

ELABORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON NITRÓGENO A BASE DE UREA PARA USO AGRÍCOLA

PREPARATION OF UREA-BASED NITROGEN NANOPARTICLES FOR AGRICULTURAL USE

Miguel A. Cruz-Hernández¹, Elba Ronquillo-de Jesus², Abel Nolasco-Quevedo¹, María de J. Perea-Flores³,
Erwin San Juan-Martínez⁴, Libia I. Trejo-Téllez¹, Miguel A. Aguilar-Méndez^{4*}

¹Edafología. Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo. 56230. Montecillo, Estado de México. ²Dirección de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Politécnica de Francisco I. Madero. Tepatepec, Hidalgo. 42660, México. ³Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, Avenida Luis Enrique Erro S/N, Ciudad de México. 07738, México. ⁴CICATA Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaria No. 694, Ciudad de México, 11500, México. (maguilarme@ipn.mx)

RESUMEN

La aplicación de la nanotecnología para el diseño de materiales de utilidad en la agricultura ha tomado importancia en años recientes. El objetivo de esta investigación fue elaborar, por medio de secado por aspersión, un nanofertilizante con base en alginato de sodio y urea. Los compuestos de prueba se caracterizaron con microscopía electrónica de barrido (MEB), energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y potencial Zeta. Las nanopartículas obtenidas tuvieron forma esférica, superficie lisa, tamaño promedio de 600 nm. y carga superficial de -39 ± 3 mV. Los resultados de FTIR, DSC y EDS corroboraron la presencia y distribución homogénea de la urea en la matriz polimérica. Las características presentadas por las partículas son adecuadas para continuar su evaluación en un sistema de liberación lenta porque se puede controlar la descarga del fertilizante.

Palabras clave: nanopartícula, alginato, nitrógeno, urea, secado por aspersión

INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es esencial en los cultivos porque es parte de los aminoácidos, proteínas, clorofila, y componentes en las membranas celulares. El nitrógeno estimula el crecimiento de la planta, en especial en la etapa vegetativa inicial, incrementa el

ABSTRACT

The use of nanotechnology for the design of useful materials in agriculture has become important in recent years. The objective of this research was aimed at preparing a nano-fertilizer based on sodium alginate and urea, by means of spray drying. The test compounds were characterized with scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and Zeta potential. The obtained nanoparticles had a spherical shape, a smooth surface, an average size of 600 nm and a surface charge of -39 ± 3 mV. The results of FTIR, DSC and EDS corroborated the presence and homogeneous distribution of urea in the polymer matrix. The characteristics presented by the particles are suitable for further evaluation in a slow-release system since the discharge of the fertilizer can be controlled.

Key words: Nanoparticle, alginate, nitrogen, urea, spray drying.

INTRODUCTION

Nitrogen is essential in crops because it is part of the amino acids, proteins, chlorophyll, and components in the cell membranes. Nitrogen stimulates plant growth, especially in the initial vegetative stage, increases leaf area index and prolongs leaf life. In addition, it increases the number of sprouts during flowering, and the number of flowers and yield (Xiaoyu *et al.*, 2013; Leghari *et al.*, 2016). Urea is one of the most important commercial nitrogenous fertilizers. However, its application on the soil involves significant nitrogen losses due to the volatilization of NH_3 into the atmosphere and

* Autor para correspondencia ♦ Author for correspondence.

Recibido: mayo, 2019. Aprobado: junio, 2020.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 54: 1031-1041. 2020.

índice de área foliar y prolonga la vida foliar. Además, aumenta el número de brotes durante la floración, el número de flores y el rendimiento (Xiaoyu *et al.*, 2013; Leghari *et al.*, 2016). La urea es uno de los fertilizantes nitrogenados comerciales más importantes. Sin embargo, su aplicación en el suelo involucra pérdidas significativas de nitrógeno por la volatilización de NH_3 a la atmósfera y la emisión de gases de efecto invernadero (Yamamoto *et al.*, 2016). Las plantas no aprovechan 40 a 70% del nitrógeno aplicado en fertilizantes convencionales debido a que se pierde en el ambiente (Solanki *et al.*, 2015).

La demanda creciente de fertilizantes y la necesidad urgente de un uso más eficiente de estos materiales llevaron al desarrollo de nanofertilizantes con características de liberación lenta o controlada. Los nanofertilizantes son productos nanométricos que proveen nutrimentos a un cultivo y tienen el potencial de superar en gran medida a los fertilizantes convencionales, porque podrían proporcionar mecanismos para sincronizar la liberación de los nutrimentos de acuerdo con la absorción de los cultivos; esto debido a la no interacción de los compuestos con el suelo, el agua y los microorganismos (DeRosa *et al.*, 2010). Los fertilizantes basados en la nanotecnología tendrían la capacidad de mejorar el crecimiento y rendimiento de los cultivos, mejorar la eficiencia en el uso de fertilizantes, reducir la pérdida de nutrimentos y minimizar los impactos ambientales adversos (Liu and Lal, 2015).

La definición de “nano” depende de cada disciplina ya que en el área de alimentos y agricultura se emplean sistemas “multicomponentes” de tamaños mayores a 100 nm que presentan propiedades únicas y diferentes a las de los mismos materiales, pero en una escala mayor. De acuerdo con Mastronardi *et al.* (2015), para el caso específico de fertilizantes y suplementos, el término “nano” aplica para los materiales con una, dos o tres dimensiones menores a 1000 nm, que exhiben propiedades únicas no vistas en los materiales en bulto. En dicho sentido, el término “nanopartícula” es acorde con las características de los materiales reportados. Es pertinente comentar que, a manera de soporte de lo ya expuesto, nuestro grupo ha efectuado estudios relacionados con la elaboración y aplicación de nanofertilizantes con características similares a las del material consignado aquí (Miranda-Villagómez *et al.*, 2019a; 2019b; San Juan-Martínez *et al.*, 2020).

the emission of greenhouse gases (Yamamoto *et al.*, 2016). Plants do not take advantage of 40 to 70% of the nitrogen applied in conventional fertilizers because it is lost in the environment (Solanki *et al.*, 2015).

The growing demand for fertilizers and the urgent need for more efficient use of these materials led to the development of nano-fertilizers with slow or controlled release characteristics. Nanofertilizers are nanometric products that provide nutrients to a crop and have the potential to greatly surpass conventional fertilizers because they could provide mechanisms to synchronize the release of nutrients according to the absorption of the crops; this is due to the non-interaction of the compounds with the soil, water, and microorganisms (DeRosa *et al.*, 2010). Nanotechnology-based fertilizers would have the capacity to improve crop growth and yield, improve fertilizer use efficiency, reduce nutrient loss, and minimize adverse environmental impacts (Liu and Lal, 2015).

The definition of “nano” depends on each discipline, since in the area of food and agriculture, “multi-component” systems of sizes greater than 100 nm are used that possess unique and different properties to those of the same materials, but on a larger scale. According to Mastronardi *et al.* (2015), for the specific case of fertilizers and supplements, the term “nano” applies to materials with one, two or three dimensions smaller than 1000 nm, which display unique properties not seen in bulk materials. In this sense, the term “nanoparticle” is in accordance with the characteristics of the reported materials. It is pertinent to note that, as a background of what has already been exposed, our group has carried out studies related to the preparation and application of nanofertilizers with similar characteristics to those of the material consigned here (Miranda-Villagómez *et al.*, 2019a; 2019b; San Juan-Martínez *et al.*, 2020).

Biopolymers offer a variety of properties which are suitable for the slow release of encapsulated materials. These compounds receive great attention due to their applications in diverse fields, especially in areas of health and agriculture (Kumar *et al.*, 2014). Alginate, extracted from brown algae, is a linear, unbranched polysaccharide, consisting of units of β -D-mannuronic acid and α -L-guluronic acid linked by 1-4 glycosidic bonds (Ramos *et al.*, 2015). Due to its biocompatibility and lack of

Los biopolímeros ofrecen una variedad de propiedades las cuales son apropiadas para la liberación lenta de materiales encapsulados. Estos compuestos reciben gran atención debido a sus aplicaciones en campos diversos, en especial en áreas de salud y agricultura (Kumar *et al.*, 2014). El alginato, extraído de algas pardas, es un polisacárido lineal no ramificado conformado por unidades de ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico unidas por enlaces glucosídicos 1-4 (Ramos *et al.*, 2015). Debido a su biocompatibilidad y nula toxicidad, el alginato de sodio se utiliza como agente acarreador para la liberación lenta de fármacos (Bagre *et al.*, 2013; Tahtat *et al.*, 2013), inoculantes microbianos (Schoebitz *et al.*, 2013) y pesticidas (Kumar *et al.*, 2014). Sin embargo, existe muy poca evidencia de su uso en sistemas de liberación lenta de fertilizantes agrícolas.

De Matos *et al.* (2018) diseñaron matrices de alginato de sodio con incorporaciones de partículas de sílice biogénica para el atrapamiento y liberación de nitrato de amonio. La mayoría de las partículas obtenidas presentaron tamaños dentro del intervalo de 2.0-4.8 μm , y mostraron propiedades de liberación lenta de su carga. La patente US3338700 trata sobre un fertilizante tipo-tableta adaptado para descomponerse con lentitud bajo la influencia de las bacterias del suelo. De acuerdo con el inventor, al emplear de 1 a 5% de alginato de sodio en la composición de la tableta, le ofrece a ésta buenas características de desintegración y dispersión. Debido a lo anterior, el objetivo del presente estudio fue elaborar nanopartículas de alginato de sodio cargadas con urea y determinar sus características fisicoquímicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Sustancias químicas

Para la elaboración del nanofertilizante se empleó alginato de sodio (Sigma-Aldrich, EUA), urea (Productos Químicos de Monterrey S.A. de C.V., México) y glutaraldehído (Merck, Alemania). Agua desionizada (18MW cm^{-1}) se utilizó en todos los experimentos y análisis.

Elaboración del nanofertilizante

Para la elaboración del nanofertilizante se diluyeron por separado 0.2 g de urea en 20 mL de agua y 0.4 g de alginato de sodio en 80 mL de agua a 120 °C. Las soluciones se filtraron (0.45 μm , Millipore) y mezclaron. La solución resultante se agitó

toxicity, sodium alginate is used as a carrier agent for slow release of drugs (Bagre *et al.*, 2013; Tahtat *et al.*, 2013), microbial inoculants (Schoebitz *et al.*, 2013), and pesticides (Kumar *et al.*, 2014). However, there is very little evidence of their use in slow-release agricultural fertilizer systems.

De Matos *et al.* (2018) designed sodium alginate matrices incorporating biogenic silica particles for the trapping and release of ammonium nitrate. Most of the particles obtained had sizes within the range of 2.0 - 4.8 μm and showed slow-release properties of their load. Patent US3338700 is a tablet type fertilizer adapted to decompose slowly under the influence of soil bacteria. According to the inventor, by employing 1 to 5% sodium alginate in the tablet's composition, it offers good disintegration and dispersal characteristics. Due to the above, the objective of this study was to prepare sodium alginate nanoparticles loaded with urea and to determine its physicochemical characteristics.

MATERIALS AND METHODS

Chemical substances

Sodium alginate (Sigma-Aldrich, USA), urea (Productos Químicos de Monterrey S.A. de C.V., Mexico) and glutaraldehyde (Merck, Germany) were used to prepare the nanofertilizer. Deionized water (18MW cm^{-1}) was used in all experiments and analyses.

Nanofertilizer preparation

For the preparation of the nanofertilizer, 0.2 g of urea were diluted separately in 20 mL of water and 0.4 g of sodium alginate in 80 mL of water at 120 °C. The solutions were filtered (0.45 μm , Millipore) and mixed. The resulting solution was stirred at 120 °C for 60 min; at the end, the solution was sonicated in an ultrasonic bath (TI-H-5, Elma, Germany) for 60 min. After that process, 4 mg of glutaraldehyde were added, and the solution was stirred again at room temperature for 20 h. A Nano Spray Dryer B-90 (Büchi, Switzerland), with a 0.4 μm membrane, was used for the formation of the nanoparticles. The drying temperature of the equipment was 100 °C at a pressure of 3500 Pa.

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray

First, the samples were coated with gold by sputtering (Desk IV, Denton Vacuum unit). The morphology, size, and elemental analysis of the nanoparticles were determined with a JSM-

a 120 °C 60 min; al término, la solución se sometió a sonicación en un baño ultrasónico (TI-H-5, Elma, Germany) durante 60 min. Después de ese proceso, se agregaron 4 mg de glutaraldehído y la solución se agitó de nuevo a temperatura ambiente durante 20 h. Para la formación de las nanopartículas se empleó un Nano Spray Dryer B-90 (Büchi, Suiza), con una membrana de 0.4 µm. La temperatura de secado del equipo fue 100 °C a una presión de 3500 Pa.

Microscopia electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X

Primero, las muestras se recubrieron con oro mediante pulverización catódica (sputtering en inglés; con el equipo Desk IV, Denton Vacuum). En las nanopartículas se determinó su morfología, tamaño y análisis elemental con un microscopio electrónico de barrido JSM-6390LV (JEOL, Japón), equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS). Las micrografías se obtuvieron en una magnificación de 7000X con el uso de un voltaje acelerador de 20 kV.

Potencial Zeta

La carga superficial de las partículas en solución o potencial Zeta se determinó con un Zetasizer nano (ZS ZEN3600, Malvern Instruments, UK). Para realizar el análisis se diluyeron 2.5 mg de muestra en 10 mL de amortiguador de fosfato a pH 7.4, y se agitaron 10 min. Alícuotas de 1 mL se tomaron para realizar la lectura en el equipo, a temperatura ambiente. Los cálculos de movilidad electroforética se convirtieron en valores de potencial Zeta, con base en el modelo de Smoluchowski (Smoluchowski, 1921). La carga eléctrica promedio se obtuvo a partir del registro de 10 lecturas.

Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas de las nanopartículas y sus precursores se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido, DSC Pyris 1 (Perkin Elmer, EUA). Muestras de 2 mg en cápsulas de aluminio (No. 0219-0062) se pesaron y sellaron. La velocidad de calentamiento del equipo fue 10 °C min⁻¹, en un intervalo de temperatura de 30 - 200 °C. La calibración de la temperatura y del flujo de calor se realizó con un material de referencia (Indium, No. 0319-0033). En todas las mediciones una cápsula vacía se utilizó como referencia.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para evaluar las posibles interacciones entre la urea y alginate dentro de la nanopartícula, se realizaron determinaciones de

6390LV scanning electron microscope (JEOL, Japan), equipped with an energy dispersive X-ray detector (EDS). The micrographs were obtained at a magnification of 7000X with the use of a 20 kV accelerating voltage.

Zeta potential

The surface charge of the particles in solution or Zeta potential was determined with a nano Zetasizer (ZS ZEN3600, Malvern Instruments, UK). To carry out the analysis, 2.5 mg of sample were diluted in 10 mL of phosphate buffer at pH 7.4 and stirred for 10 min. 1 mL aliquots were taken to carry out readings in the equipment at room temperature. Calculations of electrophoretic mobility were converted into Zeta potential values, based on Smoluchowski's model (Smoluchowski, 1921). The average electric charge was obtained from the recording of 10 readings.

Differential scanning calorimetry

The thermal properties of the nanoparticles and their precursors were analyzed with a differential scanning calorimeter, DSC Pyris 1 (Perkin Elmer, USA). 2 mg samples in aluminum capsules (No. 0219-0062) were weighed and sealed. The heating rate of the equipment was 10 °C min⁻¹, in a temperature range of 30 - 200 °C. Temperature and heat flow calibration was performed with a reference material (Indium, No. 0319-0033). An empty capsule was used as a reference for all measurements.

Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)

To evaluate possible interactions between urea and alginate within the nanoparticle, FTIR determinations were performed in the Cary 630 unit (Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA). The analyses were carried out with an attenuated total reflectance (ATR) cell, in a range of 4000 - 600 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹ in 32 steps (scans).

RESULTS AND DISCUSSION

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDS)

Figure 1 shows a SEM image of the processed nanoparticles and their size distribution histogram. It is possible to observe that the particles presented uniform spherical morphology and smooth surface (Figure 1A), with dimensions from 100 to 1300 nm, but an average size of 600 nm (Figure 1B).

FTIR, en el equipo Cary 630 (Agilent Technologies, Santa Clara, California, EEUU). Los análisis se realizaron con una celda de reflectancia total atenuada (ATR), en un intervalo de 4000 - 600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} en 32 pasos (*scans*).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersiva de rayos X (EDS)

La Figura 1 muestra una imagen de MEB de las nanopartículas elaboradas y su histograma de distribución de tamaños. Es posible observar que las partículas presentaron morfología esférica uniforme y superficie lisa (Figura 1A), con dimensiones de 100 a 1300 nm, pero un tamaño promedio de 600 nm (Figura 1B). La distribución de tamaños de las partículas siguió una distribución normal ($R^2 = 0.87$). Al realizar un microanálisis mediante EDS (Figura 2) a una zona aleatoria de muestra (Figura 2A), se pudo determinar la composición elemental de las partículas (Figura 2B) y se corroboró la presencia de nitrógeno en 16%, lo que corresponde con la cantidad teórica de nitrógeno agregada durante la preparación de las muestras. Además, por medio de un mapeo del nitrógeno por EDS, se observó que dicho elemento tuvo una distribución uniforme por toda la matriz polimérica (Figura 2C).

Potencial Zeta

La determinación del potencial Zeta o carga superficial permite hacer predicciones acerca de la

The size distribution of the particles followed a normal distribution ($R^2 = 0.87$). By performing microanalysis by EDS (Figure 2) on a random sample zone (Figure 2A), the elemental composition of the particles could be determined (Figure 2B), and the presence of nitrogen was confirmed at 16%, which corresponds to the theoretical amount of nitrogen added during sample preparation. In addition, it was observed that this element was uniformly distributed throughout the polymer matrix (Figure 2C) through EDS mapping of the nitrogen.

Zeta potential

The determination of the Zeta potential or surface charge allows predictions about the stability of dispersed nanoparticles in an aqueous medium. The higher the absolute value of the Zeta potential, the lower the aggregation of particles tends to be. According to Cacia *et al.* (2019), Zeta potential values $\geq |30|$ mV indicate that nanoparticles in a nanofluid remain dispersed due to electrostatic repulsions between them. The average Zeta potential value for alginate nanoparticles was -36 ± 4 mV, while the value for urea-loaded particles was -39 ± 3 mV. These values allow inferring that the nanoparticles of the nanofertilizer will present good stability if they are incorporated to nutrient solutions or when they are part of the soil solutions, because due to their high Zeta potential value, they will remain dispersed without aggregation among them.

The negative charge of the nanoparticles was very similar even with the incorporation of urea, which

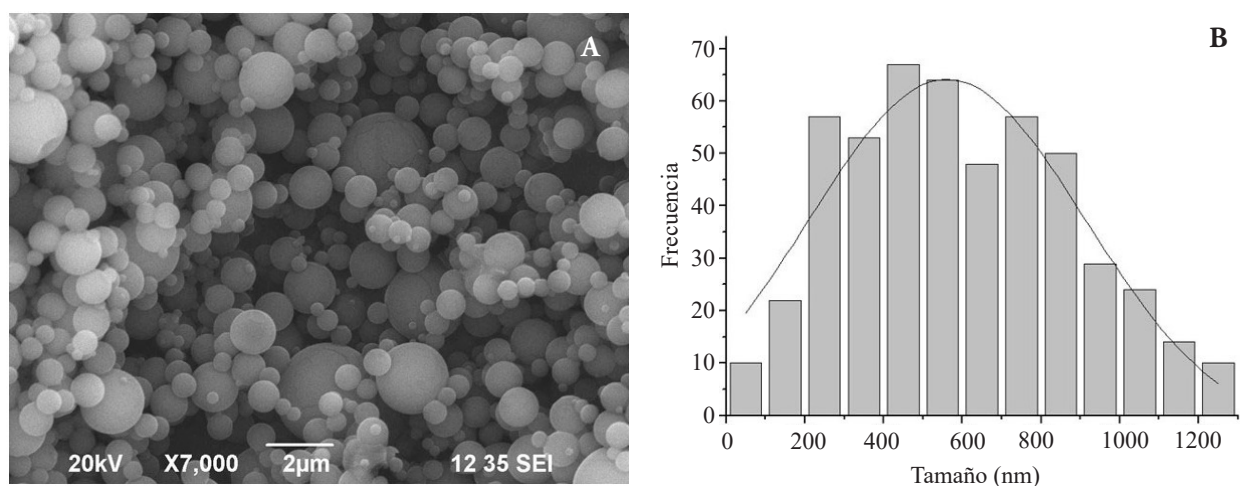


Figura 1. Micrografía de MEB que muestra la forma y tamaño de las partículas (A), e histograma de distribución de tamaños (B).
Figure 1. SEM micrograph showing the shape and size of the particles (A), and size distribution histogram (B).

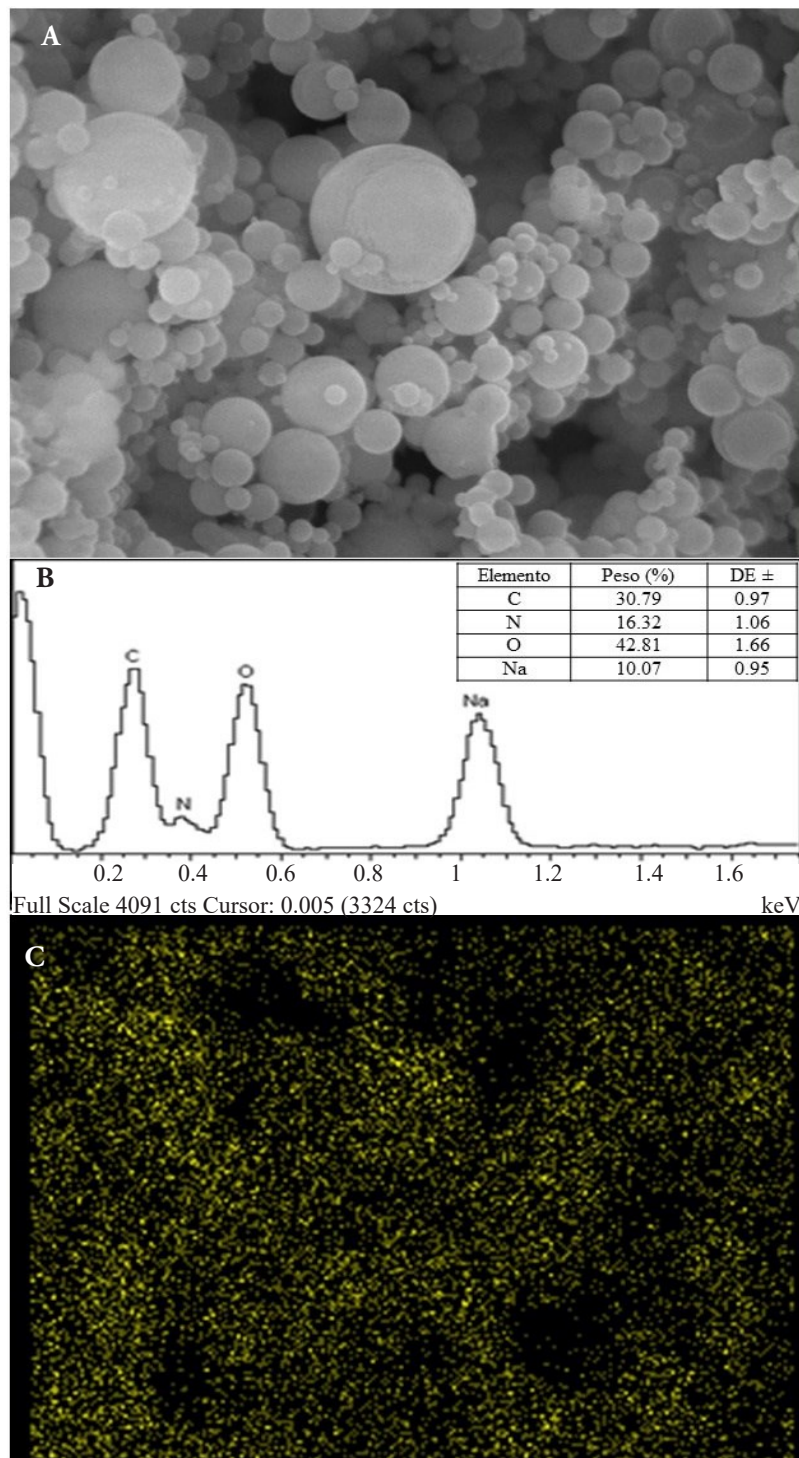


Figura 2. Análisis elemental del nanofertilizante: A) imagen de MEB que muestra la zona de análisis; B) espectro de EDS que indica la composición elemental; C) mapeo de EDS que muestra la distribución uniforme de nitrógeno en la zona de análisis.

Figure 2. Elemental analysis of the nanofertilizer: A) SEM image showing the analysis area; B) EDS spectrum indicating the elemental composition; C) EDS mapping showing the uniform distribution of nitrogen in the analysis area

estabilidad de nanopartículas dispersas en un medio acuoso. Entre mayor sea el valor absoluto de potencial Zeta, la agregación de las partículas tenderá a ser menor. De acuerdo con Cacia *et al.* (2019), valores de potencial Zeta $\geq |30|$ mV indican que las nanopartículas de un nanofluido se mantienen dispersas debido a repulsiones electrostáticas entre ellas. El valor de potencial Zeta promedio de las nanopartículas de alginato fue -36 ± 4 mV, mientras que el valor para las partículas cargadas con urea fue -39 ± 3 mV. Estos valores permiten inferir que las partículas del nanofertilizante presentarán buena estabilidad si se incorporan a soluciones nutritivas o al formar parte de las soluciones del suelo, porque debido a su valor alto de potencial Zeta se mantendrán dispersas sin agregación entre ellas.

La carga negativa de las nanopartículas fue muy similar incluso con la incorporación de urea, lo cual se explicaría por un valor alto en la relación superficie/volumen de las partículas. La naturaleza química de los polímeros es un factor con influencia determinante en la carga superficial de partículas en suspensión; por tanto, el comportamiento aniónico de las suspensiones examinadas en este estudio se puede atribuir a la carga negativa de los grupos carboxilo del alginato (Rescignano *et al.*, 2015). Katuwavila *et al.* (2016) reportaron valores similares de potencial Zeta para nanopartículas de alginato y nanopartículas de alginato cargadas con hierro.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros FTIR de los precursores empleados (alginato y urea) y de las nanopartículas con y sin carga se muestran en la Figura 3. El espectro del alginato reveló bandas de absorción características a 3256 cm^{-1} (vibración de tensión del enlace O-H), 2925 cm^{-1} (vibración de tensión del enlace O-H en el grupo carboxílico), 1591 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica del anión carboxilato), 1401 cm^{-1} (vibración de tensión simétrica del anión carboxilato) y 1021 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica del enlace C-O-C) (Katuwavila *et al.*, 2016; Anwar *et al.*, 2017). La urea presentó bandas características a 3424 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica del enlace N-H), $3323, 3253\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de tensión simétrica del enlace N-H), 1676 cm^{-1} (vibración de tensión del enlace C=O), 1587 cm^{-1} (vibración de flexión

would be explained by a high value in the surface/volume ratio of the particles. The chemical nature of the polymers is a factor with a determining influence on the surface charge of suspended particles; therefore, the anionic behavior of the suspensions examined in this study can be attributed to the negative charge of the carboxyl groups of the alginate (Rescignano *et al.*, 2015). Katuwavila *et al.* (2016) reported similar Zeta potential values for alginate nanoparticles and iron-loaded alginate nanoparticles.

Fourier transform infrared spectrometry

The FTIR spectra of the precursors (alginate and urea) and of the loaded and unloaded nanoparticles are shown in Figure 3. The spectrum of the alginate revealed characteristic absorption bands at 3256 cm^{-1} (stretching of the O-H bond), 2925 cm^{-1} (stretching of the O-H bond in the carboxylic group), 1591 cm^{-1} (asymmetric stretching of the carboxylic anion), 1401 cm^{-1} (symmetric stretching of the carboxylic anion) and 1021 cm^{-1} (asymmetric stretching of the C-O-C bond) (Katuwavila *et al.*, 2016; Anwar *et al.*, 2017). Urea presented characteristic bands at 3424 cm^{-1} (asymmetric stretching of the N-H bond), $3323, 3253\text{ cm}^{-1}$ (symmetric stretching of the N-H bond), 1676 cm^{-1} (stretching of the C=O bond), 1587 cm^{-1} (bending of the N-H bond) and 1457 cm^{-1} (stretching of the C-N bond) (Zhou *et al.*, 2018). When analyzing the spectra of the loaded and unloaded nanoparticles, modifications were observed in some characteristic bands. The band corresponding to the stretching of the C-N bond (1457 cm^{-1}) of urea is shown in the spectrum of loaded nanoparticles with a decrease in its intensity. The bands at $3424, 3323$ and 3253 cm^{-1} moved to wave numbers of $3431, 3331$ and 3200 cm^{-1} respectively, and the decrease in the intensity of the signals is also evident. These modifications in the wave number and intensity of the bands can be attributed to the participation of the amino groups of urea in the formation of chemical bonds by the effect of glutaraldehyde (Pratt *et al.*, 2013). The band related to the asymmetric stretching of the C-O-C bond (1021 cm^{-1}) in alginate, appears with greater intensity in the FTIR spectra of both types of nanoparticles, suggesting an increase in the C-O-C groups. This suggests that glutaraldehyde not only favored urea-alginate interactions, but also promoted the formation of chemical bonds between

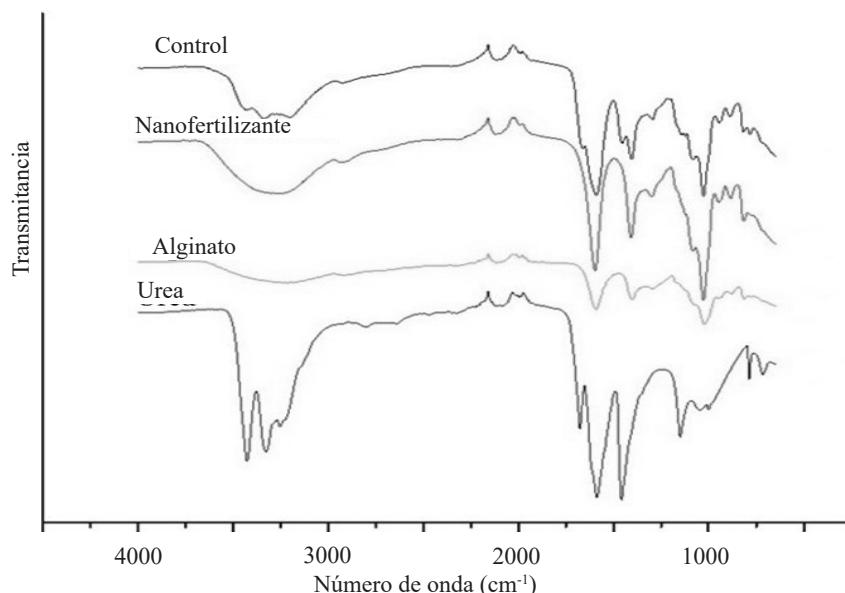


Figura 3. Espectros de FTIR de los precursores (alginato y urea) y de las nanopartículas elaboradas con y sin carga.
Figure 3. FTIR spectra of the precursors (alginate and urea) and of the nanoparticles prepared with and without load.

del enlace N-H) y 1457 cm^{-1} (vibración de tensión del enlace C-N) (Zhou *et al.*, 2018). Al analizar los espectros de las nanopartículas con y sin carga se observaron modificaciones en algunas bandas características. La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-N (1457 cm^{-1}) de la urea, se muestra en el espectro de las nanopartículas cargadas con una disminución en su intensidad. Las bandas a 3424 , 3323 y 3253 cm^{-1} se desplazaron a números de onda de 3431 , 3331 y 3200 cm^{-1} respectivamente, y es evidente también la disminución en la intensidad de las señales. Estas modificaciones en el número de onda e intensidad de las bandas pueden atribuirse a la participación de los grupos amino de la urea en la formación de enlaces químicos por efecto del glutaraldehído (Pratt *et al.*, 2013). La banda relacionada con la vibración de tensión asimétrica del enlace C-O-C (1021 cm^{-1}) en el alginato, aparece con mayor intensidad en los espectros FTIR de ambos tipos de nanopartículas, lo cual sugiere un aumento en los grupos C-O-C. Lo anterior hace suponer que el glutaraldehído no solo favoreció las interacciones urea-alginato, sino también promovió la formación de enlaces químicos entre polímeros del mismo polisacárido (Huang *et al.*, 2014; Reddy *et al.*, 2015).

polymers of the same polysaccharide (Huang, *et al.*, 2014; Reddy *et al.*, 2015).

Differential scanning calorimetry (DSC)

The urea thermogram showed endothermic peaks at 139.1 °C and 238.3 °C ; these are related to the melting point and thermal decomposition of urea (Figure 4) (Schaber *et al.*, 2004). The alginate nanoparticles exhibited an endothermic peak at 120.8 °C and an exothermic peak at 237.8 °C . According to Bagre *et al.* (2013), endothermic peaks are correlated with water loss associated with alginate hydrophilic groups, while exothermic peaks result from degradation due to dehydration and depolymerization reactions. In the thermogram, the urea-loaded nanoparticles showed a different thermal behavior than their individual components, as a consequence of the interactions among the components.

A new endothermic peak was exhibited at 188.3 °C , while the exothermic peak characteristic of polymer degradation was displaced to a higher temperature (249 °C). The above indicates that this material presented higher thermal stability

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El termograma de la urea mostró picos endotérmicos a 139.1 °C y 238.3 °C; estos están relacionados con el punto de fusión y la descomposición térmica de la urea (Figura 4) (Schaber *et al.*, 2004). Las nanopartículas de alginato exhibieron un pico endotérmico a 120.8 °C y un pico exotérmico a 237.8 °C. De acuerdo con Bagre *et al.* (2013), los picos endotérmicos están correlacionados con la pérdida de agua asociada a los grupos hidrofílicos del alginato, mientras que los picos exotérmicos resultan de la degradación debido a la deshidratación y reacciones de despolimerización. En el termograma, las nanopartículas cargadas con urea mostraron un comportamiento térmico distinto al de sus componentes individuales, como consecuencia de las interacciones entre los componentes.

Un nuevo pico endotérmico se exhibió a 188.3 °C, mientras que el pico exotérmico característico de la degradación del polímero se desplazó a una temperatura mayor (249 °C). Lo anterior es un indicativo de que este material presentó estabilidad térmica mayor en comparación con sus componentes individuales, lo cual puede atribuirse al establecimiento de enlaces

comparado a sus componentes individuales, que pueden atribuirse al establecimiento de enlaces químicos entre alginato-alginato y alginato-urea durante el proceso de formación de nanopartículas (Anwar *et al.*, 2017). Distantina *et al.* (2013) reportó que el uso de glutaraldehído como agente de entrecruzamiento mejora la estabilidad térmica de los films de carragenano debido a la formación de enlaces acetales.

CONCLUSIONES

Urea-cargadas nanopartículas de alginato, como una fuente de nitrógeno, fueron preparadas por secado por spray. La mayoría de las partículas obtenidas tenían una morfología esférica, superficie lisa, y tamaño promedio de 600 nm. La incorporación de la carga en la matriz polimérica fue favorecida por el uso de glutaraldehído como agente de entrecruzamiento porque permitió el establecimiento de enlaces químicos entre el alginato y la urea.

Las interacciones (polímero-polímero) fueron principalmente responsables de la estabilidad térmica presentada por los nanomateriales. El valor de carga superficial de -39 ± 3 mV predice que las partículas permanecerán en dispersión al formar parte de sistemas o soluciones coloidales. Las características de las partículas observadas

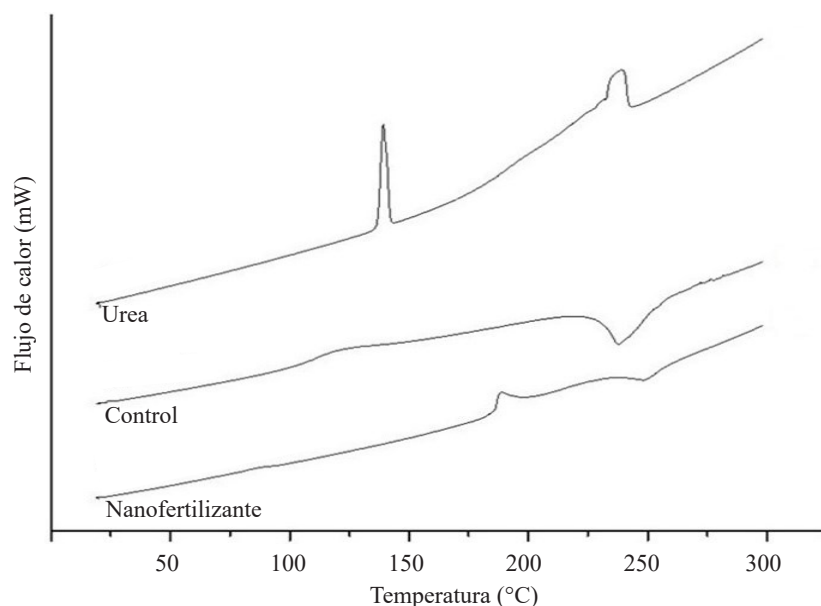


Figura 4. Termogramas de DSC que muestran las transiciones de fase ocurridas durante el proceso de calentamiento de la urea y las nanopartículas con y sin carga.

Figure 4. DSC thermograms showing the phase transitions that occurred during the heating process of load and unloaded urea and nanoparticles

químicos entre alginato-alginato y alginato-urea durante el proceso de formación de las nanopartículas (Anwar *et al.*, 2017). Distantina *et al.* (2013) reportaron que el empleo de glutaraldehído como agente reticulante, mejora la estabilidad térmica de películas de carragenina debido a la formación de enlaces acetales.

CONCLUSIONES

Nanopartículas de alginato cargadas con urea, como fuente de nitrógeno, se elaboraron mediante secado por aspersión. La mayoría de las partículas obtenidas presentaron una morfología esférica, superficie lisa y tamaños promedio de 600 nm. La incorporación de la carga en la matriz polimérica se favoreció por el uso de glutaraldehído como agente reticulante, porque permitió establecer enlaces químicos entre el alginato y la urea.

Las interacciones (polímero-polímero) fueron responsables en gran medida de la estabilidad térmica presentada por los nanomateriales. El valor de carga superficial de -39 ± 3 mV, predice que las partículas se mantendrán en dispersión al formar parte de sistemas o soluciones coloidales. Las características de las partículas observadas son prometedoras y crean una posibilidad real de que el material elaborado pueda utilizarse como fuente de fertilizante agrícola de liberación lenta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional, al Colegio de Postgraduados y al CONACYT, por los apoyos brindados para el desarrollo de esta investigación.

LITERATURA CITADA

- Anwar, H., M. Ahmad, M. U. Minhas, and S. Rehmani. 2017. Alginate-polyvinyl alcohol based interpenetrating polymer network for prolonged drug therapy, optimization and *in-vitro* characterization. *Carbohydr. Polym.* 166: 183 - 194.
- Bagre, A. P., K. Jain, and N. K. Jain. 2013. Alginate coated chitosan core shell nanoparticles for oral delivery of enoxaparin: *In vitro* and *in vivo* assessment. *Int. J. Pharmaceut.* 456: 31 - 40.
- Cacua, K., F. Ordoñez, C. Zapata, B. Herrera, E. Pabón, and R. Buitrago-Sierra. 2019. Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. *Colloids Surf. A* 583: 123960.
- De Matos, M., B. D. Mattos, B. L. Tardy, O. J. Rojas, and W. L. E. Magalhães. 2018. Use of biogenic silica in porous alginate

matrices for sustainable fertilization with tailored nutrient delivery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6: 2716 - 2723.

DeRosa, M. C., C. Monreal, M. Schnitzer, R. Walsh, and Y. Sultan. 2010. Nanotechnology in fertilizers. *Nat. Nanotech.* 5: 91.

Distantina, S., Rochmadi, M. Fahrurrozi, and Wiratni. 2013. Preparation and characterization of glutaraldehyde-crosslinked kappa carrageenan hydrogel. *Eng. J.* 17: 57 - 66.

Huang, S., Z. Xiao, S. Zhai, B. Zhai, F. Zhang, and Q. An. 2014. Fabrication of highly-stable Ag/CA@GTA hydrogel beads and their catalytic application. *RSC Adv.* 4: 60460 - 60466.

Katuwawila, N. P., A. D. Perera, D. Dahanayake, V. Karunaratne, G. A. Amarunga, and D. N. Karunaratne. 2016. Alginate nanoparticles protect ferrous from oxidation: Potential iron delivery system. *Int. J. Pharmaceut.* 513: 404 - 409.

Kumar, S., G. Bhanjana, A. Sharma, M. C. Sidhu, and N. Dilbaghi. 2014. Synthesis, characterization and on field evaluation of pesticide loaded sodium alginate nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 101: 1061 - 1067.

Laghari, S. J., N. A. Wahocho, G. M. Laghari, A. H. Laghari, G. M. Bhabhan, K. H. Talpur, T. A. Bhutto, S. A. Wahocho, and A. A. Lashari. 2016. Role of nitrogen for plant growth and development: a review. *Adv. Environ. Biol.* 10: 209 - 218.

Liu, R., and R. Lal. 2015. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Sci. Total Environ.* 514: 131 - 139.

Mastronardi, E., P. Tsae, X. Zhang, C. Monreal, and M. C. DeRosa. 2015. Strategic role of nanotechnology in fertilizers: Potential and limitations. *In: Rai, M., C. Ribeiro, L. Matto, and N. Duran (eds). Nanotechnologies in Food and Agriculture. Switzerland: Springer, Cham. pp: 25-67.*

Miranda-Villagómez, E., M. A. Aguilar-Méndez, F. C. Gómez-Merino, E. Ronquillo-de Jesús, M. Sandoval-Villa, P. Sánchez-García, y L. I. Trejo-Téllez. 2019a. Synthesis of biopolymeric particles loaded with phosphorus and potassium: characterisation and release tests. *IET Nanobiotechnol.* 13: 493-497. doi: 10.1049/ietnbt.2018.5035

Miranda-Villagómez, E., L. I. Trejo-Téllez, F. C. Gómez-Merino, M. Sandoval-Villa, P. Sánchez-García, and M. A. Aguilar-Méndez. 2019b. Nanophosphorus fertilizer stimulates growth and photosynthetic activity and improves P status in rice. *J. Nanomaterials* 2019: 1-11.

Pratt, D. Y., L. D. Wilson, and J. A. Kozinski. 2013. Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* 395: 205 - 211.

Ramos, E. V., J. L. de Oliveira, L. Fernandes, and B. Singh. 2015. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agron. Sustain. Dev.* 35: 47 - 66.

—End of the English version—



- Reddy, N., R. Reddy, and Q. Jiang. 2015. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends Biotechnol.* 33: 362 - 369.
- Rescignano, R., E. Fortunati, I. Armentano, R. Hernandez, C. Mijangos, R. Pasquino, and J. M. Kenny. 2015. Use of alginate, chitosan and cellulose nanocrystals as emulsion stabilizers in the synthesis of biodegradable polymeric nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 445: 31 - 39.
- Schaber, P. M., J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer. 2004. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim. Acta* 424: 131 - 142.
- Schoebitz, M., M. D. López, and A Roldán. 2013. Bioencapsulation of microbial inoculants for better soil-plant fertilization. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 33: 751 - 765.
- Smoluchowski, v. M. 1921. Elektrische endosmose und strömungsströme. *In: Graetz, L. (ed). Handbuch der Elektrizität un des Magnetismus.* Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig. pp: 366 - 428.
- Solanki, P, A. Bhargava, H. Chhipa, N. Jain, and J. Panwar. 2015. Nano-fertilizers and their smart delivery system. *In: Rai, M., C. Ribeiro, L. Mattoso, and N. Duran (eds). Nanotechnologies in Food and Agriculture.* Springer International Publishing, Switzerland. pp: 81 - 101.
- Tahtat, D., M. Mahlous, S. Benamer, A. N. Khodja, H. Oussedik-Oumehdi, and F. Laraba-Djebari. 2013. Oral delivery of insulin from alginate/chitosan crosslinked by glutaraldehyde. *Int. J. Biol. Macromol.* 58: 160 - 168.
- Xiaoyu N., W. Yuejin, W. Zhengyan, W. Lin, Q. Guannan, and Y. Lixiang. 2013. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosyst. Eng.* 115: 274 - 282.
- Yamamoto, C. F., E. I. Pereira, L. H. C. Mattoso, T. Matsunaka, and C. Ribeiro. 2016. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chem. Eng. J.* 287: 390 - 397.
- Zhou T., Y. Wang, S. Huang, and Y. Zhao. 2018. Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. *Sci. Total Environ.* 615: 422 - 430.

