de interés reduciendo así costos y disminuyendo el impacto ambiental que generan, así como a la salud de los seres vivos.

2.3 Nano formulaciones

Una nano formulación se refiere a materiales donde el tamaño de las partículas se encuentre comprendido en un intervalo de 1 a 100 nm en al menos una dimensión. Las nano formulaciones están diseñadas y preparadas para hacer que el ingrediente activo sea soluble o más soluble, homogéneo, de liberación lenta y aumente la vida útil (Kawabata et al., 2011; Magdassi et al., 2013; Bhattacharyya et al., 2016; Boddula et al., 2019). Con frecuencia, las nanoesferas, nanocápsulas, nanogeles hidrófilos y micelas se utilizan para formulaciones de liberación controlada (Jampílek et al., 2017).

A través de las formulaciones de liberación controlada, una pequeña concentración de compuesto activo por unidad de área es suficiente hasta que se libere la concentración óptima del compuesto activo. A medida que se minimiza su reaplicación, disminuye el costo. Algunos pesticidas tienen propiedades hidrofóbicas, y no se pueden disolver en agua y dispersar adecuadamente.

Los beneficios de las formulaciones encapsuladas de polímeros en comparación con las formulaciones comerciales no encapsuladas son evaporativo reducido (Nisar et. al., 2009), actividad extendida (Shaviv, 2001; Rudzinski et al., 2002), las pérdidas por degradación (Adak et al., 2012) y la lixiviación (Garratt et al., 2006), y estas formulaciones son especialmente ventajosas cuando una vida media de un plaguicida potente es demasiado corta (Mohanraj et al., 2006; Bajpai et al., 2006).

Los nanoplaguicidas están tomando ventaja en esta área debido a los altos grados de toxicidad que presentan las formulaciones convencionales.

2.4 Arcillas

La arcilla es un componente esencial de la mayoría de los suelos y sedimentos porque es en su mayoría el resultado de la meteorización de los silicatos que se forman a presiones y temperaturas altas. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico

puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn.

Sus propiedades fisicoquímicas principalmente son:

1. Tamaño de partícula inferior a 2 mm
2. Morfología laminar
3. Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden intercambiarse fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales principalmente eliminando cationes metálicos.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares.

2.5 Estructura de arcillas

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Una propiedad de las arcillas es su posibilidad de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{3+}); igualmente se puede reemplazar el aluminio de la capa octaédrica por otros elementos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita

atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , que constituyen los llamados cationes de cambio. Este fenómeno, denominado sustitución isomórfica, permite a estos filosilicatos tener propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico.

Una característica importante es que los iones que sustituyen al Si en la capa tetraédrica y al Al^{3+} en la capa octaédrica deben poseer un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Por ejemplo, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . La sustitución ocasiona una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad de intercambio catiónica (Krstiæ et. al., 2002)

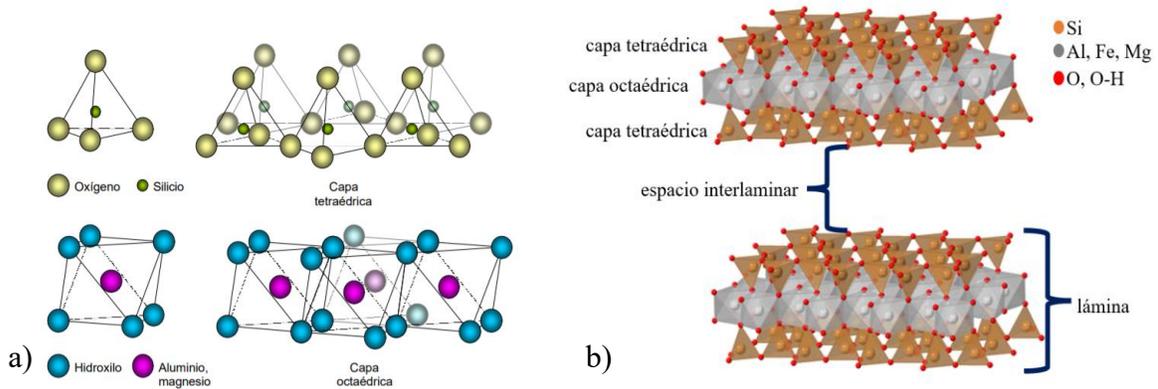


Figura 2.2 a) Capas tetraédrica y octaédrica de filosilicatos, b) Estructura laminar de una arcilla.

2.6 Clasificación de arcillas

Las arcillas se pueden clasificar de acuerdo con su estructura, en la Tabla 2.4 se muestra esta clasificación que da de acuerdo con la variación que existe en su composición química interna, dividiéndose en función del número de capas como lo son las bilaminares, trilaminares, T-O-T-O y fibrosas. También en función de la cantidad de metales de valencia que tengan la capa octaédrica, en la capa dioctaédrica tiene cationes con carga +3 y en la capa trioctaédrica carga +2.

Tabla 2.4. Clasificación de las arcillas.

	Dioctaedricos		Trioctaedricos		Carga
Bilaminares T:O 01:01	Canditas	Caolinita	Serpentina	Antigorita	
		Nacrita		Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloysita		Bertierita	X=0
Trilaminares T:O:T 02:01	Pirofilita		Talco		X=0
		Montmorillonita		Saponita	X=0,2-0,6
	Esmectitas	Beidellita	Esmectitas	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X=0,6-0,9
	Illitas				X=0,9
		Moscovita		Biotita	X=1
	Micas	Paragonita	Micas	Flogopita	
			Lepidolita		
T:O:T:O 02:01:01	Cloritas				
Fibrosos	Paligorskita		Sepiolita		

Fuente: Las arcillas: propiedades y usos, Universidad de Salamanca.

2.6.1 Bentonita

Bentonita es el nombre comercial de las arcillas tipo montmorillonita, y su nombre Bent proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W. C. Knight descubrió un enorme yacimiento de este tipo de arcilla en 1896 (Ilse, 2006)

En forma natural la Bent es una roca blanda, generalmente de color beige claro a oscuro, amarillo verdoso y excepcionalmente blanco cremoso o verdoso. Su textura al tacto puede describirse como grasosa o untuosa. Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en ciertas propiedades fisicoquímicas, como ser su alta superficie específica, su capacidad de intercambio catiónico, su capacidad de absorción, hidratación e hinchamiento y plasticidad.

Éstas, a su vez, se pueden explicar por las características estructurales de la montmorillonita. El reducido tamaño de partículas le confiere una gran área superficial, dándole poder adsorbente, propiedad fundamental para sus aplicaciones.

En cuanto a la hidratación e hinchamiento, las Bent tienen la capacidad de hincharse considerablemente en agua formando masas gelatinosas, normalmente hinchándose de 10 a 20 veces su volumen (Senese et al., 2019) dando así un mejor acceso a los sitios de intercambio favoreciendo el intercambio de cationes principalmente de Na, Ca y K.

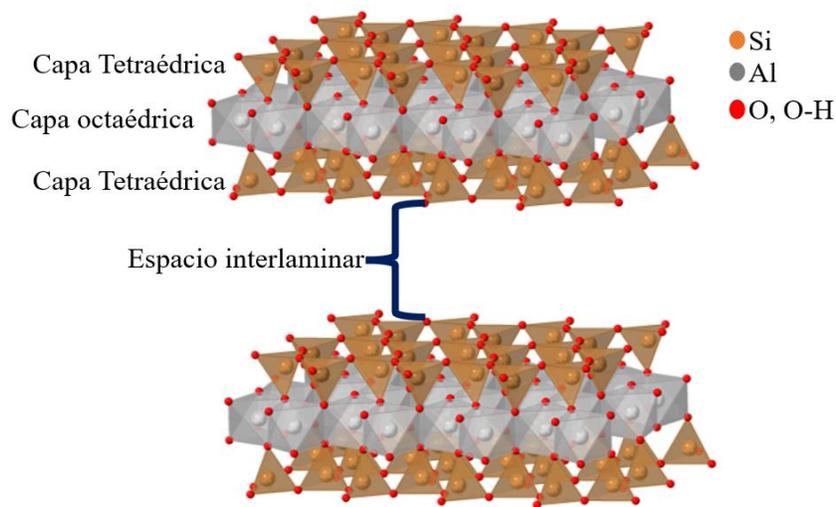


Figura 2.3 Estructura laminar de Bent.

2.6.2 Sepiolita

La Sep es un tipo de arcilla con un contenido de mineral superior al 50 % en Mg con una gran área superficial debida al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad estructural que presenta. La estructura de la Sep consiste en láminas de tetraedros de SiO_2 invertidos cada seis unidades generándose discontinuidades en la capa octaédrica de MgO y canales paralelos. Esta estructura posee partículas con forma fibrosa de 20-40 nm de diámetro y hasta 2 μm de longitud con canales de 0.36 x 1.6 nm aproximadamente. La superficie específica teórica es de alrededor de 900 m^2/g . También tiene propiedades reológicas, que le permiten formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido. Al igual que las

esmectitas, son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos (Romero et al., 2008).

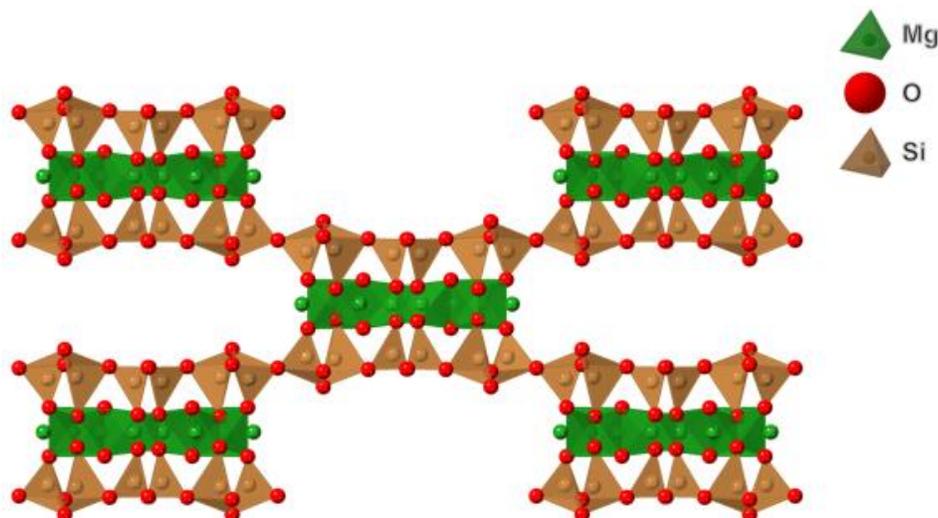


Figura 2.4. Estructura de la arcilla Sep.

2.7 Organoarcillas

Modificar el carácter de la superficie de las arcillas naturales es una excelente alternativa para aumentar la capacidad de adsorción y favorecer la adsorción de ciertos compuestos presentes en una solución acuosa que tienen poca afinidad por las arcillas naturales. Los métodos más utilizados para modificar las arcillas naturales son la activación química y térmica, el pilariado y la adsorción de tensioactivos catiónicos. Los dos primeros han sido ampliamente utilizados para obtener arcillas para aplicaciones específicas ya que es posible mejorar el nivel de acidez y, al mismo tiempo, modificar las propiedades texturales y superficiales (Leyva et al., 2021).

Una alternativa es usar tensioactivos catiónicos para modificar las características superficiales de las arcillas. La molécula de surfactante se adsorbe en los sitios catiónicos o cargados negativamente de arcilla natural, y la naturaleza superficial de la arcilla cambia de catiónica a aniónica, por lo que la naturaleza de la superficie cambia de hidrófila a organofílica e hidrofóbica. Por lo tanto, la Oy tiene una mayor capacidad para adsorber compuestos orgánicos no iónicos y aniones metálicos en una solución acuosa (Leyva et al., 2021).

Los tensioactivos catiónicos más utilizados para sintetizar Oy están típicamente compuestos por un amonio cuaternario y un grupo o cadena organofílica y tienen la fórmula química de $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$, donde R puede ser una cadena alquilo o grupo bencilo. El alquilo generalmente se compone de 1 a 18 carbonos (Lin et al., 2002; Leyva et al., 2021; Vidal et al., 2009; Zhu et al., 1997).

La intercalación de los tensioactivos dentro del espaciado entre capas ocurre en mayor cantidad cuanto mayor sea la longitud de la cadena alquilo del surfactante. Es crucial comprender las diferentes disposiciones o configuraciones del surfactante adsorbido, y estas configuraciones pueden ser monocapa, bicapa, capas pseudotrimoleculares y capas de tipo parafina y pueden formarse en la superficie externa y el espaciado entre capas (Leyva et al., 2021).

Las Oy se pueden aplicar eficazmente para eliminar diferentes tipos de contaminantes orgánicos, como colorantes aniónicos y catiónicos, compuestos orgánicos hidrófobos no iónicos, compuestos fenólicos y farmacéuticos clorados, pesticidas y herbicidas (Mortland et al., 1986; Leyva et al., 2021).

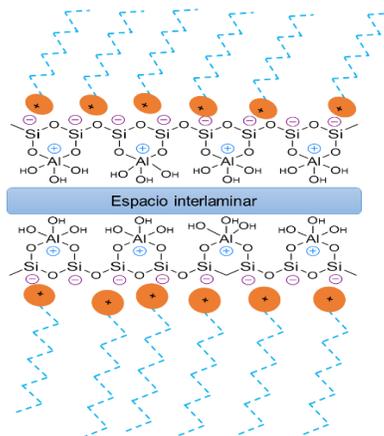


Figura 2.5 Esquema general de una Oy.

2.8 Surfactantes

Los surfactantes o agentes tensioactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto, se concentran en regiones interfaciales: aire-agua, aceite-agua y también en interfase sólido-líquido. Su actividad superficial deriva de su

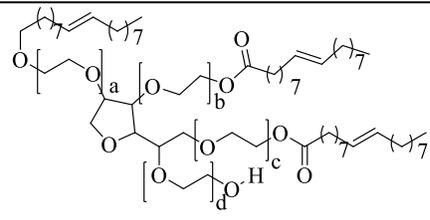
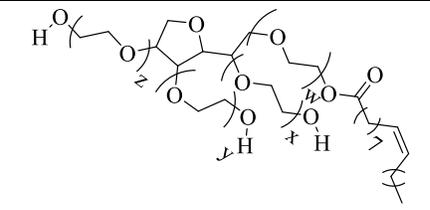
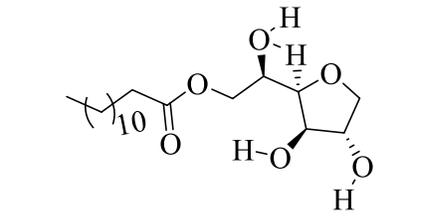
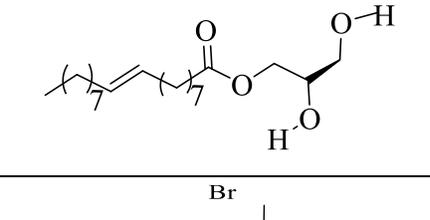
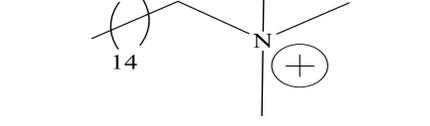
estructura anfifílica, lo que les permite actuar con compuestos polares y apolares. La clasificación de los surfactantes en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros se hace en función de la zona hidrofílica de la molécula. Una de las propiedades más interesantes de este tipo de sustancias es la capacidad que poseen de formar agregados moleculares en solución acuosa cuando su concentración supera la llamada concentración micelar crítica (CMC), valores que se presentan generalmente entre 10^{-4} y 10^{-2} M (Rosen, 1989; Díaz, 2007).

En estas condiciones los monómeros individuales se orientarán con su porción hidrofílica en contacto con la fase acuosa y su porción hidrofóbica hacia el interior del agregado. Los surfactantes se clasifican de acuerdo al HLB. El balance hidrofílico lipofílico (HLB) es una medida de la hidrofobicidad del surfactante, que se define como 1/5 del porcentaje en peso de óxido de etileno en la molécula (Zafeiri, et. al.,2017). Por otra parte, el HBL es un valor que representa la capacidad de un tensoactivo para formar emulsiones estables en sistemas agua-aceite o aceite-agua, al compararse con valores estándar establecidos de HBL para los surfactantes ácidos oleico (HBL = 1) y oleato de sodio (HBL = 20). De esta manera, valores de HBL van en una escala de 1 a 20 y valores cercanos a 1 indican que el tensoactivo forma emulsiones estables en sistemas agua-aceite es decir es lipofílico, mientras que valores de HBL cercanos a 20 señalan su capacidad para formar emulsiones estables en sistemas aceite-agua siendo de carácter hidrofílico (Islas, et. al.,2010).

Los contaminantes hidrofóbicos son transferidos a la fase acuosa desde una fase líquida no acuosa o desde una fase sólida por disminución de la tensión de la interfase resultando una acumulación de éstos en las micelas. El valor de la concentración micelar crítica, el número de monómeros que forman la micela y el tamaño y forma de éstas son características intrínsecas de la naturaleza del surfactante (Díaz, 2007).

Los cinco surfactantes usados en esta investigación son cuatro de naturaleza no iónica: Tween80, Tween85, Span20 y Span80, el único surfactante catiónico es HDTMA. Las propiedades físicas y químicas de cada uno se representan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Propiedades físicas y químicas de surfactantes.

Surfactante	Clasificación	Estructura molecular	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	HLB
Tween80	No iónico		1309.7	1.06-1.09	15
Tween85			1836	1.1	11
Span20			346.46	1.032	8.6
Span80			428.6	1.09	4.3
HDTMA	Catiónico		364.45	1.07	-

2.9 Biopolímeros

Los polímeros naturales, como los polisacáridos y las proteínas, son baratos, biocompatibles y de baja toxicidad. También pueden ser químicamente modificados, física o enzimáticamente para modular su comportamiento funcional. Biopolímeros como almidón,

celulosa, quitosano, alginato, pectina, caseína y gelatina se han utilizado para preparar superadsorbentes y se han utilizado ampliamente en muchas aplicaciones medioambientales y biomédicas, como el tratamiento de aguas residuales, la administración de fármacos, desarrollo de productos higiénicos debido a sus propiedades como bajo costo, abundancia en la naturaleza, biocompatible, estabilidad, y naturaleza hidrófila (Rakhimol et al., 2020).

La nano encapsulación tiene como ventajas un manejo más seguro y un uso más eficiente de plaguicidas con menor exposición al medio ambiente lo que garantiza la eco protección. Nanopartículas naturales (compuestas de biopolímero con una matriz reticulada densa que tiene la capacidad de incorporar una cantidad limitada de líquido) puede jugar un papel importante como sistemas de entrega eficientes para ser un proceso controlado y dirigido con el objetivo de mejorar los efectos terapéuticos y también minimizar los efectos secundarios de los pesticidas al reducir la tasa de degradación de los pesticidas al retrasar la liberación y aumentar la actividad residual (Xiang et. al., 2014).

El biopolímero que será utilizado en este proyecto es el alginato de sodio (Alg) el cual es un biopolímero proveniente de las macroalgas pardas que está compuesto principalmente por ácidos β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G) los cuales están dispersos a lo largo de la cadena polimérica (Ore et. al., 2020). La encapsulación con Alg se conoce como gelificación iónica, donde el Alg se usa como un material encapsulante que, al contacto con una solución de catión divalente o polivalente, forma un hidrogel al instante. Esta facilidad de producción permite tener una técnica de encapsulado con buenas perspectivas de aplicación industrial, no solo por el bajo costo de los materiales formadores de hidrogel, sino, además, por las mínimas pérdidas durante la gelificación iónica una vez establecidas las mejores condiciones de proceso (Muchiutti et.al.,2019).

2.10 Antecedentes

La modificación de la superficie de las arcillas para generar Oy, se ha evaluado extensamente y aprovechando la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas, de los surfactantes más aplicados se encuentran los surfactantes catiónicos como el HDTMA, ya que estos interactúan por intercambio catiónico entre los iones del espacio interlamina de la arcilla y la parte polar del surfactante, e interacciones del tipo Van der Waals entre los grupos silanoles

y aluminos de la arcilla y grupos hidroxilo de los surfactantes (Erdem, et.al.,2010). Otros surfactantes estudiados para modificar han sido de naturaleza aniónica (Isci, 2017) y no iónicos. Kang et al. (2015), evaluaron la modificación de una vermiculita y una Bent con la adsorción del surfactante Tween 80 (no iónico) y se reportó que las interacciones entre la arcilla y Tween 80 fue por apareamiento iónico, hidrofobicidad, polarización de electrones pi, y que la adsorción del surfactante se da principalmente en la parte externa de la arcilla. Además, se encontró que la Bent presenta una mayor capacidad de adsorción de Tween 80 cerca de 10 veces más que la vermiculita.

Otros autores, han reportado que la capacidad de la Bent para adsorber surfactantes aumenta directamente con el valor de HLB del surfactante, así con surfactante de HLB arriba de 10 éstos se adsorben en el espacio interlamilar y en la superficie y los surfactantes con valores menores de 10, se adsorben sólo en la superficie (Kang et al.,2015; Zhuang et al.,2017).

El uso de las Oy ha tenido un impacto muy positivo para la adsorción de diversos contaminantes de origen antropogénico, entre ellos diversos plaguicidas, antibióticos, analgésicos, productos de higiene personal y hormonas, debido a las elevadas capacidades de adsorción y rápidas velocidades de adsorción comparadas con otros adsorbentes tradicionales (Lee et al., 2002). Según lo reportado, las propiedades de las Oy para adsorber compuestos orgánicos, depende de la cantidad de surfactante adsorbido ya que ésta afecta tanto al grado de modificación, así como, al arreglo del surfactante en la superficie de la arcilla (monómero, admicela, micela) (Su et al.,2016).

En la última década, se ha evaluado la adsorción de plaguicidas en Oy, por ejemplo se comparó la capacidad de una arcilla férrica y una Oy para adsorber terbutilazina, Tbz y MCPA y se encontró que las Oy fueron más eficientes reportando porcentajes de remoción entre 30 y 100% (Durán et al., 2019).

Estudios previos demostraron que se logra encapsular en esferas de Alg, Tbz adsorbido en una halloysita modificada con surfactantes catiónicos y no iónicos de diferente HLB (Oyarvide et. al., 2023). Se investigó la cinética de adsorción y de liberación del Tbz, sobre organohalloysita y se encontró que son fenómenos muy rápidos, por lo que es necesario el uso

del Alg y con ello retrasar el tiempo de liberación. Por otro lado, estos estudios demostraron que existe capacidad de la organohalloysita para remover el Tbz y se supusieron interacciones débiles por lo que se logró la liberación-desorción de Tbz en sistemas acuosos. No obstante, no se determinó mecanismos de adsorción de Tbz. Más aún, se tiene bien reportado que la capacidad de las arcillas para adsorber compuestos en solución acuosa depende del arreglo de la arcilla de partida, estudios que aún no se reportan.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3.1 Justificación

Con la finalidad de abordar el Objetivo #2 del Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 que indica poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria, la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible, en los últimos 5 años se ha invertido en el aprovechamiento de la nanotecnología y su aplicación en cultivos y así favorecer su eficiencia. Un ejemplo de esto es el desarrollo y aplicación de los nano plaguicidas, los cuales presentan una mayor eficiencia a los plaguicidas comerciales. Mejor aún, contienen aproximadamente 0.1%w de principio activo (casi 20 veces menos que los comerciales), siendo ésta la cantidad justa requerida por la planta y así evitar grandes residuos que contaminan suelo, agua y aire. El desarrollo de los nano plaguicidas en sistemas de liberación prolongada ha demostrado ser una alternativa viable, sustentable y sostenible; sin embargo, para aumentar la eficiencia de estos sistemas es necesario el buen entendimiento de las interacciones entre los diferentes componentes que estructuran al nano plaguicida. En este sentido, aún hay mucho que explorar ya que es necesario evaluar los fenómenos de adsorción involucrados en la primera etapa de síntesis y consecuentemente, los mecanismos de liberación-desorción. Debido a que los fenómenos de liberación dependen de la morfología, porosidad y magnitud de las interacciones, es importante incluso evaluar el efecto del arreglo estructural del material base, como las arcillas.

3.2 Hipótesis

La carga negativa superficial característica de estos minerales cristalinos se puede cambiar mediante el uso de surfactantes ya que al ser moléculas anfífilas son capaces de modificar el medio en el que se encuentren orientando la parte polar hacia el medio hidrofílico y la región polar hacia la parte no polar; mejorando así la afinidad de las arcillas a diversos compuestos orgánicos favoreciendo interacciones organofílicas que serán capaces de servir como matriz para el plaguicida Tbz y con la presencia del Alg un biopolímero que combinando sus propiedades y ventajas de usar un biopolímero en la nano formulación se dará lugar a un nano plaguicida de liberación controlada.

3.3 Objetivo general

Elucidar el mecanismo de adsorción de Tbz sobre Oy basadas en arcillas con diferente morfología (laminar y fibrosa) y surfactantes de diferente naturaleza (no iónicos y catiónicos). Investigar las cinéticas de adsorción y liberación de Tbz sobre Oy e identificar el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción. Finalmente, comparar las cinéticas de liberación de la Oy y capsulas de bionanomateriales de Oy-Alg.

3.3.1 Objetivos específicos

- i. Sintetizar y caracterizar Oy basadas en Bent como arcilla laminar y en Sep, como arcilla fibrosa. Cada una de las arcillas se modificará con 5 surfactantes con diferente naturaleza iónica y HLB (Span 20, Span 80, Tween 80 y Tween 85) y catiónico (HDTMA).
- ii. Investigar el efecto de pH, temperatura y reversibilidad del equilibrio de adsorción de Tbz sobre Oy.
- iii. Elucidar el mecanismo de adsorción de Tbz sobre Oy.
- iv. Estudiar las cinéticas de adsorción de Tbz sobre Oy.
- v. Investigar la liberación de Tbz sobre Oy y comparar con la velocidad de liberación de capsulas de bionanocompositos Oy/Alg, en solución acuosa.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Equipos y reactivos

4.1.1 Tbz

Se utilizó el plaguicida Tbz grado reactivo para todos los experimentos de la marca ChemCruz el cual presenta una pureza de 98.7% siendo este un sólido cristalino color blanco, con peso molecular de 307.82 g/mol y una solubilidad en agua de 36 mg/L.

El Tbz en solución acuosa puede presentarse en 4 especies dependiendo del pH de la solución, en la Figura 5.4 se muestra el diagrama de especiación del plaguicida. El Tbz tiene dos pKa: de 13.85 y 2.01 (Chemicalize, 2023) y según se puede observar en la Figura 4.1 que la especie predominante es la especie neutra, ya que esta se localiza en un rango de $2 < \text{pH} < 13$, a $\text{pH} < 2$ se encuentra principalmente en su forma protonada y en el rango de pH de 12 a 14 también existe la molécula en su forma desprotonada.

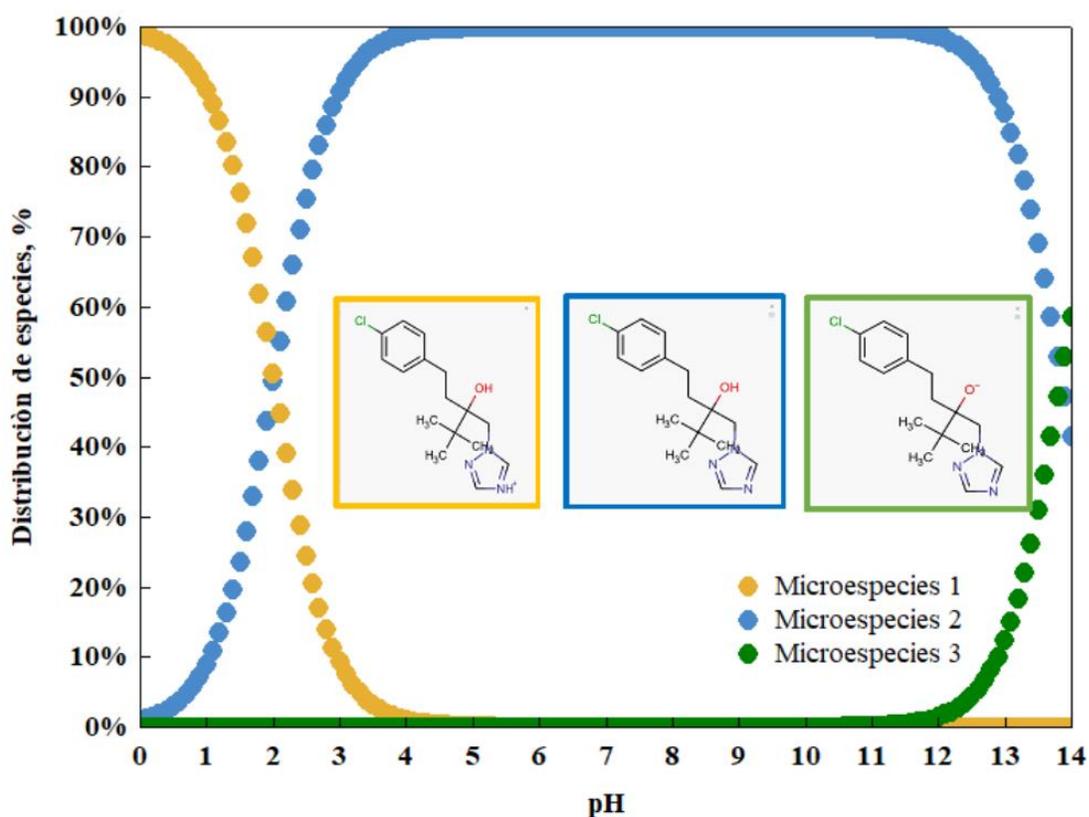


Figura 4.1 Diagrama de especies de Tbz.

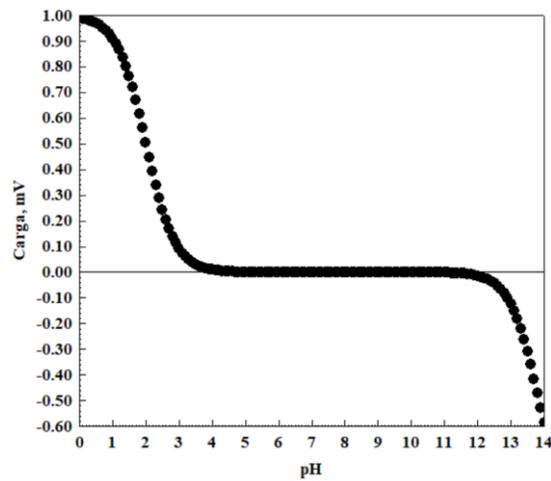


Figura 4.2. Punto isoelectrico de Tbz.

La carga de la molécula se comprueba con el potencial zeta de la Figura 4.2 ya que en el rango de pH 3 a 12 se encuentra con una carga de 0 lo que coincide con el diagrama de especiación donde predominada la molécula neutra en ese rango de pH; mientras que a $\text{pH} < 3$ tiene carga positiva.

4.1.2 Arcillas Naturales

Se utilizó una bentonita cálcica (Bent) y sepiolita (Sep) suministrada por la empresa ABAPSA y SEPIOLSA respectivamente. Estas arcillas provienen de un yacimiento en Guadalcázar, San Luis Potosí (Bent), Madrid, España (Sep). En la Tabla 4.1 se muestran el área superficial y capacidad de intercambio catiónico de las arcillas naturales empleadas en el desarrollo de este proyecto, así como el espectrograma de cada arcilla natural los cuales se muestran en la Figura 4.3 donde cada arcilla muestra los picos característicos de su morfología además de las impurezas propias de estos materiales cristalinos la dolomita y el cuarzo.

Tabla 4.1 Características de las arcillas naturales.

Arcilla	CIC meq/g	Área específica m^2/g	Diámetro promedio de poro nm
Bent	1.06	42	5.93
Sep	0.436	194	6.17

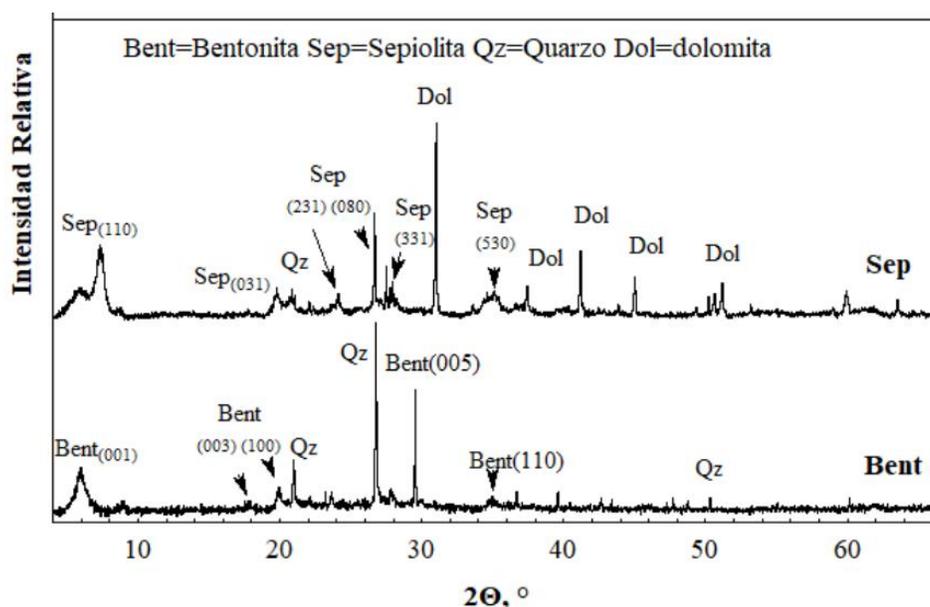


Figura 4.3 Difractograma de Bent y Sep natural.

4.1.3 Otros reactivos

Los demás reactivos utilizados en los experimentos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Reactivos utilizados.

Reactivo	Marca	Aplicación
Acetonitrilo	Tedia	Fase móvil para detectar
Ácido Acético	J.T. Baker	Tbz
Ácido Clorhídrico		Preparación de buffer pH 3,7,9
Ácido Nítrico	Fermont	Preparación de buffer pH 3-11
Alginato de sodio	Golden Bell	Encapsular el nano plaguicida
Bromuro de Hexadecil trimetil amonio (HDTMA)	Sigma Aldritech	Obtener Oy

Continuación Tabla 4.2.

Reactivo	Marca	Aplicación
Cloruro de Calcio	J.T. Baker	Sintetizar esferas de hidrogel
Etanol absoluto	Karal	Solubilizar Tbz
Hidróxido de Sodio	Fermont	Preparación de buffers
Span 20	Sigma Aldritech	
Span 80	Sigma Aldritech	
Tween 80	Sigma Aldritech	Obtener Oy
Tween 85	Sigma Aldritech	

4.1.4 Equipos

En la Tabla 4.3 se enlistan los equipos utilizados en este proyecto, así como una breve explicación de su aplicación.

Tabla 4.3 Equipos utilizados.

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Espectrofotómetro infrarrojo	ThermoFisher	Nicolet iS10	Identificar los grupos funcionales de los materiales
Cromatógrafo de Líquidos de alta resolución	Alliance	Waters e2695	Cuantificar la concentración de Tbz en solución acuosa
Zetámetro	Malvern	Zetasizer Nano SZ	Determinar potencial z de los materiales
Balanza analítica	Shimadzu	AUW220D	Medir la masa de reactivos

Continuación Tabla 4.3

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Potenciómetro con electrodo medidor de pH	Thermo Scientific	Orion Star A111	Determinar pH de las soluciones
Orbital Shaker	DLAB	SK-O330-Pro	Homogenizar las soluciones
Baño de ultrasonido	ELMA	S 25H	Favorecer la dispersión de los surfactantes en solución acuosa
Procesador ultrasónico de alta densidad	Sonics	VC750	Favorecer la dispersión de Oy para determinar potencial zeta
Estufa de calentamiento	BINDER	FD-240	Secar materiales
Placa de agitación múltiple	DLAB	MS-44-S-10	Agitación magnética en experimentos de isoterma de adsorción, cinéticas de adsorción-desorción y en síntesis de materiales
Circulador de inmersión	PolyScience	8206	Mantener constante la temperatura del baño
Centrifuga	Hermle	Z 206 A	Separar sólidos en solución acuosa

4.2 Síntesis de Oy

En la obtención de las Oy, se modificaron las arcillas naturales (Bent y Sep) previamente lavadas, secadas y tamizadas a malla 80-100, con 5 surfactantes diferentes: HDTMA, Tween 80, Tween 85, Span 20 y Span 80, cuyas características principales se describen en la Sección 2.8. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de cada surfactante, las concentraciones utilizadas se muestran en la Tabla 4.4. las cuales se eligieron en base a los resultados que se obtuvieron en un trabajo previo del grupo de investigación. Se usó como solvente agua desionizada para el caso de los hidrofílicos (HDTMA, Tween 80 y Tween 85) y agua-etanol al 70-30 %V para los lipofílicos (Span 20 y Span 80).

Tabla 4.4. Concentraciones utilizadas para modificación de arcillas naturales.

Surfactante	[C] mmol/L
Tween 80	70
Tween 85	50
Span 20	80
Span 80	80
HDTMA	80

Inicialmente, se pesaron 5 g de cada arcilla natural y se colocaron en un matraz Erlenmeyer, al cual se le añadió 100 mL de una solución de surfactante. Se dejaron en contacto durante 3 días para asegurar el equilibrio en agitación magnética y a temperatura ambiente. Se utilizó una relación m/v de 0.05 de acuerdo con la literatura (Jacobó Azuara et al., 2007). Posteriormente, se lavaron 4 veces para eliminar el exceso de surfactante de la superficie de cada Oy, se utilizó una centrifuga para separar el sólido de la solución acuosa y evitar pérdidas de material y se secaron a 35°C en una estufa durante 48 horas, se tamizó a malla 100 cada Oy para tener un tamaño de partícula homogéneo de 0.149 mm y se almacenó el material en un recipiente hermético para su posterior uso.

La nomenclatura de los materiales resultantes se estableció utilizando la abreviatura del adsorbente y el nombre del surfactante utilizado según corresponda; por ejemplo, la Bent modificada con una solución de HDTMA a una concentración de 80 mmol/L, su etiqueta es Bent-HDTMA; obteniendo así las siguientes 10 Oy:

Tabla 4.5 Oy obtenidas.

Bent	Sep
Bent-HDTMA	Sep-HDTMA
Bent-Tween 80	Sep-Tween 80
Bent-Tween 85	Sep-Tween 85
Bent-Span 20	Sep-Span 20
Bent-Span 80	Sep-Span 80

4.3 Adsorción de Tbz sobre Oy

Inicialmente, para determinar las Oy con mayor capacidad de adsorción de Tbz, se estudió el equilibrio de adsorción de Tbz sobre las 10 Oy a concentraciones de Tbz de 20 a 300 mg/L (concentración límite de solubilidad del Tbz en agua). Para ello se utilizó un adsorbedor de lote, que consistió en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (1), dentro de los cuales se pusieron en contacto soluciones de Tbz (2) con Oy (3). El matraz se colocó dentro de un baño con agua (4) con un recirculador (5) para mantener la temperatura de 25°C constante y en agitación magnética (6). Se puso en contacto 1 g de Oy con 100 mL de solución se utilizaron 8 concentraciones de Tbz entre 20 y 300 mg/L a pH y temperatura constante. Además, se investigó el efecto de pH y temperatura sobre la capacidad de adsorción, para ello se obtuvo los datos del equilibrio de adsorción a pH de 3, 7 y 9 a T= 25°C y el efecto de la temperatura se evaluó obteniendo datos a 25, 35 y 45 °C, a pH de 7. Ambos estudios se llevaron a cabo con I. 0.01 N.

El pH se mantuvo constante agregando gotas de HCl y NaOH en caso de ser necesario. Se tomaron alícuotas de las soluciones al inicio y al final del experimento, y éstas se filtraron y se analizaron mediante la técnica de HPLC para cuantificar la concentración inicial y final. Finalmente, se aplicó un balance de masa (Ec. 4.1) para calcular la cantidad de Tbz adsorbido

sobre las Oy. Debido a los problemas de solubilidad del Tbz, estos experimentos se realizaron por duplicado.

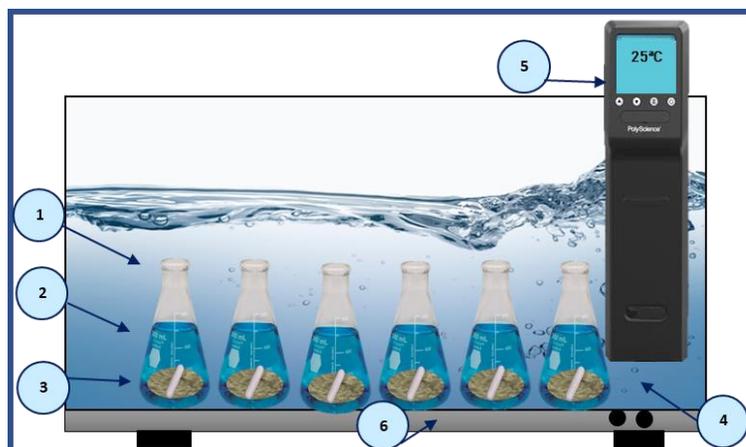


Figura 4.4 Esquema representativo del adsorbedor de lote.

$$q = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad \text{Ec. 4.1}$$

En donde:

q = Masa de Tbz adsorbido sobre la Oy, mg/g.

V = Volumen de la solución, L.

m = Masa de Oy, g.

C_o = Concentración inicial de Tbz en la solución, mg/L.

C_e = Concentración en el equilibrio de Tbz en la solución, mg/L.

La reversibilidad del proceso de adsorción de Tbz sobre Oy, se evaluó sobre los materiales Bent-HDTMA, Bent-Span80, Bent-Tween85, Sep-HDTMA, Sep-Span80 y Sep-Tween85, para ello primero se obtuvo el equilibrio de adsorción de cada material como se describió previamente, y una vez alcanzado el equilibrio se tomó una alícuota de cada punto para cuantificar la masa de Tbz adsorbida. Posteriormente, Oy cargadas con Tbz se

sedimentaron y se retiró la solución de Tbz de ellas, sin perder material adsorbente. Inmediatamente se agregaron 100 ml de solución en blanco, es decir, solución buffer sin Tbz de pH y fuerza iónica determinada, posteriormente se midió y ajustó el pH de la solución dependiendo de las condiciones del experimento. Las muestras se mantuvieron en agitación magnética a 250 RPM, se sumergieron en un baño de agua a temperatura constante de 25°C, al igual que la metodología del equilibrio de adsorción. Alcanzado el equilibrio se tomó una alícuota de la solución y a partir de la Ecuación 4.2 se determinó la masa de Tbz remanente en las Oy en equilibrio con el Tbz liberado a la solución.

$$q_{des} = q_{ads} - \frac{VC_{des}}{m} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde q_{des} y q_{ads} son la capacidad de adsorción de Tbz en la etapa de desorción y adsorción respectivamente, ambas en mg/g; C_{des} es la concentración al equilibrio de Tbz en la etapa de desorción, en mg/L. La reversibilidad del proceso de adsorción se realizó a pH 3 para los materiales Sep-Span80, Sep-Tween85, Bent-Span80, Bent-Tween85 y Bent-HDTMA y la desorción con pH de 3 y 7 a 25° C y I. 0.01 N. Para el material Sep-HDTMA se realizó la reversibilidad a pH 7 y la desorción a pH de 3 y 7 a 25°C y I. 0.01 N esto de acuerdo a los resultados obtenidos del apartado 5.10 del efecto de pH.

4.4 Cinéticas de adsorción de Tbz

Los datos de cinética de adsorción se obtuvieron en un reactor de lote para los materiales Bent-HDTMA, Bent-Span20, Bent-Span80, Bent-Tween80, Bent-Tween85, Sep-HDTMA, Sep-Span20, Sep-Span80, Sep-Tween80 y Sep-Tween85. Se prepararon soluciones de 150 mL de 40, 100, 100, 200 y 300 mg/L de concentración inicial de Tbz. De los 150 mL de solución 100 mL fueron vertidos en un matraz Erlenmeyer de 125 ml junto con 1.00 g del material adsorbente correspondiente. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura constante de 25 °C, agitación de 250 RPM, fuerza iónica de 0.01 N y pH de 7. Con el objetivo de mantener el pH constante, este se ajustó adicionando las gotas necesarias de soluciones NaOH y HNO₃ (1, 0.1 y 0.01 N). Se tomaron alícuotas de 1 ml durante diferentes tiempos, se tomaron a los 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 y 180 minutos. Las alícuotas se analizaron para conocer la masa adsorbida en función del tiempo mediante el siguiente balance de masa.

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde C_t es la concentración de Tbz en la solución a diferentes tiempos, mg/L.

4.5 Análisis de la concentración de Tbz en solución acuosa

La concentración de Tbz se analizó por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) la cual es una técnica que permite separar los componentes de una mezcla, así como cuantificar. Consiste en una fase estacionaria no polar (columna) y una fase móvil. Los componentes de la solución emigran de acuerdo con las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna. Estas interacciones químicas, determinan la separación de los contenidos en la muestra ya que la fase móvil actúa como portador de la muestra. Bajo las siguientes condiciones se cuantifico la concentración de Tbz, las cuales se han utilizado en un trabajo previo propio del grupo de investigación, el tiempo de retención de Tbz es a los 2.16 min.

*Columna C8

*Fase móvil Acetonitrilo/Ácido Acético 70:30 al 1% v/v

*Tasa de flujo 0.5 ml/min

*Longitud de onda 221 nm

Se realizó una curva de calibración tomando como base una solución patrón de 400 mg/L de Tbz en etanol al 30% y se fueron haciendo las diluciones usando el HPLC desde 4 mg/L hasta 400 mg/L, se realizó por duplicado y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.998 de los datos de concentración vs área.

4.6. Síntesis de cápsulas biohíbridas

Las cápsulas biohíbridas de Alg/Oy con Tbz como ingrediente activo se sintetizaron mediante el método de goteo, de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se preparó una solución de Alg al 2 % en peso, con agitación magnética y a 60 °C para lograr la solubilización. Simultáneamente, se prepararon 25 mL una suspensión de Oy con Tbz adsorbido al 2 % en peso, la cual se sumergió en un baño de ultrasonido durante 30 minutos y se mantuvo en agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas. El siguiente paso fue agregar lentamente el mismo volumen de la solución de Alg a la dispersión de la Oy en agitación. Enseguida se sometieron a una punta procesadora de ultrasonido para favorecer el mezclado y la dispersión de la arcilla en la fase polimérica, durante 10 minutos de forma intermitente (10 segundos encendido y 10 segundos apagado) para evitar el sobrecalentamiento y a una amplitud del 40 %. Después de mantener en agitación magnética durante tres días, se agregaron 20 mL de dicha suspensión en una bureta y se goteó lentamente en 150 mL de una solución de CaCl_2 al 2 % para formar las esferas, con agitación magnética moderada (130 rpm) para favorecer la geometría esférica, manteniendo una distancia de 2 cm entre la superficie de la solución y la boquilla de la bureta. Las cápsulas sintetizadas se lavaron con agua desionizada para quitar el exceso de CaCl_2 tres veces y se procedió a secarlas a 40°C para su posterior uso. La Figura 4.5 muestra el diagrama representativo de la síntesis.

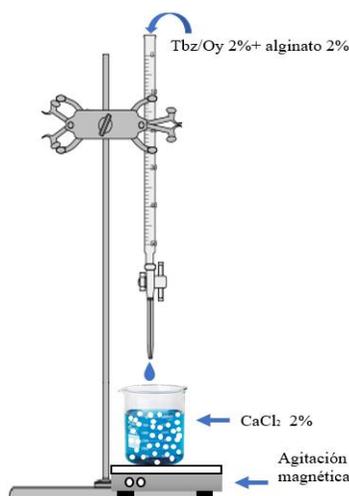


Figura 4.5 Esquema representativo de la síntesis de esferas.

4.7 Caracterización de los materiales

4.7.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Mediante el análisis infrarrojo se identifican los grupos funcionales presentes en los materiales; esta técnica aprovecha la vibración, estiramiento y deformación de los grupos funcionales que resulta de la absorción de luz infrarroja por los grupos funcionales, los cuales se ven reflejados como bandas en el espectro a determinada longitud de onda; también permite elucidar las interacciones que ocurren entre los materiales que forman las Oy, así como las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

Se realizó primeramente un espectro sin muestra es decir un blanco para eliminar las interferencias presentes en el aire como pueden ser CO₂, humedad u otro compuesto que pueda generar ruido en el análisis; posteriormente se colocó una pequeña cantidad de muestra en el porta muestras asegurando que se cubriera totalmente para que la punta de diamante del ATR quedara sobre la muestra, se procedió a realizar el análisis mediante el software OMINIC con las condiciones:

- 32 barridos
- Resolución 8.0
- Punta diamante

La punta y el porta muestras entre cada análisis se limpió con etanol absoluto entre cada muestra para asegurar eliminar cualquier residuo.

4.7.2 Difracción de Rayos X (DXR)

Los rayos X es otra región del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está en el rango de 10 nanómetros a 100 picómetros (10^{-8} a 10^{-11} cm) y energías entre 200 y 100000 eV. Se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. En la difracción de rayos X, un haz monocromático es difractado por los planos de un cristal simple y los ángulos e intensidades del haz difractado son detectados y registrados en un difractograma (Frontal, 2005)

Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y es posible realizar un análisis cuantitativo dentro de ciertos límites de detección. El análisis se efectuó con un difractómetro de Rayos X, marca Rigaku, modelo

DMAX 2000 y las condiciones de operación del difractor fueron un intervalo de 2θ de 0 a 70° , velocidad de barrido de 1.8 grados/min, intensidad del filamento de 30 mA, voltaje de fuente de 36 KVA y radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405$ nm).

El espacio basal en materiales como las arcillas es la distancia interlaminar que existe entre las capas y se calcula por medio de la Ley de Bragg:

$$d = \frac{n_d \lambda_d}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. 4.4}$$

donde:

d = distancia interlaminar, nm

n_d = Orden de difracción, normalmente toma el valor de la unidad.

λ_d = Longitud de onda del haz monocromático, 0.15405nm.

θ = Ángulo de difracción

4.7.3 Potencial Zeta

El potencial Zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática o de carga entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que afectan la estabilidad, refleja la diferencia de potencial a través de los límites de la fase sólida es decir la doble capa eléctrica de partículas electroforéticamente móviles y la fase líquida siendo la capa de dispersante que las rodea en el plano de deslizamiento que permite cuantificar la carga de un determinado material. El factor más importante que afecta al potencial zeta es el pH del medio.(Bhattacharjee, 2016).

El potencial zeta de las arcillas naturales y de las Oy se midió en un zetámetro marca Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS. El procedimiento para obtener los datos fue el siguiente: de cada material se pesaron 9 puntos de 0.01 g los cuales se agregaron a un tubo de centrífuga de 50 ml, análogo a ello se prepararon 9 soluciones buffer de diferente pH en un rango de 3 a 11, a partir de NaOH/HNO_3 con fuerza iónica constante de 0.01 N. Cada solución buffer se preparó de la siguiente manera por cada litro de solución se agregaron 4 grageas de NaOH en agua desionizada y se fue ajustando al pH requerido con diversas soluciones de HNO_3 0.01, 0.1

y 1 N posteriormente se agregaron 50 ml de cada solución buffer a cada uno de los puntos previamente pesados y se dejaron agitación mecánica en el orbital Shaker a 270 RPM durante 3 días, ajustando el pH diariamente con soluciones NaOH y HNO₃ 0.01, 0.1 y 1 N según fuera requerido; además se usó la punta de ultrasonido para dispersar bien el material en la solución, ajustando los siguientes parámetros en el controlador del equipo: 40% de amplitud, duración 10 minutos y pulso de 10 segundos.

Para el análisis se colocó 1 mL de la muestra dentro de la celda de plástico Malvern y se procedió a medir la carga superficial en el Zetámetro, se enjuago la celda con agua desionizada 2 veces entre cada medición y al final del análisis se mido el pH de cada muestra para así obtener el grafico de carga superficial vs pH.

BIBLIOGRAFIA

Abdullayev, E., & Lvov, Y. (2011). Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 10007–10026. <https://doi:10.1166/jnn.2011.5724>

Álvarez-Martín, A., Rodríguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., & Sánchez-Martín, M. J. (2016). Application of a biosorbent to soil: a potential method for controlling water pollution by pesticides. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 9192–9203. <https://doi:10.1007/s11356-016-6132-4>

Boddula, R., Trivedi, U., Pothu, R., Rajput, M. S., & Saran, A. (2019). Nanopesticides and Nanosensors in Agriculture. *Nanotechnology in the Life Sciences*, 12, 165–181. https://doi:10.1007/978-3-030-12496-0_8

Bošković, N., Brandstätter-Scherr, K., Sedláček, P., Bílková, Z., Bielská, L., & Hofman, J. (2020). Adsorption of epoxiconazole and tebuconazole in twenty different agricultural soils in relation to their properties. *Chemosphere*, 261, 127637. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127637>

Bueno, S., Durán, E., Gámiz, B., & Hermosín, M. C. (2021). Formulating low cost modified bentonite with natural binders to remove pesticides in a pilot water filter system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104623. <https://doi:10.1016/j.jece.2020.104623>

Cao, S., Li, L., Zhu, B., & Yao, Z. (2023). Alginate modifying enzymes: An updated comprehensive review of the mannuronan C5-epimerases. *Algal Research*, 69, 102952. <https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2022.102952>

Díaz-Blancas, V., Medina, D., Padilla-Ortega, E., Bortolini-Zavala, R., Olvera-Romero, M., & Luna-Bárceñas, G. (2016). Nanoemulsion formulations of fungicide tebuconazole for agricultural applications. *Molecules*, 21, 1271. <http://doi:10.3390/molecules21101271>

Durán, E., Bueno, S., Hermosín, M. C., Cox, L., & Gámiz, B. (2019). Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *Science of The Total Environment*, 672, 743-751. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.014>

Fan, J., Zhu, H., Li, R., & Chen, N. (2014). Montmorillonite Modified by Cationic and Nonionic Surfactants as High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Oil-Based Drilling Fluids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 569–576. <https://doi:10.1080/01932691.2014.91705>

Feng, P., Huang, G., Fan, C., Li, Y., Xu, C., Fu, L., & Lin, B. (2021). A dual stimuli-responsive and safer controlled release platform of pesticide through constructing UiO-66-based alginate hydrogel. *Polymer Testing*, 97, 107152. <https://doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107152>

Fojtová, D., Vašíčková, J., Grillo, R., Bílková, Z., Šimek, Z., Neuwirthová, N., ... Hofman, J. (2019). Nanoformulations can significantly affect pesticide degradation and uptake by earthworms and plants. *Environmental Chemistry*, 16, 470-481. <https://doi:10.1071/en19057>

Fried, G., Chauvel, B., Reynaud, P., Sache, I. (2017). Decreases in Crop Production by Non-native Weeds, Pests, and Pathogens. *Impact of Biological Invasions on Ecosystem Services. Invading Nature - Springer Series in Invasion Ecology*, 83-101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-45121-3_6

Gámiz, B., López-Cabeza, R., Facenda, G., Velarde, P., Hermosín, M. C., Cox, L., & Celis, R. (2016). Effect of synthetic clay and biochar addition on dissipation and enantioselectivity of tebuconazole and metalaxyl in an agricultural soil: Laboratory and field experiments. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 230, 32–41. <https://doi:10.1016/j.agee.2016.05.017>

García, E., and Suárez, M. (2012). Las arcillas: propiedades y usos. http://nutritime.com.br/arquivos_internos/artigosBK/Arcillas_%20propiedades%20y%20usos.pdf

Guégan, R. (2019). Organoclay applications and limits in the environment. *Comptes Rendus Chimie*, 22, 132–141. <https://doi.org/10.1016/J.CRCL.2018.09.004>

Hande Mert, H., & Şen, S. (2016). Synthesis and characterization of polyhipe composites containing halloysite nanotubes. *e-Polymers*, 16, 419-428. <https://doi:10.1515/epoly-2016-0175>

Herrero-Hernández, E., Andrades, M. S., Marín-Benito, J. M., Sánchez-Martín, M. J., & Rodríguez-Cruz, M. S. (2011). Field-scale dissipation of tebuconazole in a vineyard soil amended with spent mushroom substrate and its potential environmental impact. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1480–1488. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.04.023>

İşçi, S. (2017). Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. *Applied Clay Science*, 146, 7–13. <https://doi:10.1016/j.clay.2017.05.030>

Islas, D. J., Medina Moreno, S. A., Noel, J., & Rodríguez, G. (2010). Revisión / Review Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos. In *Rev. Int. Contam. Ambient*, 26, 65-84.

Jacobo Azuara, A., (2007), Adsorción de compuestos tóxicos en solución acuosa sobre organobentonita y zeolita modificada con surfactante, Tesis de Doctorado, UASLP, San Luis Potosí, S. L. P., México.

Kang, S., & Jeong, H. Y. (2015). Sorption of a nonionic surfactant Tween 80 by minerals and soils. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 143–150. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2014.11.010>

Kennedy, B. A. (1990). *Surface Mining*, 2nd edn., Port City Press, Baltimore, Maryland.

Ku, T., Liu, Y., Xie, Y., Hu, J., Hou, Y., Tan, X., Ning, X., Li, G., & Sang, N. (2023). Tebuconazole mediates cognitive impairment via the microbe-gut-brain axis (MGBA) in mice. *Environment International*, 173, 107821 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107821>

Lee, S., & KIM, S. (2002). Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science*, 22, 55–63. [https://doi:10.1016/s0169-1317\(02\)00113-8](https://doi:10.1016/s0169-1317(02)00113-8)

Lin, S.H., Cheng, M.J. (2002). Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration. *Waste Manage.* 22, 595–603. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00029-0)

Lu, D. R., Abu-Izza, K., & Mao, F. (1996). Nonlinear data fitting for controlled release devices: An integrated computer program. *International Journal of Pharmaceutics*, 129, 243–251. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(95\)04356-X](https://doi.org/10.1016/0378-5173(95)04356-X)

Lugo Medina, E., García Gutiérrez, C., David, R., Ayala, R., & Ximhai, R. (2010). Ra Ximhai Universidad Autónoma Indígena de México. *Nanotecnología y nanoencapsulación de plaguicidas*. 6, 63–67. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46112896009>

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>

Mohamed, Nagla & Kochkodan, Viktor & Zekri, Atef & Ahzi, Said. (2019). Polysulfone Membranes Embedded with Halloysites Nanotubes: Preparation and Properties. *Membranes*. 10, 2-27. <https://doi.org/10.3390/membranes10010002>

Mortland, M.M., Shaobal, S., Boyd, S.N.A. (1986). Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays Clay Miner.* 34, 581–585. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340512>

Muchiutti, G. S., López Novello, L. H., Córscico, F. A., & Larrosa, V. J. (2019). Cápsulas de alginato para la protección de polifenoles presentes en el aceite esencial de orégano. *Ciencia, Docencia y Tecnología*, 30, 218-224. <https://doi.org/10.33255/3059/687>

Murray, H. H. (2006). Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. *Developments in Clay Science*, 2, 7–31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2)

Ore B., Y., Pichilingue L, E. R., Valderrama Negrón, A. C., Ore B., Y., Pichilingue L., E. R., & Valderrama Negrón, A. C. (2020). Extracción y caracterización del alginato de sodio de la macroalga *Macrocystis pyrifera*. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 86, 276–287. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v86i3.300>

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>

Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., & Mendoza-Barron, J. (2014). Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. *Applied Clay Science*, 89, 10–17. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.12.012>

Patil, C., Borase, H., Patil, S., Salunkhe, R., & Salunke, B. (2012). Larvicidal activity of silver nanoparticles synthesized using *Pergularia daemia* plant latex against *Aedes aegypti* and *Anopheles stephensi* and nontarget fish *Poecillia reticulata*. *Parasitology Research*, 111, 555-562. <https://doi.org/10.1007/s00436-012-2867-0>

Peppas, N.A., Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers. (1985). *Pharm. Acta Helv.*, 60, 110-111.

Prudnikova, S., Streltsova, N., & Volova, T. (2020). The effect of the pesticide delivery method on the microbial community of field soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 8681–8697. <https://doi:10.1007/s11356-020-11228-7>

R. Price, B. Gaber, and Y. Lvov, J. (2001). *Microencap*, 18, 713.

R., R. K., Thomas, S., Volova, T., & K., J. (2019). *Controlled Release of Pesticides for Sustainable Agriculture*. Springer.

Ribas e Ribas, A. D., Spolti, P., Del Ponte, E. M., Donato, K. Z., Schrekker, H., & Fuentefria, A. M. (2016). Is the emergence of fungal resistance to medical triazoles related to their use in the agroecosystems? A mini review. *Brazilian Journal of Microbiology*, 47, 793–799. <https://doi:10.1016/j.bjm.2016.06.006>

Sadeghi, M. B., Ramazani S. A., A., Taghikhani, V., & Ghotbi, C. (2013). Experimental Investigation of Rheological and Morphological Properties of Water in Crude Oil Emulsions Stabilized by a Lipophilic Surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34, 356–368. <http://doi:10.1080/01932691.2012.667297>

Sapag, K., Mendioroz, S. (2001). Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clays. *Colloid Surface*, 188, 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00000-0)

Selyutina, O. Y., Khalikov, S. S., & Polyakov, N. E. (2019). Arabinogalactan and glycyrrhizin based nanopesticides as novel delivery systems for plant protection. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 5864–5872 <https://doi:10.1007/s11356-019-07397-9>

Senese Leiva, A., Hidalgo Rattá, N. A., Cano, E., & Cañari, L. (2019). Caracterización de minerales no activados y activados para posible uso como adsorbentes. *Revista Colombiana De Materiales*, 14, 102–116. <https://doi.org/10.17533/udea.rcm.340844>

Shen, Y. H. (2001). Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, 44, 989–995. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00564-6)

Siek, M., & Paszko, T. (2019). Factors affecting coupled degradation and time-dependent sorption processes of tebuconazole in mineral soil profiles. *Science of The Total Environment*, 690, 1035-1047. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.4>

Suspensión, F. /. (2018). Productos Fitosanitarios Luna ® Experience 400 SC. Luna ® Experience 400 SC. Datos generales del producto.

Svobodová, M., Šmídová, K., Hvězdová, M., & Hofman, J. (2018). Uptake kinetics of pesticides chlorpyrifos and tebuconazole in the earthworm *Eisenia andrei* in two different soils. *Environmental Pollution*, 236, 257–264. <http://doi:10.1016/j.envpol.2018.01.082>

T. Bates, F. Hildebrand, and A. Swineford, *Amer. Miner.* (1950). 35, 463-469

Valbuena, Duvan Sebastián, Meléndez-Flórez, María Paula, Villegas, Victoria Eugenia, Sánchez, Magda Carolina, & Rondón-Lagos, Milena. (2020). Daño celular y genético como

determinantes de la toxicidad de los plaguicidas. *Ciencia en Desarrollo*, 11, 25-42.

<https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11245>

Velde, B. (2010). *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer.

Velde, B. B., Alain Meunier, & Meunier, A. (2008). *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer.

Velde, B., & V. (1992). *Introduction to Clay Minerals*. Springer.

Vidal, N.C., Volzone, C. (2009). Analysis of tetramethylammonium–montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution. *Appl. Clay Sci*, 45, 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.013>

Volova, T. G., Prudnikova, S., Boyandin, A. N., ZHILA, N., Kiselev, E., Shumilova, A., ... Thomas, S. (2019). Constructing slow-release fungicide formulations based on poly-3-hydroxybutyrate and natural materials as a degradable matrix. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 7569-7586. <https://doi:10.1021/acs.jafc.9b01634>

Xu, S., Boyd, S.A. (1995). Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environ. Sci. Technol.* 29, 3022–3028. <https://doi.org/10.1021/es00012a020>

Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, H. Möhwald, and R. R. Price. (2008). *ACS Nano*, 2, 814-820

Zafeiri, I., Horridge, C., Tripodi, E., & Spyropoulos, F. (2017). Emulsions Co-Stabilised by Edible Pickering Particles and Surfactants: The Effect of HLB Value. *Colloid and Interface Science Communications*, 17, 5–9. <https://doi:10.1016/j.colcom.2017.02.001>

Zhang, L., Lyu, T., Ramírez Vargas, C. A., Arias, C. A., Carvalho, P. N., & Brix, H. (2018). New insights into the effects of support matrix on the removal of organic micro-pollutants and the microbial community in constructed wetlands. *Environmental Pollution*, 240, 699–708. <https://doi:10.1016/j.envpol.2018.05.028>

Zhou, W., Wang, X., Chen, C., & Zhu, L. (2013). Enhanced soil washing of phenanthrene by a plant-derived natural biosurfactant, Sapindus saponin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 122–128. <https://doi:10.1016/j.colsurfa.2013.02.05>

Zhu, L., Li, Y., Zhang, J. (1997). Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1407–1410. <https://doi.org/10.1021/es960641n>

Zhuang, G., Zhang, Z., Wu, H., Zhang, H., Zhang, X., & Liao, L. (2017). Influence of the nonionic surfactants' nature on the structures and properties of organo-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 518, 116–123. <https://doi:10.1016/j.colsurfa.2017.01.014>