

Sistema de liberación prolongada de urea en polvo con potencial uso en la agricultura sustentable

Prolonged release urea powder system with potential use in sustainable agriculture

Anayza Hernández¹ ,
Francisco Javier Wong-Corral^{1*} ,
Jesús Borboa-Flores¹ ,
Francisco Rodríguez-Félix¹ ,
Carmen Lizette Del Toro-Sánchez¹ ,
José Luis García-Hernández² 

¹Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, Universidad de Sonora. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Col. Centro, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México.

²Facultad de Agricultura y Zootecnia, Universidad Juárez, Carretera Gómez Palacio - Tlahualilo Km. 32, Venecia, Gómez Palacio, Durango, México.

*Autor de correspondencia: francisco.wong@unison.mx

Nota científica

Recibido: 01 de diciembre de 2019

Aceptado: 13 de agosto 2020

Como citar: Echevarría-Hernández A, Wong-Corral FJ, Borboa-Flores J, Rodríguez-Félix F, Del Toro-Sánchez CL, García-Hernández JL (2020) Sistema de liberación prolongada de urea en polvo con potencial uso en la agricultura sustentable. Ecosistemas y Recursos Agropecuarios 7(2): e2489. DOI: 10.19136/era.a7n2.2489

RESUMEN. Con el objetivo de disminuir pérdidas de nitrógeno en el suelo, se estudió un sistema de liberación prolongada (SLIP) de urea en polvo encapsulada en una matriz de gluten de trigo, como alternativa sustentable para utilizarse en la agricultura. Se caracterizó el SLIP con técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Termogravimetría (TGA). Posteriormente, se evaluó una cinética de liberación de la urea en agua. Se obtuvieron estructuras muy porosas y se confirmó la existencia de interacciones a través de enlaces de hidrógeno entre la urea y las proteínas de gluten y se observó la estabilidad térmica del SLIP. La cinética mostró una rápida liberación de la urea (38%) en los primeros 10 minutos, alcanzando el equilibrio de difusión (86.35%) a las 36 horas, respectivamente. El SLIP de urea posee las características potenciales para ser utilizado como alternativa sustentable para la agricultura.

Palabras clave: Espectroscopía, gluten de trigo, microscopía electrónica de barrido, nitrógeno, termogravimétrico.

ABSTRACT. With the aim of reducing nitrogen losses in the soil, a prolonged release system (SLIP) of urea powder encapsulated in a wheat gluten matrix was studied as a sustainable alternative for use in agriculture. SLIP was characterized using the techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetry (TGA). Subsequently, the kinetics of urea release in water were evaluated. Very porous structures were obtained and the existence of interactions through hydrogen bonds between urea and gluten proteins was confirmed and the thermal stability of SLIP was observed. The kinetics showed a rapid release of urea (38%) in the first 10 minutes, reaching the diffusion equilibrium (86.35%) at 36 hours, respectively. Urea SLIP has the potential characteristics to be used as a sustainable alternative for agriculture.

Key words: Spectroscopy, wheat gluten, scanning electron microscopy, nitrogen, thermogravimetric.

INTRODUCCIÓN

La urea ha sido esencial para todos los cultivos por su alto contenido de nitrógeno (N: 46%). Este elemento es de vital importancia en el crecimiento y desarrollo de las plantas y necesario para obtener rendimientos adecuados (Fageria y Baligar 2005). Sin embargo, el nitrógeno (N) es un elemento inestable; que se puede perder por lixiviación y volatilización antes que la planta lo absorba, lo que reduce el potencial de rendimiento y calidad de los cultivos (Ortiz y Venialgo 2017, Guha *et al.* 2020). Asimismo, tiene un efecto contaminante, que se produce por la emisión de gases de efecto invernadero con la liberación del NO₂, principal contaminante antropogénico de la fertilización nitrogenada (Tasca *et al.* 2017, Wu *et al.* 2018).

En años recientes, la investigación se ha centrado en mejorar la eficiencia del N en los campos agrícolas (Mukerabigwi *et al.* 2015). El uso de sistemas de liberación prolongada (SLIP) y controlada, se vienen desarrollando como una alternativa para evitar las pérdidas de N en el suelo (Azeem *et al.* 2014). Estos sistemas SLIP son formulaciones que contienen un nutrimento vegetal en forma tal que retrasa su disponibilidad para la planta después de la aplicación; o permite su liberación prolongada por un periodo de tiempo mayor que un fertilizante de rápida disposición como son nitrato y fosfato de amonio, entre otros. Por lo que el desarrollo de fertilizantes de urea encapsulada o recubierta con azufre, o urea con polímeros; de liberación ya sea lenta o prolongada, ha tenido buenos resultados en los campos agrícolas (Yamamoto *et al.* 2016).

El encapsulamiento o recubrimiento es un proceso en donde pequeñas partículas que contienen un agente activo son rodeadas por un recubrimiento para formar una cápsula. Ello permite la protección del agente activo contra agentes externos, además de proporcionar disminución en la tasa de liberación (Gamboa *et al.* 2011). La mayoría de los materiales encapsulantes son polímeros orgánicos obtenidos a base de subproductos agrícolas como: proteínas, almidón, celulosa y quitosano apropiados para su uso como encapsulamiento (Dima *et al.* 2015). Estos ma-

teriales son 100% naturales, biodegradables, de bajo costo y altamente disponibles; característica necesaria para evitar la contaminación del suelo y obtener un sistema de liberación a bajo costo (Blomfeldt *et al.* 2011).

El gluten de trigo (GT) es un polímero natural que posee dichas características y está compuesto por proteínas de bajo y alto peso molecular: gliadinas (28 000 - 35 000 Da) y glutaminas (70 000 hasta > 10 millones de Da) (Scherf *et al.* 2016). Ambas proteínas han sido investigadas por su uso en la preparación de materiales encapsulantes a nanoescala y microescala, así como con alto potencial de aplicación en la agricultura (Castro-Enríquez *et al.* 2012, Barreras-Urbina *et al.* 2018). Por lo anterior, el objetivo del estudio fue caracterizar y analizar un sistema de liberación prolongada de urea en polvo como alternativa sustentable para utilizarse en la agricultura.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño del SLIP de urea en polvo

Para la elaboración del SLIP se empleó gluten de trigo (GT) comercial de la marca Rockette[®] y urea (46%). El SLIP se elaboró de acuerdo con la metodología descrita por Fessi *et al.* (1989) y Barreras-Urbina *et al.* (2018) con modificaciones para aplicarse en polvo. Primero, se preparó urea 1 Molar (M) (60.06 g de urea en 1.0 L de agua destilada) de la cual se añadió 1.0 mL a 0.55 g de GT en polvo. Se mezcló con espátula y se amasó de forma manual hasta formar una pasta. Posteriormente se congeló a -50 °C en un ultracongelador y se liofilizó. La pasta liofilizada se maceró en un mortero hasta obtener un polvo homogéneo que se guardó a temperatura ambiente hasta su caracterización.

Microscopía electrónica de barrido

Se pesó 1.0 g del SLIP y se colocó en un equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL 5410 LV operado a 20 kV, para observar las estructuras superficiales e internas, morfología, porosidad, tamaño de fibras, gránulos y poros.

Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Se analizaron muestras de 5.0 mg del SLIP en un equipo infrarrojo Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. Las corridas se realizaron entre 4000 y 500 cm^{-1} con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante. Se observaron las estructuras de los compuestos y puentes de enlaces de hidrógeno que se formaron entre los mismos.

Análisis termogravimétrico

Se pesaron 3.0 mg de SLIP y se analizaron en un equipo Perkin-Elmer TGA, Modelo Pyris 1, en una atmósfera de N con un caudal de 30 $^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta alcanzar los 600 $^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, se midió la estabilidad térmica de los compuestos y la temperatura de degradación de los materiales utilizados en la elaboración del SLP.

Evaluación de la liberación prolongada de urea en agua

El polvo de SLIP se disolvió en un vaso de precipitado con 1.0 L de agua destilada, en pH 7, a 25 $^{\circ}\text{C}$ con agitación magnética (IKA C-MAG HS7) a 110 rpm. La urea liberada se determinó a los siguientes tiempos: 0, 5, 10, 20, 25, 30 y 60 min, también a las 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36, y 48 h. En cada tiempo, se tomaron 10 μL del medio acuoso y se reemplazaron con otros 10 μL de agua destilada de acuerdo con Gulfam *et al.* (2012). En cada muestra se cuantificó la concentración de urea liberada en el medio con kit de Randox (Patton y Crouch 1977), en un equipo de espectrofotometría UV-vis, VARIAN modelo Cary 50.

El reactivo 1 (R1) se preparó añadiendo enzima ureasa ($\geq 5000 \text{ U L}^{-1}$) y el reactivo (R1b,) formado por los buffers fosfato (salicilato de sodio: 63.4 mmol L^{-1} , nitroprusiato de sodio: 5.00 mmol L^{-1} y suero EDTA: 1.5 mmol L^{-1}). Aleatoriamente, se prepararon tres viales: en el primero se agregaron 1000 μL de R1 que se utilizó como testigo, en el segundo 10 μL del patrón incluido en el kit más 1000 μL de la R1 que se mezclaron para formar la muestra estándar, y al tercero se le agregaron 10 μL de la muestra con 1000 μL de R1 y se mezclaron. Los tres viales se incubaron durante 5 min a 25 $^{\circ}\text{C}$ y después

se les añadieron 200 μL del reactivo R2 (Hipoclorito Sódico: 18 mmol L^{-1}). Las tres muestras obtenidas se incubaron durante 10 min a 25 $^{\circ}\text{C}$. Finalmente, se midió la absorbancia por triplicado a cada muestra a longitud de onda de 695 nm.

Con las absorbancias y la curva de calibración de la urea obtenida, se determinó la concentración con las que se elaboró la curva de liberación en la que se determinó el punto máximo de difusión de la urea liberada en el tiempo. Los datos obtenidos se analizaron mediante estadística descriptiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo un polvo homogéneo con tamaño de partículas de 2 mm aproximadamente, por lo que es viable para aplicarse como SLIP. El tamaño favorece la distribución uniforme en campo, lo que puede maximizar la eficiencia del uso del fertilizante, reducir el tiempo y la necesidad de energía de aplicación (Rodríguez-Félix *et al.* 2012, Dórame-Miranda *et al.* 2018). Las micrografías del GT comercial y del SLIP se muestran en la Figura 1. Para el SLIP se muestran ampliaciones de 350 y 750x, en las Figuras 1b y 1c, respectivamente. En las micrografías SEM de la Figura 1a se observa una estructura aglomerada, no porosa y de superficie lisa, así como, la presencia de gránulos densos y compactos con estructuras irregulares. Éstos se componen de gránulos pequeños en su superficie, lo cual se debe a la interacción conformacional de las proteínas gluten, gluteninas y gliadinas (Robles-García *et al.* 2014). Con la Figura 1b, se observa la porosidad de su superficie, que varían de 18.8 μm a 187.8 μm de diámetro. Estas estructuras ofrecen ventajas, debido a que proporcionan la capacidad de liberar de forma lenta y adecuada el fertilizante (Shi *et al.* 2014, Hao *et al.* 2015), lo que aumenta la eficiencia del nitrógeno y corrobora su potencial de aplicación como SLIP en condiciones campo (Bruinink *et al.* 2015, Davidov-Pardo *et al.* 2015). Mientras que en las Figuras 1b y 1c, no se observa la presencia de fibras.

La espectroscopia FT-IR (Figura 2), indica un espectro FT-IR del polvo de urea en la banda característica del estiramiento del enlace N-H de la amida

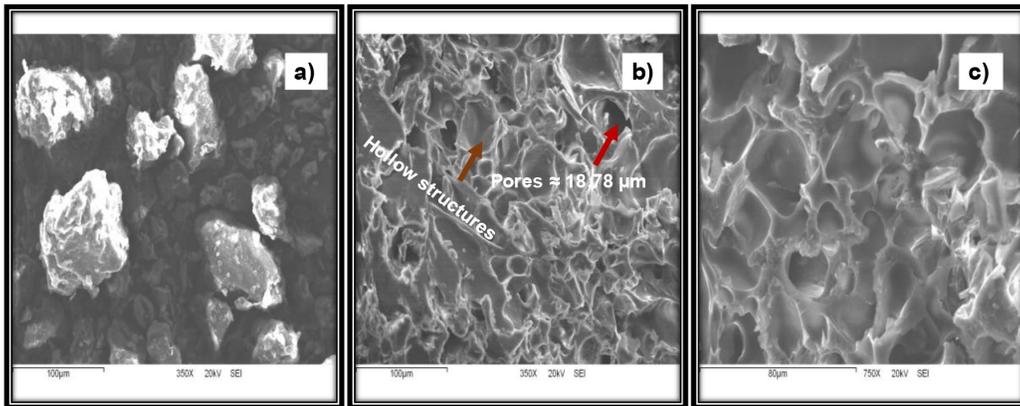


Figura 1. Micrografías SEM de los materiales evaluados: (a) polvo de gluten de trigo (wg), (b) y (c) superficie del polvo del SLIP.

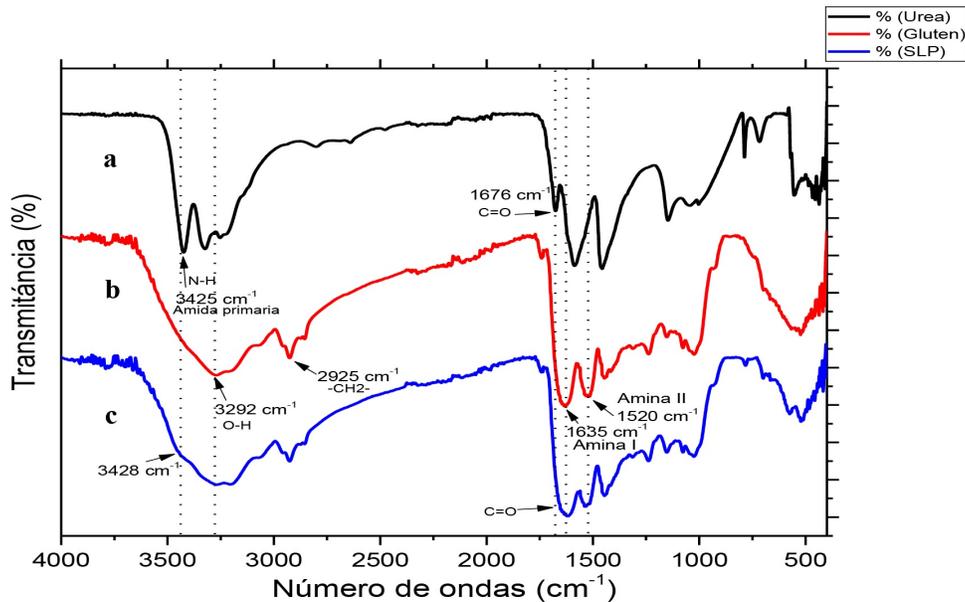


Figura 2. Análisis de los espectros de FT-IR de los materiales evaluados: a) urea, (b) polvo de gluten, (c) SLIP en polvo.

primaria, la cual está compuesta por dos picos que corresponden a la vibración del enlace N-H de la amida primaria a 3425 y 3318 cm^{-1} . Además, presenta una banda de intensidad media a 1676 cm^{-1} , que corresponde al grupo carbonilo (C = O). Para el polvo de gluten (5b), se observó una banda de media intensidad a 3292 cm^{-1} atribuida al estiramiento de los enlaces O-H de los aminoácidos presentes en las proteínas del gluten de trigo; con una banda de intensidad media de 2925 cm^{-1} , que corresponde

al estiramiento del grupo $-\text{CH}_2-$. Asimismo, otras dos bandas de intensidades medias a $\approx 1635\text{ cm}^{-1}$ asociada con la vibración de la banda frecuencia de la amina I; esta banda está relacionada con el estiramiento vibracional del grupo carbonilo C = O, que se observa traslapada detrás de la banda. La segunda banda de $\approx 1520\text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la frecuencia vibratoria de la banda de la amina II, que corresponde a la deformación del grupo N-H. En el polvo compuesto por gluten cargado con urea

(5c), se observó la banda característica de una amida primaria en la misma región del espectro del polvo de urea, con intensidad media de $3\,428\text{ cm}^{-1}$, lo que indica que la urea está presente en el producto elaborado. Además, se presenta una banda de intensidad media correspondiente al grupo carbonilo (C = O) de $1\,671\text{ cm}^{-1}$, misma que también se observó en la urea y en el polvo de gluten. La descripción de estas bandas corresponde con los resultados reportados por Castro-Enríquez *et al.* (2012) y Barreras-Urbina *et al.* (2018), quienes evaluaron micropartículas de gluten cargadas con urea elaboradas con las técnicas de electrospray y nanoprecipitación. También, se observaron cambios en la posición de la banda de 5 cm^{-1} para la urea y de 41 cm^{-1} para las proteínas; lo que se puede atribuir a una posible interacción producida por los enlaces de hidrógeno entre el grupo amino de las proteínas y el grupo carbonilo de la urea y entre el grupo amino de la urea y el grupo carbonilo de las proteínas (Irissin-Mangata *et al.* 2001). Al respecto, Tapia-Hernández *et al.* (2018) reporta que hay una fuerte interacción del enlace formado por los puentes de hidrógeno de la urea y el gluten, lo que indica que las partículas de la urea se adhieren a las partículas del gluten, lo que permite que la urea no se libere de forma rápida una vez entre en contacto con el medio acuoso.

El análisis termogravimétrico (TGA) se muestra en la Figura 3. Mientras que en la Tabla 1 se muestran los porcentajes de pérdida de peso a diferentes temperaturas de la urea, gluten y polvo SLIP. La urea presentó estabilidad a los 140°C y, a partir de ahí comenzó su degradación, presentando la mayor pérdida de peso (77%) a los 215°C y completándose su degradación a los 600°C . Al respecto, Mathrmool *et al.* (2014), reportan que la pérdida de peso de la urea está dada en tres etapas, la primera relacionada con la descomposición de la urea para producir ácido isocianico de amonio (HNCO), que va de los 140 a los 215°C de temperatura, siendo la mayor pérdida de peso. Para luego evaporarse el amoniaco y el gas causado, debido a hidrólisis del HNCO, lo que corresponde a la segunda pérdida de peso que ocurre a partir de 215 a 308°C . Para al final producir la reacción química de las materias primas, la

cual se relaciona con la última pérdida de peso y la degradación total. En el presente estudio se observó que el GT y el SLIP comenzaron su degradación a los 100°C , lo que se atribuye a la primera pérdida a la humedad, lo cual pudo estar relacionado con el proceso de secado de estas muestras antes del análisis. El polvo de GT presentó la mayor pérdida de peso entre 24 y 100°C , en general la mayor pérdida de peso de la urea fue del 7% y del SLIP de 5% en el mismo rango de temperaturas. También se observó que el polvo de gluten tuvo una pérdida de peso del 55% entre los 253 y 367°C , mientras que a los 600°C su degradación fue del 73%. Esta pérdida puede atribuirse a la descomposición de los carbohidratos y polisacáridos presentes en el compuesto (Li *et al.* 2006).

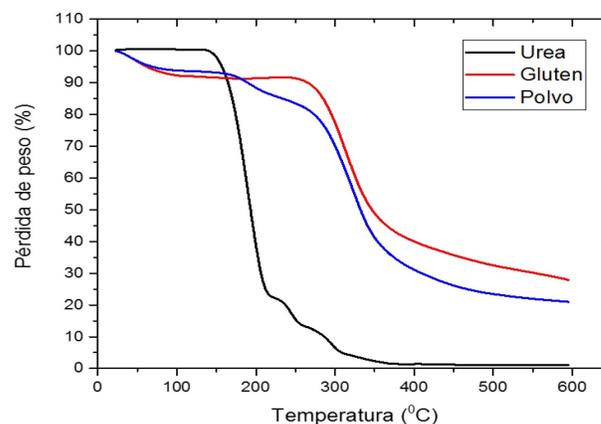


Figura 3: Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales evaluados: (a) urea, (b) polvo de gluten y (c) SLIP en polvo.

Tabla 1. Descripción de la estabilidad térmica (TGA) de los materiales evaluados: (a) urea, (b) polvo de gluten y (c) SLIP en polvo.

Muestras	Análisis Termogravimétrico (TGA)	
	Temperatura $^\circ\text{C}$	Pérdida de peso %
Urea	140 - 215	77
	215 - 254	85
	254 - 308	95
	308 - 600	100
Gluten	24 - 100	7
	246 - 367	55
	367 - 600	73
SLP polvo	24 - 100	5
	100 - 204	15
	204 - 358	63
	358 - 600	79

Para el SLIP, se observó estabilidad del peso en un 15%, al alcanzar temperaturas entre 100 y 204°C. Posteriormente, continuó su degradación hasta en un 63% del peso entre los 204 y 358°C, y se completa su degradación en un 79% a los 600 °C. Por otra parte, el 27% del peso del polvo de gluten y el 21% del peso del polvo compuesto por gluten cargado con urea no se degradó. Para el sistema en polvo se observa que la urea comienza a degradarse de los 204 hasta los 600 °C, en un 63% aproximadamente. Lo que difiere de lo reportado por Castro-Enríquez *et al.* (2012), quienes observaron una pérdida de peso del 19%, en temperaturas entre 117 y 207 °C; atribuyéndolo a la degradación de la urea. Mientras que en el presente estudio se observó que la urea comenzó su degradación a los 200 °C, lo que indica mayor estabilidad del SLIP obtenido bajo altas temperaturas.

Para la cinética de liberación prolongada de urea en agua (Figura 4), se observa que la liberación de la urea ocurre durante los primeros 60 min, con liberación rápida de los 5 a los 10 min del 38% de la concentración original, lo que puede atribuirse a un efecto de estallido (Mulder *et al.* 2011). La liberación rápida puede deberse a las partículas de urea que quedaron desprendidas en el polvo, debido al proceso mecánico al que fue sometido, así como a las partículas de urea que se encuentran sobre la superficie de la matriz polimérica que son las primeras en liberarse al entrar en contacto con el medio acuoso. Para continuar con una tasa de liberación lenta durante el transcurso del tiempo. Resultados similares fueron obtenidos por Castro-Enríquez *et al.* (2012), quienes observaron una liberación rápida de la urea en los primeros 10 min en membranas de GT cargadas con urea con equilibrio de liberación a las 5 h con un 98% de urea liberada. La continuidad de la liberación (Figura 4b) indica una liberación lenta y gradual del fertilizante con respecto al tiempo, ocurriendo durante la primera hora una liberación lenta y gradual, para alcanzar el equilibrio de fusión en un 86.35% de liberación total a las 36 h. Al respecto, Barreras-Urbina *et al.* (2018) con micropartículas de proteínas de trigo y gluten solubles en etanol, reportan una liberación aproximada del

50% de la urea durante la primera hora y el equilibrio de difusión a las 12 h con el 88% de la liberación total. Sobre lo mismo Bird *et al.* (2002) reportan que el equilibrio de difusión de la urea se alcanza cuando su concentración en el producto es igual a la concentración en el medio acuoso. En el presente estudio, el equilibrio de difusión de la urea se alcanzó a las 36 h, tiempo mayor a lo reportado, lo que podría proporcionar una característica favorable para la implementación de este sistema en condiciones de campo. Al respecto Azeem *et al.* (2014) reportan que un SLIP de urea recubierto con azufre y urea recubierta de cera, tuvieron una liberación lenta y prolongada de la urea con resultados relevantes en el rendimiento de los cultivos evaluados, y que las combinaciones de SLP de urea y urea convencional mejoran la eficiencia del N en los cultivos y disminuyen el costo de fertilización y manejo.

Se sabe que el uso del SLIP está asociado con el mejoramiento de las condiciones de crecimiento de las plantas, la reducción del estrés y la toxicidad que resulta del exceso de abastecimiento de nutrientes en las zonas cercanas a la raíz de las plantas. Al respecto Trenkel (2010) reportan que al usar un SLIP se tiene la ventaja de reducir la toxicidad causada por las altas concentraciones de nutrientes. Lo permite la aplicación de fertilizante en mayor cantidad en una sola aplicación, lo que reduce la frecuencia de aplicación y disminuye las horas de trabajo. Así se disminuye el riesgo de contaminación ambiental y contribuye a la reducción de la emisión de gases a la atmósfera. Además de que aumenta la eficiencia en el uso de fertilizantes (Azeem *et al.* 2014). El SLIP de urea en polvo tiene características potenciales que pueden usarse como un sistema de liberación prolongada en el suelo, debido a su porosidad y las interacciones de enlace de hidrógeno formadas entre la urea y el gluten. Estas interacciones se confirmaron con las determinaciones de FT-IR y TGA que indican que el sistema de liberación es térmicamente estable a altas temperaturas. Además, la prueba de liberación de urea indicó su eficiencia como SLIP en el tiempo. Por lo que su aplicación en campo puede producir resultados satisfactorios en cuanto al desarrollo de los cultivos, ya que puede superar las

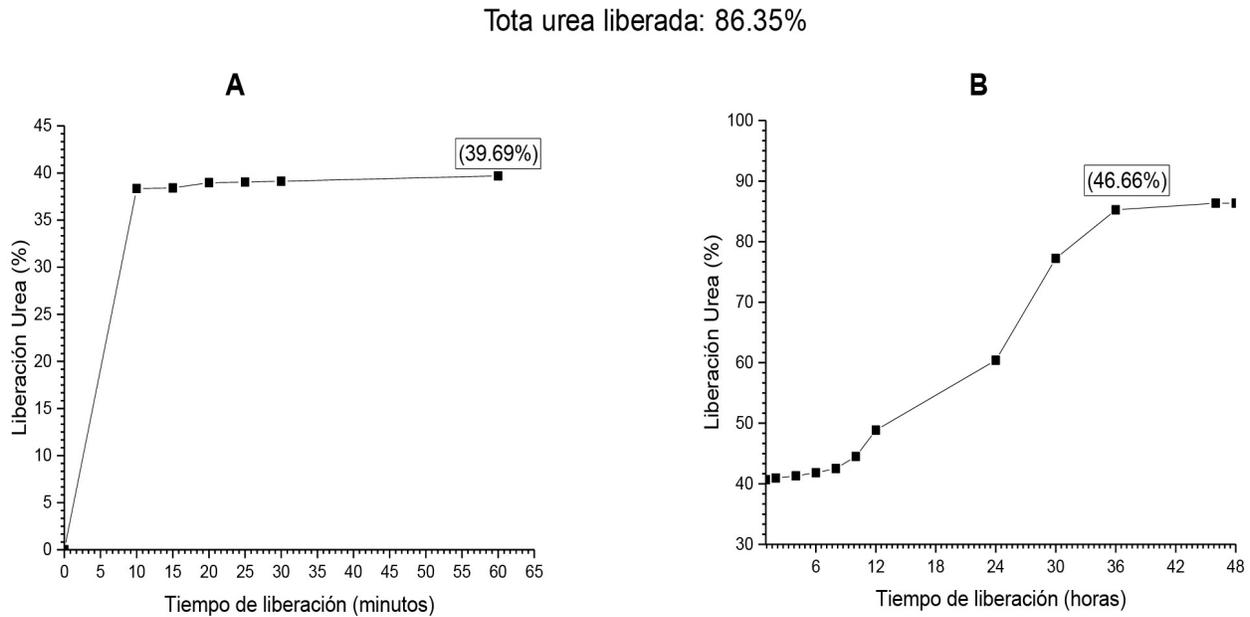


Figura 4. Cinética de liberación del SLIP en agua. A: Cinética de liberación en minutos y B: Cinética de liberación en horas.

expectativas en los rendimientos, mejorar la calidad del grano, reducir las pérdidas de nutrientes y prevenir los daños al medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo económico, a la Universidad de Sonora, y al Departamento de Polímeros por el apoyo brindado para desarrollar la investigación. La primera autora agradece al CONACYT por la beca otorgada.

LITERATURA CITADA

- Azeem B, KuShaari K, Man ZB, Basit A, Thanh TH (2014) Review on materials y methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release* 181: 11-21.
- Barreras-Urbina CG, Rodríguez-Félix F, López-Ahumada GA, Burruel-Ibarra SE, Tapia-Hernández JA, Castro-Enríquez DD, Rueda-Puente EO (2018) Microparticles from wheat-gluten proteins soluble in ethanol by nanoprecipitation: preparation, characterization, and their study as a prolonged-release fertilizer. *International Journal of Polymer Science* ID 1042798. Doi: 10.1155/2018/10427 1-10.
- Bird RB, Bird DW, Smith EA, Kushnick GC (2002) Risk and reciprocity in Meriam food sharing. *Evolution and Human Behavior* 23: 297-321.
- Blomfeldt TOJ, Kuktaite R, Johansson E, Hedenqvist MS (2011) Mechanical properties and network structure of wheat gluten foams. *Biomacromolecules* 12: 1707-1715.
- Bruinink A, Wang J, Wick P (2015) Effect of particle agglomeration in nanotoxicology. *Archives of toxicology* 89: 659-675.

- Castro-Enríquez DD, Rodríguez-Félix F, Ramírez-Wong B, Torres-Chávez PI, Castillo-Ortega MM, Rodríguez-Félix DE, Armenta-Villegas L, Ledesma-Osuna IA (2012) Preparation, characterization and release of urea from wheat gluten electrospun membranes. *Materials* 5: 2903-2916.
- Davidov-Pardo G, Joye IJ, McClements DJ (2015) Encapsulation of resveratrol in biopolymer particles produced using liquid antisolvent precipitation. Part 1: Preparation and characterization. *Food Hydrocolloids* 45: 309-316.
- Dima S, Dima C, Iordăchescu G (2015) Encapsulation of functional lipophilic food and drug biocomponents. *Food Engineering Reviews* 7: 417-438.
- Dórame-Miranda RF, Rodríguez-Félix DE, López-Ahumada GA, Castro-Enríquez DD, Quiroz-Castillo JM, Márquez-Ríos E, Rodríguez-Félix F (2018) Effect of pH and temperature on the release kinetics of urea from wheat-gluten membranes obtained by electrospinning. *Polymer Bulletin* 75: 5305-5319.
- Fageria NK, Baligar VC (2005) Enhancing nitrogen use efficiency in crop plants. *Advances in Agronomy* 88: 97-185.
- Fessi H, Puisieux F, Devissaguet JP, Ammoury N, Benita S (1989) Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. *International Journal of Pharmaceutics* 55: R1-R4. Doi: 10.1016/0378-5173(89)90281-0.pdf.
- Gamboa OD, Gonçalves LG, Grosso CF (2011) Microencapsulation of tocopherols in lipid matrix by spray chilling method. *Procedia Food Science* 1: 1732-1739.
- Guha T, Gopal G, Kundu R, Mukherjee A (2020) Nanocomposites for delivering agrochemicals: A comprehensive review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68: 3691-3702.
- Gulfam M, Kim J, Lee JM, Ku B, Chung BH, Chung BG (2012) Anticancer drug-loaded gliadin nanoparticles induce apoptosis in breast cancer cells. *Langmuir* 28: 8216-8223.
- Hao S, Wang B, Wang Y (2015) Porous hydrophilic core/hydrophobic shell nanoparticles for particle size and drug release control. *Materials Science and Engineering C* 49: 51-57.
- Irissin-Mangata J, Bauduin G, Boutevin B, Gontard N (2001) New plasticizers for wheat gluten films. *European Polymer Journal* 37: 1533-1541.
- Li W, Dobraszczyk BJ, Dias A, Gil AM (2006) Polymer conformation structure of wheat proteins and gluten sub-fractions revealed by ATR-FTIR. *Cereal Chemistry* 83: 407-410.
- Mathrmool K, Akkarapongtrakul A, Sukkum S, Bongkarn T (2014) Low temperature fabrication of lead-free KNN-BNT ceramics via the combustion technique. *Ferroelectrics* 458: 136-145.
- Mukerabigwi JF, Wang Q, Ma X, Liu M, Lei S, Wei H, Huang X, Cao Y (2015) Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention. *Journal of Coatings Technology and Research* 12: 1085-1094.
- Mulder VL, De-Bruin S, Schaepman ME, Mayr TR (2011) The use of remote sensing in soil and terrain mapping-A review. *Geoderma* 162: 1-19.
- Ortiz A, Venialgo M (2017) El uso de fertilizantes químicos y el crecimiento de la agricultura paraguaya. *Contabilidad, Marketing y Empresa* 3: 1-3.
- Patton CJ, Crouch SR (1977) Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia. *Analytical Chemistry* 49: 464-469.

- Robles-García MA, Francisco RF, Márquez-Ríos E, Barrera-Rodríguez A, Aguilar-Martínez J, Del toro-Sánchez CL (2014) Aplicaciones biomédicas, textiles y alimentarias de nanoestructuras elaboradas por electrohilado. *Biotecnia* 16: 44-52.
- Rodríguez-Félix DE, Pérez-Martínez DE, Castillo-Ortega CJ, Pérez-Tello MM, Romero-García M, Ledezma-Pérez J, Rodríguez-Félix F (2012) pH-and temperature-sensitive semi-interpenetrating network hydrogels composed of poly (acrylamide) and poly (γ -glutamic acid) as amoxicillin controlled-release system. *Polymer Bulletin* 68: 197-207.
- Scherf KA, Koehler P, Wieser H (2016) Gluten and wheat sensitivities-an overview. *Journal of Cereal Science* 67: 2-11.
- Shi X, Li C, Gao S, Zhang L, Han H, Zhang J, Shi W, Li Q (2014) Combination of doxorubicin-based chemotherapy and polyethylenimine/p53 gene therapy for the treatment of lung cancer using porous PLGA microparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 122: 498-504.
- Tapia-Hernández JA, Rodríguez-Félix DE, Plascencia-Jatomea M, Rascón-Chu A, López-Ahumada GA, Ruiz-Cruz S, Rodríguez-Félix F (2018) Porous wheat gluten microparticles obtained by electrospray: Preparation and characterization. *Advances in Polymer Technology* 37: 2314-2324.
- Tasca AL, Nessi S, Rigamonti L (2017) Environmental sustainability of agri-food supply chains: An LCA comparison between two alternative forms of production and distribution of endive in northern Italy. *Journal of Cleaner Production* 140: 725-741.
- Trenkel ME (2010) Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture. *International fertilizer industry association*. Vol. 11. Paris, Francia. 156p.
- Wu Y, Li Y, Fu X, Shen J, Chen D, Wang Y, Liu X, Xiao R, Wei W, Wu J (2018) Effect of controlled-release fertilizer on N₂O emissions and tea yield from a tea field in subtropical central China. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 25580-25590.
- Yamamoto CF, Pereira EI, Mattoso LHC, Matsunaka T, Ribeiro C (2016) Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 287: 390-397.