# UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
Del 3 de abril de 1981

LA VERDAD
NOS HARÁ LIBRES

UNIVERSIDAD
IBEROAMERICANA

CIUDAD DE MÉXICO ®

**"***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE FERTILIZANTES DE LIBERACIÓN CONTROLADA A PARTIR DE DESECHOS ORGÁNICOS***"**

***TESIS***

Que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

P r e s e n t a


## *CÉSAR ARTURO GUTIÉRREZ DE LARA*

Director: Dr. Iván Rafael Quevedo Partida

Codirector: Dr. Elier Ekberg Neri Torres


Ciudad de México, 2025

## Resumen

La creciente demanda alimentaria a nivel global exige una transformación urgente hacia una agricultura más eficiente y sostenible. En este contexto, los fertilizantes de liberación controlada (FLCs) representan una alternativa prometedora, ya que liberan nutrientes de forma gradual, reduciendo las pérdidas y el impacto ambiental. Sin embargo, su adopción a gran escala se ha visto limitada por sus altos costos de producción. Es por eso, que en este trabajo de investigación se propone un enfoque innovador: el desarrollo de FLCs a partir de biopolímeros extraídos de residuos orgánicos, con base a la economía circular. El trabajo tuvo como objetivo general desarrollar y caracterizar FLCs sostenibles, integrando técnicas de síntesis química, caracterización fisicoquímica, pruebas de funcionalidad, además del uso de modelado numérico.

La introducción, objetivos y organización de la tesis se presentan en el capítulo 1. En el Capítulo 2, se presenta una revisión detallada del estado del arte sobre el uso de residuos orgánicos como materia prima para la producción de FLCs. Se destacan los impactos negativos del uso excesivo de fertilizantes químicos convencionales y se justifica la incorporación de materiales biodegradables para formular recubrimientos poliméricos. Además, se describen los métodos físicos y químicos utilizados para sintetizar FLCs y los modelos matemáticos empleados para estudiar la cinética de liberación de nutrientes.

El Capítulo 3, se describe la síntesis de las películas biopoliméricas mediante co-polimerización del ácido metacrílico con las celulosas extraídas de residuos como olote de maíz, lirio acuático, pérdida y desperdicio de alimentos (PDA) y desechos forestales. Se evaluaron propiedades clave como la capacidad de absorción de agua, la biodegradabilidad, composición de nitrógeno (urea), mediante mapeo elemental por microscopía electrónica de barrido. Además, se introdujo una metodología novedosa basada en el equipo *SURPASS3* para analizar dinámicamente el

hinchamiento de las películas. Estos análisis resultan fundamentales para determinar su funcionalidad como FLCs en su aplicación a suelos agrícolas.

En el Capítulo 4, se desarrolla una segunda línea experimental enfocada en la síntesis de microcápsulas de quitosano con urea o con microorganismos promotores del crecimiento vegetal (MPCVs), específicamente *Bacillus mojavensis* aislado del sargazo. Las microcápsulas fueron producidas mediante la técnica de secado por aspersión a escala piloto. Éstas se analizaron y evaluaron en términos de morfología y viabilidad microbiana durante un periodo de 60 días. Este enfoque no sólo permite encapsular nutrientes, sino también microorganismos benéficos para los cultivos, que pueden mejorar la calidad del suelo.

El Capítulo 5 se centra en el modelado matemático del proceso de secado por aspersión usando la herramienta COMSOL Multiphysics. Se utilizó el modelo de turbulencia k-ε para simular el flujo de aire, transferencia de calor y masa, así como la trayectoria de partículas atomizadas en el secador. Esta simulación permitió identificar parámetros clave como la velocidad del aire, temperatura de secado y tiempo de residencia de partículas, brindando datos valiosos para escalar el proceso a nivel industrial y optimizar la calidad del producto final.

En el Capítulo 6, se presentan las conclusiones generales y las líneas de trabajo a futuro. Donde se destaca el alto potencial que tienen los FLCs sintetizados para ser aplicados en agricultura sostenible, especialmente en regiones con escasez de agua o suelos degradados. Asimismo, se reconoce que es necesario seguir mejorando los procesos de síntesis, evaluar los FLCs en condiciones de campo y explorar nuevas combinaciones de biopolímeros y nutrientes.

De manera general, este trabajo representa una contribución al desarrollo de FLCs sostenibles. Al combinar la revalorización de residuos, la innovación tecnológica y el modelado computacional,

se avanza en la creación de soluciones agrícolas más económicas, eficientes y respetuosas con el medio ambiente. El enfoque propuesto es replicable y adaptable, lo que abre nuevas posibilidades para la producción de FLCs.

# Índice

**Agradecimientos** ..... 1

**Resumen** ..... 2

**Índice** ..... 3

**Lista de Figuras** ..... 6

**Lista de Tablas** ..... 7

**1. Introducción** ..... 8

1.1 Motivación de la tesis ..... 8

1.2 Antecedentes ..... 9

1.3 Objetivos y alcances ..... 10

1.4 Organización de la tesis ..... 12

1.5 Principales contribuciones de esta investigación ..... 14

**2. Revisión al Estado del Arte y Justificación del Proyecto** ..... 19

2.1 Introducción ..... 19

2.2 Revalorización de residuos orgánicos bajo el enfoque de economía circular ..... 21

2.3 Fertilizantes de liberación controlada obtenidos de biopolímeros reutilizados ..... 22

2.4 Métodos de obtención de FLCs ..... 23

2.4.1 Métodos físicos ..... 24

2.4.2 Métodos químicos ..... 25

2.5 Determinación de la cinética de liberación de nutrientes y biodegradabilidad ..... 28

2.6 Estudios de liberación de nutrientes ..... 30

2.7 Modelos cinéticos para la evaluación de la liberación de nutrientes ..... 32

2.8 Proceso de biodegradación de encapsulados biopoliméricos en FLCs ..... 34

2.9 Justificación a este trabajo de investigación ..... 36

**3. Síntesis y Caracterización de Hidrogeles a Base de Celulosa-Acido Metacrílico-Urea para Aplicaciones Agrícolas** ..... 38

3.1 Introducción ..... 38

3.2 Materiales y metodología ..... 40

3.2.1 Materiales ..... 40

3.2.2 Extracción de celulosa de residuos ..... 41

3.2.3 Elaboración y caracterización fisicoquímica de las películas de celulosa-ácido metacrílico con urea ..... 42

3.3 Resultados y discusión ..... 43

3.3.1 Extracción de celulosa de residuos .....43
3.3.2 Caracterización de celulosas de residuos .....46
3.3.3 Películas de celulosa-ácido metacrílico-urea .....51
3.3.4 Absorción de agua de los hidrogeles de celulosa .....56
3.3.5 Biodegradabilidad de las películas .....57
3.4 Conclusiones .....59
**4. Fertilizantes de Liberación Controlada (FLC) de Urea-Quitosano y Microorganismo Promotores del Crecimiento Vegetal (MPCV)-Quitosano obtenidos por Secado por Aspersión** .....61
4.1 Introducción .....61
4.2 Materiales y metodología .....63
4.2.1 Materiales .....63
4.2.2 Solución de quitosano-MMA-urea .....64
4.2.3 Aislamiento e identificación de *Bacillus mojavensis* .....64
4.2.4 Solución de quitosano y quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis* 66
4.2.5 Proceso de secado por aspersión .....67
4.2.6 Caracterización de microcápsulas .....68
4.2.7 Viabilidad de *Bacillus mojavensis* .....69
4.3 Resultados y discusión .....69
4.2 Conclusiones .....77
**5. Modelamiento del Proceso de Secado para la Obtención de FLCs en un Secador por Aspersión Escala Piloto** .....79
5.1 Introducción .....79
5.2 Equipo, materiales y metodología .....81
5.2.1 Secador por Aspersión a Escala Piloto .....81
5.2.2 Balance general de masa y energía a la mesoescala .....82
5.2.3 Modelado del flujo de aire y transferencia de calor a la microescala .....85
5.2.4 Parámetros del proceso de secado por aspersión .....91
5.2.5 Geometría del secador y mallado .....92
5.3 Resultados y discusión .....95
5.3.1 Contenido de humedad y temperatura de salida del producto .....95
5.3.2 Velocidades del aire de secado y aire de boquilla de atomización .....96
5.3.3 Flujo turbulento en el secador con un modelo k-ε .....97

5.3.4 Acoplamiento de transferencia de calor en el modelo k-ε .....100

5.3.5 Acoplamiento de transferencia de masa, calor y momentum partículas y aire de secado .....102

5.4 Conclusiones .....104

**6. Perspectivas y Trabajo a Futuro** .....106

**7. Lista de Referencias** .....112

## Lista de Figuras

Enfoque de economía circular para la obtención de FLC a partir de desechos orgánicos..... 22
Representación esquemática para las etapas de liberación de nutrientes ..... 31
Tipos de recubrimientos poliméricos y tipos de FLCs ..... 37
Diagrama de elaboración de películas biopoliméricas..... 45
Etapas de extracción de celulosa de residuos ..... 48
Espectros de las celulosas extraídas y celulosa comercial..... 50
Micrografías de celulosas extraídas de residuos orgánicos ..... 50
Espectros de difracción de rayos-X de las celulosas y deconvoluciones de los picos cristalográficos con índices de Miller..... 54
Películas de celulosa: Avicel-PH102, olote, PDA, lirio acuático y forestal ..... 55
Micrografías SEM de películas de celulosa-ácido metacrílico-urea..... 56
Espectros infrarrojos de películas de celulosa-ácido metacrílico ..... 57
Mapeo elemental de películas: carbono (rojo), oxígeno (azul), nitrógeno (verde) y azufre (magenta). ..... 60
Porcentaje de espacio de las películas de celulosa y barras de error (triplicado) ..... 62
Biodegradación de las películas de celulosa-ácido metacrílico-urea..... 63
Biodegradación de las películas de celulosa..... 63
Procedimiento general para prueba MALDI-TOF para identificación de B. mojavensis ..... 71
Preparación de solución de quitosano y *Bacillus mojavensis*..... 72
Secador por aspersión MM-PSR GEA-Niro..... 73
Espectros FT-IR de microcápsulas de quitosano-g-MMA con urea ..... 76
Tamaño y micrografías por SEM..... 78
Movilidad electroforética de las cápsulas de quitosano-g-MMA con urea para rango de pH 4-9 79
Perfil proteómico de B. mojavensis obtenido por MALDITOF MS ..... 81
Esquema general del proceso de secado por aspersión..... 87
Geometría del secador por aspersión ..... 96
Mallado de la geometría del secador por aspersión..... 98
Calidad del elemento de la malla..... 98
Velocidades de entrada y salida del aire de secado y velocidad del aire de la boquilla..... 101
Perfiles de velocidad del aire de secado para los planos xy y yz..... 102
Contorno de presión en el secador por aspersión en los planos xy y xz..... 103
Contorno de velocidad y unidades viscosas en el secador por aspersión en los plano xy y yz .. 104
Perfil superficial de temperatura en el secador por aspersión..... 106
Trayectoria de partículas en el secador por aspersión..... 106
Magnitud de la velocidad promedio de las partículas en el secador por aspersión ..... 107

## Lista de Tablas

Materiales biodegradables y métodos de encapsulación comúnmente utilizados en FLCs..... 28
Modelos de liberación de nutrientes ..... 35
Índices de cristalinidad de las celulosas..... 53
Porcentaje elemental promedio de las películas biopoliméricas..... 58
Componentes del medio de cultivo YPD suplementado..... 71
Ventajas y desventajas de métodos de encapsulación..... 75
Porcentaje de viabilidad de Bacillus mojavensis ..... 81
Variables para entalpías de entrada del secador..... 88
Caudales másicos a la entrada del secador ..... 89
Parámetros del proceso de secado por aspersión ..... 95
Número de elementos del mallado del secador por aspersión ..... 97

# 1. Introducción

## 1.1 Motivación de la tesis

Los fertilizantes de liberación controlada (FLCs) ofrecen una solución prometedora para aumentar la producción de alimentos, ya que liberan nutrientes de forma gradual y ajustada a las necesidades de los cultivos, lo que reduce las pérdidas y minimiza el impacto ambiental. No obstante, su adopción a escala comercial se ha visto limitada por sus altos costos en comparación con los fertilizantes convencionales (fertilizantes químicos). Por lo que la industria agrícola demanda una necesidad urgente de desarrollar alternativas en la producción de FLCs para mejorar la producción agrícola, pero con precios competitivos en el mercado.

La obtención de biopolímeros a partir de residuos orgánicos representa tanto un desafío como una oportunidad para producir FLCs económicos y sustentables. Si bien el uso de residuos orgánicos ofrece un gran potencial para reducir costos, es fundamental abordar los retos relacionados con la calidad y las propiedades de los materiales resultantes. En este sentido, es esencial caracterizar tanto los materiales extraídos de los residuos como los biopolímeros, con los cuales se pueden producir FLCs. El objetivo es encontrar una metodología que permita obtener FLCs con costos competitivos, pero que también posean propiedades mecánicas adecuadas, capacidad para proteger el componente activo y biodegradabilidad. Por lo tanto, es importante conocer varias propiedades de los FLCs desarrollados, como sus características fisicoquímicas, capacidad de retención de agua, carácter biodegradable, beneficios para los cultivos y la cinética de liberación de los componentes activos.

En esta investigación se sintetizaron FLCs a partir de diversos residuos orgánicos generados directa o indirectamente por actividades agrícolas, como olote de maíz y cáscaras de frutas, los cuales son considerados como pérdida y desperdicio de alimentos (PDA). Otros residuos como el

lirio acuático y celulosa forestal, los cuales son residuos generados por actividades ligadas a la agricultura, como la deforestación para terrenos agrícolas y especies invasivas que se multiplican en cuerpos de agua para riego. Los FLCs se han caracterizado y se han probado sus beneficios en condiciones controladas en el laboratorio, con el objetivo de que las metodologías permitan ser aplicadas en un futuro en FLCs comerciales. Los FLCs han sido caracterizados y evaluados en condiciones controladas de laboratorio, con el propósito de desarrollar metodologías que puedan aplicarse posteriormente en productos comerciales. Este enfoque se alinea con los principios de la economía circular, que promueve la reducción y valorización de residuos para minimizar el impacto ambiental.

## 1.2 Antecedentes

Se estima que la población mundial alcanzará más de los 9700 millones de habitantes para el 2050. Por lo que para satisfacer la demanda mundial de alimentos, la producción agrícola deberá aumentar entre un 60 y un 100 %.[1,2] En consecuencia, el sector agrícola deberá intensificar el uso de fertilizantes y agroquímicos para incrementar el rendimiento de los cultivos.[1] Sin embargo, los sistemas agrícolas modernos son ineficientes en el uso de fertilizantes, ya que las pérdidas de nutrientes (fertilizantes) oscilan entre el 30 al 70%.[3,4] Además, se estima que hasta un tercio de los alimentos producidos se pierde o se desperdicia en alguna etapa de la cadena de suministro de alimentos (CSA).[5]

Esta situación es preocupante, ya que la producción primaria de alimentos requiere el uso intensivo de recursos como energía, agua, terreno cultivable y materias primas.[6,7] Por lo tanto, la generación de residuos agrícolas y la pérdida y desperdicio de alimentos conllevan a varios impactos ambientales negativos, como la erosión del suelo, la deforestación, la pérdida de biodiversidad, y la contaminación del agua y del aire.[8]

Ante esta problemática, en 2012 la Comisión Europea impulsó el concepto de "*Bioeconomía*" para explorar la conversión de recursos orgánicos en bioproductos económicamente viables y en bioenergía.[9,10] Los tres pilares principales de la bioeconomía son: *i*) inversiones en investigación, innovación y habilidades; *ii*) interacción política reforzada y acuerdo de partes interesadas; y *iii*) mejora de mercados y competitividad.[9] Adicionalmente, se ha propuesto a la "*Economía Circular*" como una iniciativa de desarrollo sostenible basada en ciclos cerrados, donde los materiales se reciclan indefinidamente, manteniendo su máxima utilidad, o se reintegran al ecosistema sin dañar al medio ambiente.[11,12] De esta manera, las cadenas de producción pueden dirigirse a la generación de nichos de valor, enfocándose en el uso y transformación de residuos orgánicos en productos de valor que puedan reintegrase en la producción de alimentos.[10,13]

En este contexto, la industria de los agroquímicos se enfrenta al desafío de desarrollar nuevos productos como los FLCs, para aumentar la producción en los cultivos mediante la mejora de la eficiencia del uso de nutrientes (EUN) y reducir el impacto ambiental. Los fertilizantes convencionales comúnmente contienen nitrógeno, fósforo y potasio como nutrientes esenciales para el crecimiento de los cultivos.[2,14] El uso de estos fertilizantes químicos ha estado en aumento desde la revolución verde en la década de 1960.[2] Sin embargo, el desarrollo de la agricultura intensiva en las últimas décadas ha generado varios impactos negativos en los ecosistemas, como la pérdida de nutrientes por vías como la escorrentía, la lixiviación y la volatilización.[15]

Para abordar la problemática de la pérdida de nutrientes, se han propuesto varias estrategias para aumentar la eficiencia en los cultivos, como la mejora en los métodos de aplicación de agroquímicos, la fertirrigación y el uso de FLCs.[16] Los FLCs están diseñados para proteger los nutrientes para después liberarlos de forma controlada, en sincronía con las necesidades nutricionales de los cultivos.[14,17] Los FLCs presentan varias ventajas sobre los fertilizantes

convencionales; no obstante, el desarrollo, pruebas de caracterización y su comercialización, implican varios retos, los cuales son revisados en el Capítulo 2.

## 1.3 Objetivos y alcances

El objetivo general de esta investigación fue el de proponer una metodología para sintetizar y evaluar FLCs sostenibles y económicamente viables a partir de materiales biopoliméricos derivados de residuos orgánicos. Este enfoque innovador, se basó en los principios de economía circular, transformando biomasa residual en productos de valor agregado para el sector agrícola, contribuyendo a la sostenibilidad ambiental y la eficiencia en el uso de recursos.

Para lograrlo, se propusieron técnicas de encapsulación escalables para la producción de FLCs novedosos con características distintivas. Y se combinó el desarrollo experimental con el modelado numérico para identificar los parámetros críticos que determinan la eficiencia y la calidad de los FLCs, con el fin de obtener productos competitivos y con un rendimiento optimizado para el sector agrícola.

Los objetivos específicos de esta investigación fueron los siguientes:

*Síntesis Bibliográfica en FLCs:* analizar las publicaciones de vanguardia centradas en materiales biodegradables extraídos de desechos o subproductos revalorizados, así como los métodos principales para la obtención de FLCs.

*Evaluación de modelos reportados de liberación:* revisar los modelos cinéticos de liberación de nutrientes y la biodegradabilidad de los FLCs obtenidos a partir de polímeros de base biológica. Identificar los modelos más adecuados para predecir el comportamiento de los FLCs sintetizados.

*Síntesis de películas de celulosa a partir de residuos:* sintetizar películas de celulosa derivada de residuos orgánicos (v.g., olote de maíz, PDA, lirio acuático y residuos forestales) mediante

copolimerización de injerto con ácido metacrílico que contienen urea, con capacidad de retención de agua y carácter biodegradable.

*Caracterización de películas de celulosa:* Determinar la capacidad de absorción de agua, el carácter biodegradable y el contenido de nitrógeno de las películas de celulosa-*g*-ácido metacrílico con urea, estableciendo la relación entre la composición y las propiedades de las películas sintetizadas.

*Síntesis de microcápsulas de quitosano:* Sintetizar microcápsulas de quitosano mediante la técnica de secado por aspersión a escala piloto para aplicaciones agrícolas, utilizando dos sistemas de encapsulación distintos: *i*) quitosano-metilmetacrilato (MMA) con urea y *ii*) quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis* aislado de sargazo, y comparar la eficiencia de encapsulación de urea y la viabilidad de los microorganismos encapsulados.

*Modelado del proceso de secado por aspersión en FLCs:* modelar numéricamente el proceso de secado por aspersión a nivel piloto mediante técnicas de CFD en COMSOL Multiphysics, utilizando el modelo de turbulencia k-ε, con el propósito de comprender la influencia de las condiciones de operación sobre los campos de velocidad y temperatura del aire de secado, así como la trayectoria y tiempo de residencia de las partículas atomizadas.

## 1.4 Organización de la tesis

Para la presentación de los resultados, esta tesis se ha organizado en seis capítulos, cada uno de los cuales contribuye a alcanzar el objetivo general previamente planteado de proponer una metodología para desarrollar FLCs sostenibles y viables a partir de residuos orgánicos. A continuación, se describe brevemente el contenido de cada uno:

*Capítulo 1:* En este capítulo se presentan el resumen, objetivos y organización de la tesis.

*Capítulo 2: Revisión al Estado del Arte y Justificación del Proyecto.* Este capítulo presenta una revisión exhaustiva de la literatura científica en FLCs sintetizados a partir de biopolímeros reutilizables, es decir, extraídos de desechos orgánicos. Se describen los principales métodos de obtención de FLCs, tanto físicos como químicos, así como los mecanismos de liberación de nutrientes, incluyendo modelos de liberación y casos de estudio. Finalmente, se aborda el mecanismo de degradación de los materiales biopolímeros y se explora el futuro de los FLCs.

*Capítulo 3: Síntesis y Caracterización de Hidrogeles a Base de Celulosa-Acido Metacrílico-Urea para Aplicaciones Agrícolas.* Este capítulo presenta la síntesis y caracterización de hidrogeles de celulosa obtenidos de diversos residuos orgánicos. Se destaca la implementación de una metodología innovadora para el estudio del hinchamiento de películas biopoliméricas utilizando un analizador de potencial de superficie (*SURPASS3*), que proporciona información dinámica sobre su comportamiento. Además, se evalúa el índice de cristalinidad y el carácter biodegradable de las celulosas obtenidas.

*Capítulo 4: Fertilizantes de Liberación Controlada (FLC) de Urea-Quitosano y Microorganismos Promotores del Crecimiento Vegetal (MPCV)-Quitosano obtenidos por Secado por Aspersión.* Este capítulo presenta un estudio preliminar sobre la encapsulación de microorganismos aislados del sargazo en una matriz de quitosano y metilmetacrilato, utilizando la técnica de secado por aspersión. Se identifica *Bacillus mojavensis* mediante la prueba de MALDI-TOF en un espectrómetro de masas y se evalúa durante un periodo de 60 días. Adicionalmente, se estudia la morfología y el tamaño de las cápsulas producidas.

*Capítulo 5: Modelamiento del proceso de secado para la obtención de FLCs en un secador por aspersión escala piloto.* Este capítulo se centra en el modelamiento matemático del proceso de secado por aspersión. Se utilizó el modelo *k-ε* en la paquetería de COMSOL Multiphysics para determinar la

energía cinética de turbulencia y la disipación de energía. Se presentan los perfiles de velocidad y temperatura del aire de secado, y se determina la trayectoria y velocidad promedio de las partículas dentro de la cámara mediante el módulo de rastreo.

*Capítulo 6: Conclusiones y trabajo futuro.* Finalmente, este capítulo presenta las conclusiones del trabajo de tesis y se discuten las posibles líneas de investigación futuras.

## 1.5 Principales contribuciones de esta investigación

Esta tesis aporta las siguientes contribuciones originales al campo de los Fertilizantes de Liberación Controlada (FLCs) y la valorización de residuos orgánicos:

*Análisis enfocado en la literatura sobre FLCs y economía circular*: Se realizó una revisión de la literatura científica sobre materiales biopoliméricos derivados de residuos orgánicos que pueden utilizarse como materiales de encapsulación para la obtención de FLCs bajo el concepto de economía circular.

*Desarrollo y caracterización integral de hidrogeles a base de celulosa derivados de residuos*: Se sintetizaron hidrogeles en forma de película a partir de celulosa derivada de diversos residuos orgánicos (v.g., olote de maíz, PDA, lirio acuático y residuos forestales). Se mejoró la caracterización de las películas mediante la combinación de técnicas complementarias, incluyendo el análisis del índice de cristalinidad por deconvolución, el mapeo elemental por microscopía de barrido electrónico (SEM) y la evaluación del carácter biodegradable mediante pruebas en laboratorio. Esta caracterización integral proporciona información valiosa sobre las propiedades de los hidrogeles y su potencial para aplicaciones en FLCs.

*Metodología innovadora para el estudio del hinchamiento de películas biopoliméricas*: Se aplicó por primera vez una metodología innovadora para estudiar la capacidad de hinchamiento de

películas biopoliméricas a base de celulosa, utilizando la medición del espacio de flujo de una solución electrolítica (equipo *SURPASS3*). La medición del espacio (gap) entre la película y la placa permite obtener información dinámica sobre el hinchamiento de la película. Esta metodología proporciona una herramienta valiosa para comprender el comportamiento de las películas en contacto con soluciones acuosas y optimizar su diseño para la liberación controlada de nutrientes.

*Simulación del proceso de secado por aspersión para la obtención de FLCs*: Se investigó el proceso de secado por aspersión para la obtención de FLCs a base de matrices de quitosano con otros componentes. Se identificaron y controlaron parámetros clave del proceso, como la temperatura del aire de secado, el flujo de alimentación de la solución y la presión de atomización, para mejorar la calidad del producto final con base en la matriz encapsulante y el compuesto encapsulado. Con lo cual se generaron datos empíricos que permiten definir condiciones óptimas, validar la efectividad del quitosano como matriz encapsulante y proporcionar bases para el escalamiento industrial del proceso. Esta simulación del proceso de secado por aspersión permite obtener FLCs con características controladas y un rendimiento mejorado.

*Desarrollo de un modelo matemático para simular el proceso de secado por aspersión:* Se desarrolló un modelo matemático del proceso de secado por aspersión utilizando el software COMSOL Multiphysics. Mediante el modelo de turbulencia k-ε y el módulo de rastreo de partículas, se logró predecir la velocidad de las partículas y el tiempo de residencia, lo que contribuye a una mejor comprensión y control del equipo. Este modelo matemático proporciona una herramienta valiosa para comprender y optimizar el proceso de secado por aspersión, reduciendo la necesidad de experimentación y acelerando el desarrollo de nuevos FLCs.

Algunos trabajos científicos derivados de esta tesis al día de hoy se listan a continuación:

*Publicaciones arbitradas aceptadas***:**

- César A. Gutiérrez, Aleana Ledezma-Delgadillo, Gregorio Juárez-Luna, Elier E. Neri-Torres, Jorge G. Ibáñez, and Iván R. Quevedo. *Production, Mechanisms, and Performance of Controlled-Release Fertilizers Encapsulated with Biodegradable-Based Coatings*. ACS Agricultural Science & Technology 2022, 2, 6, 1101-1125. DOI: 10.1021/acsagscitech.2c00077.
- Lorena L. Pedraza-Segura, César A. Gutiérrez, Karina G. Maldonado Ruiz-Esparza, Iván R. Quevedo. *Plant Growth-Promoting Microorganisms (PGPMs): A Path to Sustainable Agriculture and Ecosystem Restoration*, In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2024, ISBN 9780128035818, DOI: 10.1016/B978-0-323-95486-0.00094-6.
- Selene M. García-Solares, César A. Gutiérrez, Elier E. Neri-Torres, Iván R. Quevedo. *Food Loss and Waste in the Circular Bioeconomy*. In Food Loss and Waste Reduction, 1st ed.; Apple Academic Press, 2021; pp 119-139. DOI: 10.1201/9781003083900.

*Publicaciones en desarrollo:*

- Synthesis and Characterization of Cellulose-Methacrylic Acid-Urea Hydrogels for Agricultural Applications. *In prep.*
- Spray-Dried Chitosan-Based Controlled-Release Fertilizers with Encapsulated Urea and Plant Growth-Promoting Microorganisms for Sustainable Agriculture. *In prep*.
- Modeling of the Drying Process for Controlled-Release Fertilizers Production in a Pilot-Scale Spray Dryer. *In prep*.

*Memorias de congreso:*

- Cesar A. Gutiérrez, Karina G. Maldonado Ruiz-Esparza, Iván R. Quevedo, Lorena L. Pedraza-Segura. Presentación oral: *Producción de un Biofertilizante Encapsulado a partir de Bacillus mojavensis Aislado de Sargazo del Caribe Mexicano*. XX Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Ixtapa Zihuatanejo, Gro., México. 2023
- César A. Gutiérrez, Karina G. Maldonado Ruiz-Esparza, Gregorio N. Juárez-Luna, Lorena L. Pedraza-Segura, Iván R. Quevedo. Presentación oral: *Production of Encapsulated Biofertilizers by Spray Drying from Bacillus mojavensis Isolated from Mexican Caribbean Sargassum*. International conference of nanotechnology for renewable materials, TAPPI Nano Conference 2023, Vancouver, BC. Canada.
- César A. Gutiérrez, Gregorio N. Juárez-Luna, Martin Rivera-Toledo, Iván R. Quevedo. Presentación oral: *Synthesis and Characterization of Microencapsulated Controlled Release Fertilizers (CRFs) by Spray-Drying*. International conference of nanotechnology for renewable materials, TAPPI Nano Conference 2023, Vancouver, BC. Canada.
- Gregorio N. Juárez-Luna, Karina G. Maldonado Ruiz-Esparza, César A. Gutiérrez, Gustavo Zamudio-Cortés, Lorena L. Pedraza-Segura, Iván R. Quevedo. Cartel: *Exploring novel strategies for the transformation of sargassum biomass from the Caribbean Sea into high value-added products*. Association of Environmental Engineering and Science Professors, Research & Education Conference, 2023, Boston, MA. USA.
- César A. Gutiérrez, Elier E. Neri-Torres, Iván R. Quevedo, Gregorio N. Juárez-Luna Cartel: *Extracción de celulosa a partir de residuos orgánicos provenientes de actividades de la cadena de suministro de alimentos*. XXIII Biochemical Engineering National Congress XII Biochemical Engineering International Congress XIX Biomedicine and Molecular Biotechnology Scientific Meetings. Huatulco, Oaxaca, México, 2022.

- César A. Gutiérrez, Elier E. Neri-Torres, Lorena L. Pedraza-Segura, Iván R. Quevedo, Gregorio N. Juárez-Luna. Presentación oral: *Sargassum sp. as a Potential Source of Industrially Important Polysaccharides*. XXIII Biochemical Engineering National Congress XII Biochemical Engineering International Congress XIX Biomedicine and Molecular Biotechnology Scientific Meetings. Huatulco, Oaxaca, México, 2022.
- César A. Gutiérrez, Samantha Córdova-Flores, Selene M. García-Solares, Iván R. Quevedo, Elier E. Neri-Torres Cartel: *Caracterización y cuantificación de pérdidas y desperdicios de alimentos (PDA) en la Universidad Iberoamericana Campus Ciudad de México*. XVIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. León, Gto., México. 2019

## 2. Revisión al Estado del Arte y Justificación del Proyecto

La creciente necesidad de desarrollar soluciones agrícolas sostenibles ha llevado a la industria a explorar enfoques basados en la economía circular, en los cuales los residuos orgánicos se transforman en productos de alto valor agregado para su reintegración en la producción agrícola. En este contexto, para alcanzar los objetivos de esta investigación, fue fundamental realizar una revisión bibliográfica sobre la valorización de residuos para la síntesis de FLCs. En este capítulo se hace un análisis que permite comprender el estado del arte en el desarrollo de FLCs como una alternativa para alcanzar una agricultura sostenible.

### 2.1 Introducción

La producción primaria de alimentos depende de recursos limitados, tales como energía, agua, tierras cultivables, materias primas, y agroquímicos (fertilizantes).[6,7] Sin embargo, estas actividades agrícolas generan impactos ambientales significativos: como erosión e infertilidad de los suelos, deforestación, pérdida de biodiversidad y contaminación del agua y aire. El uso excesivo de fertilizantes convencionales agrava estos problemas debido a las pérdidas de nutrientes derivadas del uso excesivo de los mismos.[14,18]

Más de la mitad de la población mundial depende de cultivos que requieren fertilizantes químicos (principalmente a base de nitrógeno), disponibles desde principios del siglo XX, gracias a la implementación industrial del proceso *Haber-Bosch*.[19] Este tipo de procesos convierte el nitrógeno atmosférico en amoniaco ($NH_3$) y luego en amonio ($NH_4^+$), una forma biológicamente disponible y asimilable por las plantas que lo utilizan como nutriente.[3] Paralelamente, se estima que una tercera parte de los alimentos producidos a nivel mundial se pierde o desperdicia en alguna etapa de la CSA,[7,20] representando aproximadamente 1.3 billones de toneladas anuales y un valor económico de 936 billones de dólares.[20,21] Sólo en América del Norte, se pierden o desperdician

alrededor de 168 millones de toneladas de alimentos al año, un 37% de la producción alimentaria total.[22]

Ante esta problemática, la industria agrícola del siglo XXI demanda el desarrollo de nuevos agroquímicos bajo el enfoque de economía circular. Esto implica la creación de productos a partir de residuos orgánicos, reintegrándolos en la producción primaria agrícola (Figura 1). Un ejemplo prometedor, son los FLCs que pueden liberar los nutrientes de forma lenta o controlada y aumentar el rendimiento de los cultivos.[23]

*Figura 1*. Enfoque de economía circular para la obtención de FLC a partir de desechos orgánicos

## 2.2 Revalorización de residuos orgánicos bajo el enfoque de economía circular

La industria alimentaria enfrenta desafíos significativos en un futuro cercano, manteniendo la competitividad global y promoviendo una gestión sostenible.[24] No obstante, como se mencionó previamente, un tercio de la producción mundial de alimentos se desperdicia.[25,26] Por lo que el reciclaje de residuos agroalimentarios representa una oportunidad para la economía circular. El reciclaje de residuos agroalimentarios permite obtener biopolímeros reutilizables (PBRs, por sus siglas en inglés), útiles como agentes encapsulantes en la fabricación de fertilizantes de liberación controlada (FLCs).[27,28] Algunos ejemplos de estos PBRs incluyen: celulosa, almidón, lignina, quitosano, alginato, pectina, colágeno, gelatina, goma xantana, polihidroxialcanoatos, ácido poliláctico y sus derivados, entre otros.[25,29] La obtención de biopolímeros a partir de desechos orgánicos cuenta con múltiples ejemplos en la literatura e industria.[29]

Las fuentes de materiales biodegradables son extensas, incluyendo la agricultura (v. g., paja de trigo, cáscara de arroz, almidones, rastrojos de maíz, mazorcas de maíz, ramas, bagazo de caña de azúcar), la silvicultura (v. g., desechos forestales, cáscaras de avena, madera de abedul), la industria papelera (v. g., licores *Kraft* o el sulfito de pulpa y papel) y la alimentaria (v. g., residuos de alimentos, cáscaras de fruta, aceite usado). El valor agregado de los productos obtenidos de estas fuentes depende de los componentes primarios.[23]

La extracción de los componentes estructurales de los residuos orgánicos requiere procesos de extracción química o física, como hidrólisis ácida, métodos alcalinos, oxidación, acetilación, pirólisis, extracción con solventes, molienda, secado, cocción, entre otros. En ciertos casos, se requieren procesos multietapa.[30–32]

## 2.3 Fertilizantes de liberación controlada obtenidos de biopolímeros reutilizados

Los fertilizantes desempeñan un papel crucial como fuente de nutrientes esenciales para los cultivos, y se anticipa un aumento en su uso para satisfacer la creciente demanda mundial de alimentos.[14,15,33] Sin embargo, el uso excesivo de fertilizantes químicos ha sido relacionado con diversas problemáticas ambientales,[34,35] desde la eutrofización y la emisión de óxidos nitrosos durante su aplicación, hasta el consumo energético en su aplicación.[16,36] Por lo que, se requiere de la implementación de prácticas agrícolas sostenibles que mejoren la fertilidad del suelo y reduzcan el impacto ambiental.[16,37]

Los fertilizantes químicos comunes, que contienen nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, o magnesio, se aplican a suelo en forma de sales para luego absorberse en forma de iones asimilables tales como: $NO_3^-$, $NH_4^+$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $SO_4^-$.[36,38,39] No obstante, a pesar de que estos nutrientes pueden permanecer en el suelo, grandes cantidades se desperdician debido a la baja eficiencia en la utilización de nutrientes (EUN). Este desperdicio conduce a la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales debido a la escorrentía y la lixiviación.[40–42]

Los FLCs ofrecen una alternativa eficaz para optimizar el uso de fertilizantes y aumentar su EUN.[32,43–58] Los FLCs se componen de: *i*) un núcleo de nutrientes rodeado por un material de recubrimiento polimérico; *ii*) nutrientes dispersos en una matriz polimérica en una geometría definida.[23] El material de recubrimiento/matriz está compuesto por una barrera física y compleja de alto peso molecular que libera las sales contenidas mediante una liberación lenta o controlada.[37,59]

Los estudios sobre la liberación de nutrientes en FLCs se han centrado en suelos y agua controlados, analizando el transporte del nutriente a través del recubrimiento al medio circundante.[60,61] La cinética de liberación depende de las propiedades fisicoquímicas del

recubrimiento/matriz polimérico (por ejemplo, degradabilidad, tamaño de poro, espesor, hinchamiento en solución) para asegurar una liberación de los nutrientes de forma lenta o controlada según las regulaciones internacionales.[62,63]

## 2.4 Métodos de obtención de FLCs

Los PBRs pueden utilizarse directamente o modificados, como recubrimientos o matrices para la producción de FLCs.[52] En algunos casos, se obtienen en polvo mediante secado y molienda mecánica de residuos orgánicos.[46,64,65] Su carácter biodegradable de los PBRs promueve prácticas agrícolas sostenibles, mejorando la seguridad alimentaria, mitigar efectos negativos en el medio ambiente y mejorar la eficiencia energética.[66,67]

Los PBRs funcionan como matrices, recubrimientos, materiales de relleno o agentes de impregnación y pueden modificar la superficie de los FLCs para mejorar la EUN.[29] Aunque la producción de FLCs puede ser más costosa que la de fertilizantes convencionales,[54,68] el uso de PBRs extraídos de residuos orgánicos reduce significativamente los costos.[69–74]

La síntesis de FLCs se realiza mediante métodos físicos y químicos. En los métodos físicos, se obtiene un núcleo de nutrientes recubierto, es decir, un gránulo de fertilizante recubierto con una capa porosa protectora (recubrimiento polimérico). En los métodos químicos, el fertilizante a menudo se dispersa en una matriz polimérica para obtener una partícula coloidal recubierta por una matriz protectora.[75] Además, se puede obtener una partícula de base polimérica seca con nutrientes encapsulados mediante secado por aspersión, como se detalla en apartados posteriores. Estos métodos de recubrimiento ya se han revisado en detalle en la literatura por lo que en esta sección sólo se listan brevemente para guiar al lector.[36,76]

### 2.4.1 Métodos físicos

Los métodos físicos implican procesos continuos, costos operativos bajos y han demostrado ser adecuados para la producción de FLCs a escala industrial. Estos métodos incluyen: prensado, fusión, recubrimiento por aspersión mediante tambor giratorio, recubrimiento en bandeja y tecnologías de lecho fluidizado (Ver Tabla 1). Los métodos de recubrimiento por pulverización son los más ampliamente utilizados. Por ejemplo, en el proceso de encapsulación en tambor giratorio y el recubrimiento en bandeja, los gránulos de fertilizante (como la urea) se calientan a temperaturas de entre 60-80 °C,[77–80] seguidos de la adición de un material de recubrimiento o una mezcla que se rocía sobre la superficie del núcleo.[78,81,82] En el caso de los lechos fluidizados, los gránulos de fertilizante se suspenden en un flujo de aire caliente mientras se aplica el recubrimiento por aspersión.[36] Estos métodos dan como resultado recubrimientos adecuados con amplias propiedades debido a los materiales de recubrimiento utilizados. No obstante, se ha reportado que los métodos físicos son altamente sensibles a parámetros como: el diseño del equipo; la elección del núcleo de nutrientes; las propiedades de los materiales encapsulantes; y los procedimientos operativos. Por lo que la obtención de recubrimientos homogéneos en FLCs usando estos métodos constituyen un reto tecnológico para las empresas que los manufacturan.[36,79]

La formación de un recubrimiento uniforme depende de diversas variables de operación del equipo, tales como la presión de inyección, la tasa de atomización de aire, el flujo de aire de entrada, la velocidad de atomización, el tiempo de residencia y la temperatura, entre otros.[36,79] Por ejemplo, los recubrimientos aplicados por aspersión pueden dar lugar a superficies gruesas e imperfectas que contienen irregularidades, como grietas, poros e incluso la superposición de capas,[77,83,84] lo que puede resultar en una liberación instantánea de los nutrientes.[52,77] Los métodos físicos permiten la creación de una estructura multicapa o la aplicación de diferentes espesores de

recubrimiento, lo que puede repetirse según sea necesario.[52,83,85] Esto posibilita la obtención de superficies más suaves y secciones transversales más compactas, al tiempo que se reduce el tamaño y la cantidad de poros.

### 2.4.2 Métodos químicos

Los métodos químicos para producir FLCs incluyen la polimerización en solución, la inversión de fases, la fusión con solvente, la gelificación ionotrópica, la polimerización en emulsión, la irradiación con microondas, entre otros (Ver la Tabla 1). Estos procesos presentan ventajas en comparación con los métodos físicos, ya que son más eficientes, utilizan formulaciones solubles en agua, son procedimientos relativamente simples y requieren un bajo consumo de energía, especialmente en el caso de la irradiación con microondas.[86] Estos métodos se emplean ampliamente para la fabricación de hidrogeles superabsorbentes con resultados prometedores en la industria agrícola, ya que ofrecen una capacidad mayor de retención de agua, una reducción en la frecuencia de riego y una disminución de la mortalidad de los cultivos en donde se aplican.[54,64,87] Sin embargo, los métodos químicos también presentan algunas desventajas, como el uso de solventes orgánicos en la mayoría de las formulaciones, propiedades mecánicas deficientes en los hidrogeles,[54] y una cantidad limitada de productos que han sido desarrollados más allá de la escala de laboratorio.[54,76] Por lo que, tanto los métodos físicos, como el recubrimiento físico y la irradiación con microondas se consideran las opciones más adecuadas, eficientes y económicas para producir FLCs.[50,73,76]

*Tabla 1.* Materiales biodegradables y métodos de encapsulación comúnmente utilizados en FLCs.[23]

| Biodegradable material | Encapsulation methods | Fertilizer [Release assessment method] | Ref |
|---|---|---|---|
| Acetylated lignin | Fluidized-bed | Urea [ammonia by Kjeldahl method] | 84 |
| Starch, molasses, gelatin | Fluidized-bed | Urea [*P*-methylamino benzaldehyde method with UV-Vis] | 88 |
| Carboxymethyl cellulose (CMC), *P*(AA-AMPS-NHMAA)/WS | Rotary disk | Urea, $KH_2PO_4$ [nitrogen by elemental analysis instrument, phosphorus and potassium by ICP] | 89 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 77 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 78 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 52 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 82 |
| PVOH-*co*-PVP | Rotary drum | Urea [nitrogen by FOSS Kjeltec TM 8100] | 90 |
| Bio-based epoxy | Rotary drum | Urea [Kjeldahl method] | 32 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 83 |
| Lignin, *k*-Carrageenan | Rotary drum | Triple superphosphate [phosphorus by colorimetric molybdenum vanadate method] | 91 |
| Polyeugenol sulfone/DMF/DBP | Rotary drum | Urea [*P*-methylamino benzaldehyde method with UV-Vis] | 45 |
| Lignin, sodium alginate, sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC), *k*-Carrageenan, | Rotary drum | Triple superphosphate [phosphorus by colorimetric molybdenum vanadate method] | 92 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 93 |
| Lignin, *k*-Carrageenan | Rotary drum | Triple superphosphate [phosphorus by colorimetric molybdenum vanadate method] | 94 |
| Bio-based polyurethane, modified chicken feather protein−acrylic acid composite (MCFP−AA) | Rotary drum | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 80 |
| Bio-based polyurethane | Rotary drum | Urea [nitrogen by UV-Vis] | 31 |
| Dialdehyde starch urea resin/sodium alginate/polylactic acid | Rotary drum | Urea [N/A] | 95 |
| Lignin, ethyl cellulose, keratin-based superabsorbent | Rotating pan | Urea [urea by UV-Vis] | 28 |
| Starch | Coating pan | Urea [alkaline potassium persulfate digestion method with UV-Vis] | 96 |
| Pig fat-based polyol/PAPI | Rotary drum | Urea [ISO 18644] | 97 |
| Ceramic light aggregates, black-soldier fly prepupae | Manual coating | NPK [nitrogen, phosphorus and potassium by ICP-MS] | 98 |
| Biochar/cotton stalk-based polyol | Manual coating | $KH_2PO_4$ [$(PO_4)^{3-}$ by UV-Vis] | 99 |
| Bagasse, molasse | Pressing | $(NH_4)_2SO_4$, KCl [nitrogen by Kjeldahl method and potassium by portable photometer HI96750] | 100 |
| *P*(3HB-*co*-3HHx)/palm vascular bundles (PVB) | Pressing | NPK fertilizer (TAE yellow) [electrical conductivity by conductivity meter] | 101 |
| Lignin, polylactic acid (PLA) | Dip-coating (Immersion) | Urea [urea by UV-Vis] | 85 |
| Poly(3-hydroxybutyrate) [*P*(3HB)], poly-ε-caprolactone, wood flour | Cold-pressing and dip-coating (Immersion) | $NH_4NO_3$ [nitrogen by Nessler's reagent colorimetric method with photocolorimeter] | 102 |
| Bagasse, lignin, cellulose | Extrusion | Urea, hydroxyapatite [urea by UV-Vis] | 103 |
| Lignite | Extrusion | Urea, $KH_2PO_4$ [nitrogen by Kjeldahl method, potassium and phosphorus by ICP] | 69 |
| Organic polymer | Bench mixer | Urea, NBPT [nitrogen by Kjeldahl method] | 104 |
| Straw, lignin | Melting | Urea [urea by HPLC] | 105 |
| Sugarcane bagasse/PHB | Melting | $KNO_3$ [potassium by flame photometry] | 106 |
| Biochar | Impregnation | $NH_4NO_3$, $KH_2PO_4$ [$NO_3$-N by cadmium reduction method, $NH_3$-N by salicylate method, and phosphorus by ascorbic acid method, with UV-Vis] | 107 |
| *P*(AA-*co*-AMPS)/wheat straw (WS) | Impregnation | $NH_4Cl$ [nitrogen by elemental analysis] | 108 |
| MgO-biochar | Impregnation | $KH_2PO_4$ [phosphorus by molybdenum blue method] | 109 |
| Straw cellulose | Impregnation | $NH_4^+$, $H_2PO_4^-$ [nitrogen by Nessler's reagent method and phosphorus by vanadium molybdate method] | 110 |
| Biochar | Impregnation | $KH_2PO_4$ [phosphorus by automated molybdenum-blue colorimeter] | 111 |
| Biochar, hydrochar, zeolite | Impregnation | Urea [urea by Watt and Chrisp method 1954] | 112 |
| Chicken protein-*g*-AM | Impregnation | Urea [*P*-dimethyl aminobenzaldehyde method with UV-Vis] | 113 |
| Biochar/bio-oil | Impregnation and spraying | $KH_2PO_4$, $KNO_3$ [$NO_3$-N and orthophosphate by flow injection analyzer, potassium by flame photometer] | 114 |
| Biochar | Impregnation and disc pelletizer | Urea [*P*-dimethyl aminobenzaldehyde method] | 115 |
| **Biodegradable material** | **Encapsulation method** | **Fertilizer [Release assessment method]** | **Ref** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Biochar/sugarcane broth | Impregnation and disc granulator | KOH, $H_3PO_4$ [phosphate by Murphy and Riley method 1962] | 116 |
| Pulverized mulberry branch/*P*(AA-*co*-AM) | Solution polymerization and impregnation | Urea [urea by Watt and Chrisp method 1954] | 64 |
| Wheat straw black liquor-*g*-AA | Solution polymerization and impregnation | $NH_4H_2PO_4$ [nitrogen by conductivity] | 117 |
| Cassava starch-*g*-poly(acrylonitrile) | Solution polymerization and coating machine | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 118 |
| Sodium alginate, cellulose acetate, ethyl cellulose | Impregnation, phase inversion, and ionotropic gelation | Urea [urea by diacetyl monoxime colorimetric method, ammonium, nitrite and nitrate by Lachat QuickChem FIA equipment] | 119 |
| Sugarcane bagasse-*g*-AM | Solution polymerization and impregnation | Urea [urea by biosystem method] | 120 |
| Wheat straw, sodium alginate, CMWS-*g*-PAA | Solution polymerization and coating pan | Urea, borax [nitrogen by 501 ammonia-selective electrode, boron by ICP] | 121 |
| Wheat straw cellulose-*g*-PAA/PVOH | Solution polymerization | Urea, $K_2HPO_4$ [nitrogen and phosphorus by UV-Vis] | 122 |
| Corn straw cellulose (CWS)-*g*-AA-*co*-AM | Solution polymerization | Urea, ammonium polyphosphate (APP) [nitrogen and phosphorus by Ehllentar Vario ELIII analyzer] | 123 |
| Potassium carboxymethylcellulose (CMCK)-*g*-AA | Solution polymerization | Polydimethylurea-potassium-phosphate [NPK content by Ehllentar Vario ELIII analyzer] | 124 |
| Water hyacinth cellulose-*g*-poly(ammonium acrylate-*co*-AA) | Solution polymerization | N/A | 125 |
| Leftover rice-*g*-PAA | Solution polymerization | Urea [nitrogen by standard methods] | 126 |
| Sodium alginate-*g*-poly(AA-*co*-AM), rice husk ash | Solution polymerization | Urea, $NH_4H_2PO_4$, $KH_2PO_4$ [NPK by digital conductivity meter] | 127 |
| Sulfonated-carboxymethyl cellulose (SCMC)-*g*-PAA/PVP | Solution polymerization | Urea, $KH_2PO_4$, $NH_4H_2PO_4$ [NPK by digital conductivity meter] | 87 |
| Sawdust cellulose-*g*-PAA/PAM | Solution polymerization | Urea [nitrogen by UV-Vis] | 128,129 |
| Oil-based polyol/PVOH-*g*-urea/glutaraldehyde | Solution polymerization | Urea [nitrogen by Kjeldahl method] | 130 |
| Banana peel cellulose-*g*-PAA/PVOH/LDH | Solution polymerization | Urea, $NH_4H_2PO_4$ [nitrogen and phosphorus by UV-Vis] | 131 |
| Sodium alginate, starch, cellulose, chitosan, maltodextrin | Emulsion polymerization | $Mg_3(PO_4)_2$ [phosphorus by molybdenum-blue colorimeter method] | 132 |
| Lignosulfonates, sodium alginate | Ionotropic gelation | $KNO_3$, $KH_2PO_4$ [$KNO_3$ by conductivity, phosphate by malachite green method] | 133 |
| Silk fibroin, gelatin, chitosan | Solvent casting | Urea [urea by indophenol blue method with UV-Vis] | 134 |
| Porous carboxymethyl starch-zein | Solvent casting | $Fe(NO_3)_3$, $NH_4H_2PO_4$ [phosphorus by UV-Vis] | 135 |
| Cassava starch, bagasse | Gelatinization | Urea [urea by urease-salicylate enzymatic method] | 136 |
| | | | |
| Sodium alginate, pectin, chitosan | Ionotropic gelation | Phosphate from manure, $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$ [phosphate by orthophosphate colorimetric method with UV-Vis] | 137 |
| Sodium alginate, yerba mate weed (*Ilex paraguariensis)* | Ionotropic gelation | Urea [urea by urease-salicylate enzymatic method] | 43 |
| Sodium alginate, yerba mate weed (*Ilex paraguariensis)* | Ionotropic gelation | Urea, $KH_2PO_4$ [urea by urease-salicylate enzymatic method, phosphorus by phosphomolybdate method] | 65 |
| Pectin, chitosan, vinasse | Ionotropic gelation | N/A | 44 |
| Chitosan, orange peel | Ionotropic gelation | $KNO_3$ [$KNO_3$ by conductivity with Thermo Scientific Orion electrode] | 46 |
| Mg-Biochar | Impregnation | $KH_2PO_4$ | 30 |
| Biochar | Impregnation | $Mg_3(PO_4)_2$ | |
| Sodium alginate/biochar | Ionotropic gelation | $Mg_3(PO_4)_2$ | |
| Starch-*g*-AM/PVP/(Biochar/bentonite) | Microwave irradiation | $Mg_3(PO_4)_2$ [phosphorus by molybdenum-blue colorimeter] | |
| Cotton stalks-*g*-PAA/PVP | Microwave irradiation | Urea [nitrogen by UV-Vis] | 54 |
| Cotton stalks/AA/AMPS | Microwave irradiation | $NH_4^+$ [nitrogen by elemental analysis instrument] | 50 |
| Corncob-*g*-PAA/PVP | Microwave irradiation | Urea [nitrogen by elemental analysis instrument] | 86 |
| Cotton stalks/AA/AMPS | Microwave irradiation | $NH_4^+$ [nitrogen by elemental analysis instrument] | 50 |
| Biochar | Microwave irradiation | $K_3PO_4$ [phosphorus by molybdenum blue colorimetry, potassium by plasma emission spectroscopy] | 73 |
| Sodium alginate-*g*-PAA/PVP/biochar | Microwave irradiation | $NH_4Cl$, $K_3PO_4$ [ammonium by automatic Kjeldahl nitrogen analyzer, phosphate ions by molybdenum-blue colorimeter, potassium by plasma emission spectroscope] | 138 |

AA: acrylic acid; AM: acrylamide; AMPS: 2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid; CMWS: chemical modified wheat straw; DBP: butyl phthalate; DMF: N,N-dimethylformamide; EtOAc: ethyl acetate; LWS: liquefied wheat straw; MDI-50: Diphenyl methane diisocyanate; NHMAA: N-hydroxymethyl acrylamide; NBPT: N-(n-butyl)-thiophosphoric triamide; PAA: poly(acrylic acid); PAM: polyacrylamide; PAPI: polymethylene polyphenylene isocyanate; PVOH: poly(vinyl alcohol); PVP: polyvinylpyrrolidone; PHB: Poly(3-hydroxybutyrate); P(3HB-co-3HHx): poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate); TDI: toluene diisocyanate; TETA: triethylene tetraamine.

## 2.5 Determinación de cinética de liberación de nutrientes y biodegradabilidad

La liberación de nutrientes en FLCs aplicados a suelos agrícolas es un proceso complejo que requiere de un control preciso.[1] Para lograrlo, es necesario que el recubrimiento o matriz exhiba un equilibrio entre las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas que permitan la adsorción controlada de agua y, consecuentemente, una liberación controlada de nutrientes. Este equilibrio es crucial para evitar una liberación prematura.[139] La EUN se convierte, por tanto, en el parámetro más relevante para determinar si un FLC cumple con las regulaciones vigentes, como el Estándar Internacional para Fertilizantes de Liberación Controlada[59,130] o las normativas del Comité de Normalización Europeo.[37,60,63,140]

La liberación de nutrientes depende tanto de las condiciones del suelo (temperatura, humedad, pH, fuerza iónica, y actividad microbiana)[91,104,141,142] como de las propiedades del recubrimiento (hinchamiento, tasa de degradación de la matriz/recubrimiento,[42] porosidad, tamaño de partícula,[103,143] y espesor).[143] Recubrimientos más gruesos, por ejemplo, ralentizan la difusión de nutrientes, prolongando el tiempo de liberación.[62,144–148] De manera general, las etapas para la liberación de nutrientes se presentan en la Figura 2 en dos tipos de FLCs: (a) un granulo formado por un núcleo de fertilizante (núcleo) recubierto con un biopolímero; y (b) partículas de fertilizante dispersas en una matriz biopolimérica.

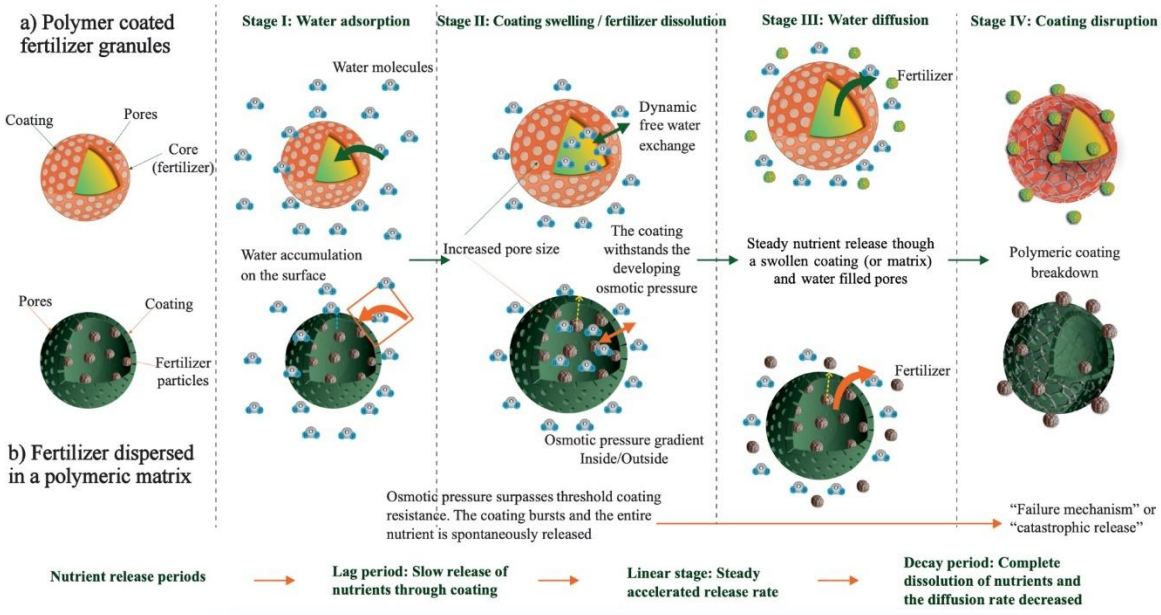


*Figura 2.* Representación esquemática para las etapas de liberación de nutrientes: adsorción de agua I, hinchamiento del recubrimiento II, difusión de agua III, disrupción del recubrimiento IV en dos configuraciones de FLC diferentes: (a) fertilizante (núcleo) cubierto por un polímero de base biológica (recubrimiento) para formar un gránulo; y (b) partículas de fertilizante dispersadas en la matriz polimérica de base biológica[23]

El mecanismo de liberación de nutrientes en los FLCs se inicia con la adsorción de agua del suelo en la superficie del gránulo (I: Adsorción de agua).[100] El agua se difunde a través del recubrimiento o matriz[136,149] lo que genera su hinchamiento y, por tanto, el intercambio dinámico de agua a través de los poros (II: Hinchazón del recubrimiento). Si el sistema resiste la presión osmótica, el nutriente se solubiliza y difunde al exterior (III: Difusión del agua). De lo contrario, puede producirse un mecanismo de falla y una liberación espontánea de nutrientes (IV: Ruptura del recubrimiento).[17,61]

La disolución de nutrientes en el agua se ve influenciada por la hidrofobicidad de cada recubrimiento biopolimérico utilizado. Por ejemplo, la hidroxipropilmetilcelulosa produce una liberación más rápida que el almidón de maíz.[150] Otro ejemplo son los recubrimientos de etilcelulosa, que muestran menores pérdidas de nitratos en comparación con el alginato de sodio o el acetato de celulosa.[119] Adicionalmente, los polisacáridos tienen un comportamiento de

hinchamiento en soluciones acuosas, y este parámetro resulta útil para evaluar la capacidad de retención de agua de los FLCs y prever el comportamiento de liberación de nutrientes. En contraste, si la hinchazón es limitada, será más difícil que los nutrientes encapsulados se difundan fuera del recubrimiento.[146]

Diversos modelos cinéticos analizan los mecanismos de liberación de nutrientes en FLCs en función de cada matriz propuesta. Hoy en día, se han desarrollado varios de estos modelos para estudiar el comportamiento de liberación de nutrientes bajo experimentos con condiciones controladas. Por lo general, la absorción de nutrientes por parte de los cultivos sigue un patrón gráfico sigmoideo (patrón en forma de "S"),[151] que está sincronizado con la fenología del cultivo, como la germinación, la formación de brotes, la floración, el desarrollo de granos, y la formación de frutos.[45,60,89] Un proceso de liberación de nutrientes ideal suele constar de tres etapas: *i*) una etapa inicial de retraso en la que la liberación de nutrientes es lenta; *ii*) seguida por una etapa de liberación lineal en la que la liberación se acelera; y *iii*) finalmente un período de descomposición, en el que se completa la disolución de nutrientes.[100,152] Estas etapas el patrón sigmoideo mencionado anteriormente.[152,153]

## 2.6 Estudios de liberación de nutrientes

Las curvas de liberación acumulativa de nutrientes de los FLCs se ven afectadas por diversos factores: concentración de componentes de la matriz, perfiles de biodegradación, parámetros de encapsulación, condiciones del medio y aditivos. Estas curvas de liberación de nutrientes se determinan experimentalmente, generalmente en agua, suelo o ambas matrices.[36] Los estudios en agua (por inmersión) son los más comunes, empleando técnicas colorimétricas, espectroscopía UV-VIS, y para el caso de la evaluación de la liberación de nitrógeno, el método *Kjeldahl*.[82,83,130] Se ha modificado el pH y la concentración de iones en la solución para estudiar su efecto en la

hinchazón y absorción de agua, influenciadas por la repulsión electrostática y la protonación de los grupos funcionales de la matriz.[122,141,154–156]

Para estudios realizados en suelo, el método más común es el enterramiento del FLC en una bolsa dentro de la matriz de suelo definido y controlado. Posteriormente, se retira la bolsa del suelo, se lavan las partículas del FLC y se cuantifica la cantidad de nutrientes liberados. En algunos casos, también se pueden utilizar columnas, tubos y macetas empacadas para estudiar el comportamiento de liberación de nutrientes en el suelo, en los cuales el nutriente liberado se puede medir en el lixiviado recuperado.[23]

El tiempo de liberación es otro factor crucial para considerar al analizar las curvas de liberación de nutrientes en FLCs. En diversos estudios, se han reportado períodos de tiempo de liberación de nutrientes que varían desde minutos a horas o días.[23] No obstante, para clasificar si un fertilizante se puede denominar como FLC, se deben cumplir ciertos criterios. La fracción de masa acumulada de nutrientes debe ser superior al 15% durante las primeras 24 horas, menos del 75% entre los 28-30 días y más del 75% liberado en el tiempo definido.[157]

En consecuencia, a pesar de que varios estudios han demostrado una liberación de nutrientes que supera el 80% en un plazo de diez días o menos, e incluso en cuestión de horas, estos fertilizantes encapsulados no pueden clasificarse como FLCs.[59,60,130] Sin embargo, en varios experimentos, se ha informado sobre la acumulación de nutrientes liberados durante un período de tiempo cercano a los 30 días.[43,45,54,55,77,158] En algunos casos, se ha observado un comportamiento de liberación prolongada que duplica o triplica el tiempo estándar de 30 días.[62,79,159]

El desarrollo de recubrimientos con una liberación ideal es un desafío. Para comprender mejor este proceso, se utilizan modelos matemáticos, muchos de ellos adaptados de la investigación farmacológica en sistemas de administración de fármacos.[140]

## 2.7 Modelos cinéticos para la evaluación de la liberación de nutrientes

En los últimos años, se han empleado diversos modelos matemáticos para evaluar la liberación de nutrientes de diversos tipos de FLCs, tomando como base los estudios de liberación de fármacos.[61] Estos modelos se basan principalmente en el supuesto de que la difusión *Fickiana* es el mecanismo que gobierna la liberación de nutrientes,[76] como se ha observado en diversos estudios de liberación de nutrientes.[145,147,152] Sin embargo, en estudios donde la liberación de nutrientes es controlada principalmente por una combinación de procesos, como la difusión, la hinchazón, la erosión, y otros, se han propuesto modelos de liberación empíricos (mecanismos de liberación no *Fickianos*).[160,161] En estos modelos se estiman coeficientes de difusión variables a partir de las propiedades de la matriz/recubrimiento polimérico[162] y se predice el fenómeno de transporte de los nutrientes al medio circundante. Los modelos más reportados en la literatura son: orden cero,[4,70] lineal,[163] primer orden,[163,164] Al-Zahrani,[47,165] Baker-Lonsdale,[54,164] Elovich,[45,163] Higuchi,[4,154,166] Hixson-Crowell,[73,132] difusión parabólica,[45,163] Peppas-Sahlin,[70,154,167] sigmoidal,[51,145] Weibull,[65] y el más utilizado, modelo de la "ley de la potencia", también conocido como *Korsmeyer-Peppas/Ritger-Peppas* (diferenciado únicamente en sus términos de expresión: *ln* versus *log*[164]).[160,161,163,167–169] Estos modelos (Tabla 2) varían en las consideraciones geométricas de los FLCs y en la precisión del comportamiento de liberación de los nutrientes contenidos.

*Tabla 2*. Modelos de liberación de nutrientes

| | | |
|---|---|---|
| Orden cero[4]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 t$ | Linear[163]<br>$M_t = a + bt$ | Elovich[45]<br>$M_t = b + k\ ln\ t$ |
| Primer orden[123]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-k_1 t}$ | Higuchi[4]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{\frac{1}{2}}$ | Hixon-Crowell[132]<br>$\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - k_H t$ |
| Difusión parabólica[45]<br>$M_t = b + kt^{0.5}$ | Peppas-Sahlin[167]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = (k_1 t^n) + (k_2 t^{2n})$ | Sigmoidal[145]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{(A-B)}{1 + \exp\left(\frac{t-E}{C}\right)} + b$ |
| Al-Zahrani[165]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = 6(1 + \alpha)\left(\frac{tD}{\pi r^2}\right)^{\frac{1}{2}}$<br>$\alpha = \frac{C_\infty}{C_0 - C_\infty}$ | Baker-Lonsdale[132]<br>$\frac{2}{3}\left[1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right)^{\frac{2}{3}}\right] - \frac{M_t}{M_\infty} = k_H t$ | Weibull[170]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - exp(-kt^n)$ |
| Korsmeyer-Peppas/Ritger-Peppas[4]<br>$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{kp} t^n$ | | |

$M_t$: masa de nutrientes difundida hasta el tiempo: $t$; $M_\infty$: masa de nutriente difundida después de un tiempo infinito (equilibrio); $k$, $k_{kp}$, $k_0$, $k_1$, and $k$: constantes de difusión; $k_H$, $k_2$: constantes de disolución; $a$: nutriente inicial liberado; $b$: constante de liberación; $n$: exponente de difusión; D: exponente de difusión, $r$: radio del gránulo de fertilizante; $C_0$: concentración inicial del nutriente; $C_\infty$: concentración del fertilizante en esfera a un tiempo infinito, $A$, $B$, $C$ and $E$: parámetros de la ecuación sigmoidal

Aspectos particulares de los modelos más usados para representar los mecanismos de liberación se han publicado previamente.[23] El uso de estos modelos ha contribuido a una mayor comprensión de los mecanismos de liberación de nutrientes para matrices/recubrimientos poliméricos de base biológica. Otro aspecto importante para comprender la liberación de los nutrientes es la tasa de biodegradación de la matriz/recubrimiento polimérico. La tasa de degradación tiene una fuerte influencia en el comportamiento de la liberación de nutrientes debido al desmontaje y fractura de la estructura de los FLCs.

## 2.8 Proceso de biodegradación de encapsulados biopoliméricos en FLCs

La biodegradación del polímero encapsulante en FLCs implica una serie de reacciones bioquímicas llevadas a cabo por microorganismos y enzimas presentes en el suelo.[171] Un polímero puede ser considerado como biodegradable si cumple con la definición establecida por la norma ASTM D-5488-94d como la descomposición en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa microbiana, mediante la acción enzimática de los microorganismos presentes en el medio.[15] Estos procesos pueden ser evaluados mediante pruebas estándar durante un tiempo específico, que refleje las condiciones de disposición disponibles.[15]

La biodegradación de los FLCs en el suelo, favorecida por el contenido de humedad y disponibilidad de oxígeno[171] depende principalmente de la difusión del agua en el sistema, la actividad microbiana y enzimática y las condiciones del suelo.[15,172] Majeed et al.[15] (2015) han revisado exhaustivamente el proceso de biodegradación de los FLCs, los criterios de clasificación de los polímeros biodegradables y los modelos cinéticos de biodegradación. En resumen, los polímeros biodegradables se pueden clasificar en dos categorías principales: polímeros formadores de hidrogel y polímeros no formadores de hidrogeles.[15] El grado de biodegradación de los FLCs generalmente es mayor para las matrices/recubrimientos poliméricos formadores de hidrogeles, lo que puede deberse a la diferencia en las tasas de adsorción y difusión de agua en el sistema,[15] lo que permite cambios en el mecanismo de liberación de nutrientes y la actividad microbiana.

El proceso de biodegradación de la matriz/revestimiento se produce en cinco etapas: *a*) erosión de la matriz/revestimiento y erosión superficial; *b*) adherencia y penetración microbiana; *c*) biofragmentación enzimática de las cadenas poliméricas; *d*) asimilación de subproductos de bajo peso molecular; y *e*) mineralización, produciendo $CO_2$, $H_2O$, $CH_4$, $H_2$, $H_2S$.[15]

La tasa de biodegradación de la matriz/recubrimiento afecta la EUN. Los polímeros naturales se biodegradan rápidamente, por lo que se recomiendan mezclas de polímeros para prevenir la biodegradación temprana.[15] Actualmente no existe un método estándar establecido para determinar la biodegradabilidad de la matriz/recubrimiento en FLCs.[109] El desarrollo de FLCs biodegradables, utilizando polímeros naturales y sintéticos de base biológica, está en auge, promoviendo la reutilización y reciclaje de residuos a través de la producción de FLCs gracias a una EUN mejorada. Estos FLCs pueden adoptar diversas formas (cápsulas, gránulos, perlas, microesferas, pastillas recubiertas, partículas en polvo, gránulos, películas biopoliméricas, hidrogeles, entre otras, ver Figura 3). La producción de estos FLCs a partir de residuos orgánicos y biomasa residual se encuentra bajo el contexto de economía circular, como alternativa a la economía lineal tradicional.

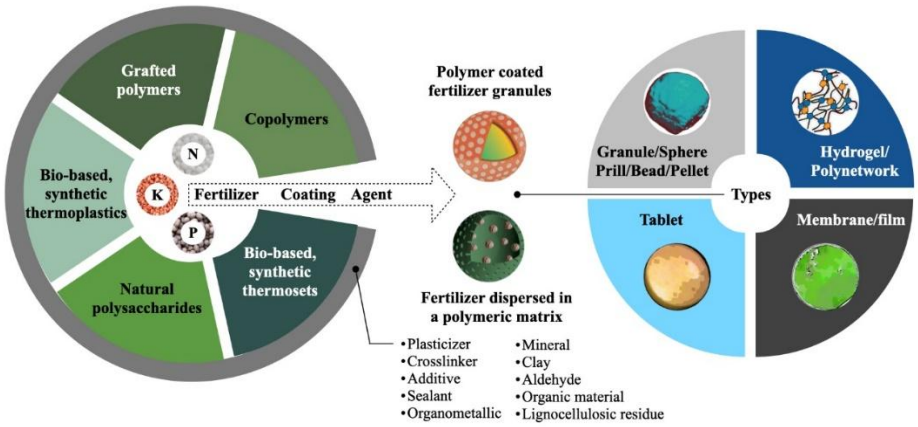


*Figura 3.* Tipos de recubrimientos poliméricos y tipos de FLCs

El concepto de agricultura circular está enfocado en minimizar la dependencia de recursos externos en el sector, mediante la implementación de sistemas de circuito cerrado para nutrientes y residuos, y así, disminuir los efectos ambientales.[173] Durante décadas, los residuos de las actividades agrícolas se han utilizado como fuente de energía para la agricultura, estos residuos se pueden transformar en fertilizantes ricos en nutrientes

como nitrógeno, fósforo y potasio.[173] Los FLCs son un producto potencial para implementar procesos de economía circular en la agricultura, y poder reducir la dependencia de fertilizantes químicos. Algunos FLCs prometedores en el sector agrícola son productos en forma de polvo y los hidrogeles. Los polvos son fáciles de almacenar y aplicar, por otra parte, los hidrogeles tienen la capacidad de retener agua, y pueden aplicarse en suelos agrícolas de regiones áridas. La tendencia en el desarrollo de FLCs se dirige significativamente hacia la sostenibilidad; donde la incorporación de polisacáridos, polímeros biobasados y biodegradables, así como sus combinaciones, ha impulsado mejoras en la productividad agrícola.[174]

## 2.9 Justificación de la de investigación

Ante los desafíos que tiene la industria agrícola en la actualidad, tales como la degradación del suelo, la contaminación ambiental y la gran dependencia de agroquímicos, se presenta la necesidad de adoptar prácticas agrícolas enfocadas a la sostenibilidad. En este contexto, este trabajo de tesis es una respuesta estratégica y proactiva, para proponer la valorización de subproductos y residuos orgánicos para la producción de FLCs. Este enfoque innovador, ligado a la economía circular, tiene como objetivo trascender de la mera gestión de residuos orgánicos, recursos valiosos y de interés estratégico.

Los FLCs ofrecen una alternativa viable y prometedora a los fertilizantes químicos convencionales, que a menudo son responsables del impacto ambiental y alteración de los ecosistemas en donde se aplican. Ya que, al controlar la liberación de nutrientes de manera precisa y sincronizada con las necesidades de los cultivos, permiten optimizar la eficiencia en la utilización de nutrientes, minimizando las pérdidas por lixiviación, volatilización y escorrentía, y reduciendo así el impacto ambiental asociado a la fertilización.

En este sentido, esta tesis doctoral no solo contribuye al avance del conocimiento científico en el campo de los FLCs y la valorización de residuos orgánicos, sino que también ofrece soluciones

prácticas y aplicables para abordar los desafíos de la agricultura sostenible en México y en otras economías emergentes.

# 3. Síntesis y Caracterización de Hidrogeles a base de Celulosa-Ácido Metacrílico-Urea para Aplicaciones Agrícolas

Este capítulo aborda la elaboración y análisis de películas biopoliméricas obtenidas a partir de celulosa extraída de residuos orgánicos. Se evaluaron sus propiedades funcionales, incluyendo la absorción de agua, la biodegradabilidad en suelo modelo y el contenido de nitrógeno mediante mapeo elemental. A través del método *SURPASS3*, se analizó su hinchamiento dinámico, aspecto clave para su posible uso como FLCs en regiones agrícolas con escasez de agua, y la distribución del nitrógeno se realizó mediante mapeo elemental por análisis espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía (EDX). Los resultados muestran que estas películas son una opción viable y prometedora para valorizar residuos orgánicos y fomentar una agricultura más sustentable.

## 3.1 Introducción

Los hidrogeles, materiales con alta capacidad de absorción y retención de agua, presentan un gran potencial para reducir la dependencia de la irrigación de cultivos y funcionar como FLCs a la vez.[175] Su fabricación a partir de biopolímeros como la celulosa, la hemicelulosa o la lignina (extraíbles de residuos agrícolas o alimentarios) promueve el principio de economía circular, al transformar desechos orgánicos en recursos aprovechables.[176] No obstante, para su aplicación efectiva como FLCs, es crucial evaluar sus propiedades estructurales, la capacidad de absorción de agua, y la biodegradabilidad una vez depositados en suelos agrícolas.

La celulosa destaca como el biopolímero más abundante en la Tierra y representa una fuente renovable para la elaboración de FLCs y mejorar la EUN en los cultivos.[177,178] Sus propiedades fisicoquímicas, como la longitud de cadena específica, el índice de cristalinidad, los enlaces de hidrógeno y las fuerzas inter e intramoleculares,[177] la convierten en un biopolímero ideal para la encapsulación y liberación controlada de nutrientes.[178] Adicionalmente, la porosidad y la

capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de celulosa contribuyen a una mejor oxigenación radicular en las plantas,[179] y técnicas como la polimerización *graft*, permiten modificar sus propiedades físicas y químicas con alteraciones mínimas en su desempeño.[180]

La literatura científica reporta que es factible el uso de celulosa y sus derivados extraídos de desechos orgánicos para la elaboración de películas poliméricas biodegradables e hidrogeles con aplicaciones agrícolas.[181–185] Algunos ejemplos son, el desarrollo de películas antibacterianas a partir de aserrín,[183] películas para extender la vida útil de frutas a partir de cáscaras de soya,[185] y películas biodegradables de carboximetilcelulosa (CMC) derivada del bambú, mezclada con alcohol polivinílico y glutaraldehído.[184] De igual manera, Liu et al.[181] (2024) utilizaron CMC y hemicelulosa derivada de lirio acuático para preparar películas biodegradables con aplicación como acolchados agrícolas. También se han desarrollado hidrogeles de nanofibras de celulosa cristalina, extraídas de fibras de algodón, que presentan propiedades mecánicas mejoradas, resistencia a la tracción y biodegradabilidad en suelos agrícolas.[182]

Adicionalmente, se han reportado reacciones de polimerización con celulosa (v.g., copolimerización, polimerización por injerto) para la formación de hidrogeles como materiales absorbentes. Estos hidrogeles exhiben propiedades mecánicas mejoradas con amplio potencial para el sector agrícola.[186–188] Rop et al.[188] (2020) sintetizaron hidrogeles biodegradables de poli (acrilato de amonio-*co*-ácido acrílico) injertado en celulosa derivada de lirio acuático. Abou-Baker et al.[187] (2019) utilizaron hidrogeles de pulpa de celulosa derivada de paja de arroz y ácido acrílico (por injerto) para mejorar el rendimiento de frijoles en suelos arenosos mediante la liberación controlada de agua. Y también se han utilizado para la liberación controlada de nutrientes, como el uso de celulosa-α a partir de papel usado y modificada para obtener CMC formando un hidrogel

por copolimerización por injerto de ácido acrílico y acetato de vinilo, para la liberación lenta de un fertilizante a base de NPK.[186]

La caracterización de los hidrogeles incluye el análisis estructural mediante técnicas de microscopía electrónica, además de los enlaces químicos por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). También se determina la capacidad de absorción de agua, generalmente mediante métodos gravimétricos.[187] En este trabajo de investigación, se presenta una nueva técnica para evaluar la capacidad de adsorción de agua, utilizando el equipo *SURPASS3* (Anton Paar). Además, se evaluaron las propiedades térmicas, la encapsulación de urea en la matriz y la biodegradabilidad de la matriz de encapsulación.

Este capítulo se centra en la síntesis de películas de celulosa derivada de distintos residuos orgánicos para su uso como FLCs, bajo un enfoque de economía circular. Se elaboraron hidrogeles mediante polimerización por *graft* con celulosa y ácido metacrílico, utilizando urea como nutriente encapsulado. Se estudió la capacidad de absorción de agua, el carácter biodegradable, la presencia de la urea por mapeo elemental por microscopio electrónico de barrido (SEM), el índice de cristalinidad por análisis de difracción de rayos-X (DRX) y la biodegradabilidad de las películas biopoliméricas obtenidas en un suelo modelo.

## 3.2 Materiales y metodología

### 3.2.1 Materiales

Se utilizaron los siguientes materiales: Celulosa Avicel-PH102 (Cedrosa) como referencia; ácido metacrílico (99 %, 155721, Sigma-Aldrich); urea (≥ 99.5 %, U1250, Sigma-Aldrich); persulfato de potasio (≥ 99.0 %, 216224, Sigma-Aldrich); hidróxido de potasio 0.1 M (Hycel); ácido sulfúrico (95-98 % ,W4939, Wohler); hidróxido de sodio (97.0 %, W0732, Wohler); peróxido de hidrógeno

(37 % , W2841, Wohler); etanol (96 % , HDS 0390, Reactivos Química Meyer); e hipoclorito de sodio al 5 % (Cloralex, Alen).

### 3.2.2 Extracción d celulosa de residuos

Se recolectó biomasa residual de fuentes diversas de las cuales se extrajo la celulosa: olote de maíz blanco proveniente de San Andrés Cholula, Puebla, México (coordenadas: 19° 03′ 00″ N; 98°18′00″ O); cáscaras de frutas y verduras provenientes de la cafetería de la asociación de profesores e investigadores (API) de la Universidad Iberoamericana, Ciudad de México (coordenadas: 19° 22' 18" N, 99° 15' 47" O); lirio acuático de los canales de Cuemanco, Xochimilco, Ciudad de México (coordenadas: 19° 17′ 10” N; 99° 06′ 04” O); y residuos forestales (hojas y pasto secos) de la Sierra del Laurel, Calvillo, Aguascalientes, México (coordenadas: 21° 48' 38" N; 102° 43' 34" O). Los residuos se secaron a 60 °C, se molieron y almacenaron a temperatura ambiente. Para la extracción de celulosa se siguió el procedimiento descrito por Toribio-Cuaya et al.[189] (2014), en resumen: *i*) lavado con etanol; *ii*) hidrólisis ácida (500 mL de ácido sulfúrico al 1.5% p/v, 24 h de agitación, autoclave a 120 °C y 1 kg/cm² durante 1 h); *iii*) delignificación alcalina (500 mL de hidróxido de sodio al 2.25% p/v y peróxido de hidrógeno al 0.75% p/v, 24 h de agitación, estufa a 50 °C durante 1 h, adición de 5 mL de peróxido de hidrógeno al 30%); *iv*) blanqueo (500 mL de hipoclorito de sodio al 5% en solución 1:1 con agua, 48 h de agitación). Posterior a cada etapa, el sólido se lavó con agua desionizada por triplicado para remover residuos en las muestras. Como Toribio-Cuaya et al.[190] (2014) han descrito, con esta metodología se puede extraer celulosa, lignina y hemicelulosa de diferentes tipos de residuos orgánicos (olote de maíz azul, lirio acuático, bagazo de caña, residuos orgánicos municipales). La celulosa resultante se secó a 60 °C y se molió en un molino/mezclador de bolas en viales de zirconio (Modelo 8000M, marca SpexSamplePrep). El porcentaje de celulosa se determinó por

diferencia de peso. Es importante destacar, que la celulosa obtenida puede contener trazas de lignina y hemicelulosa, donde la presencia de estos biopolímeros puede modificar las propiedades del hidrogel.[191] Por lo que, es importante mejorar el proceso de extracción de celulosa, ya que la adición de un proceso de purificación aumentaría el costo de producción del FLC.

### 3.2.3 Elaboración y caracterización fisicoquímica de las películas de celulosa-g-ácido metacrílico que contienen urea

Se prepararon películas biopoliméricas mezclando: 1 g de celulosa en polvo, 5 mL de ácido metacrílico, 1 g de urea y 30 mL de agua desionizada, para posteriormente calentar, a 68 °C ± 2 °C con agitación continua. Se añadieron 0.08 g de persulfato de potasio como iniciador, continuando la agitación hasta observar un cambio en viscosidad, alrededor de los 20 minutos. Posteriormente, la mezcla se vertió en una placa de vidrio (12 × 19.5 cm) con un marco de acrílico (1.2 cm de ancho) y se dejó secar a temperatura ambiente para formar películas como se muestra en la Figura 4.

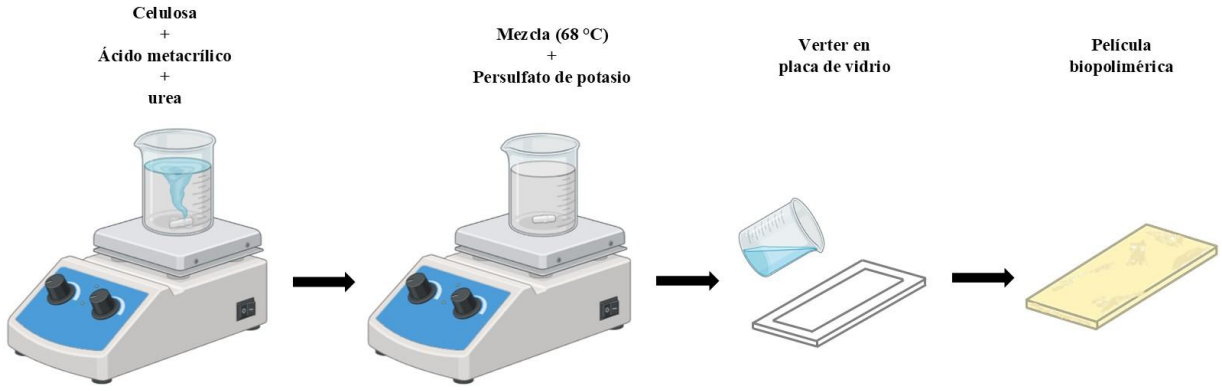


*Figura 4.* Diagrama de elaboración de películas biopoliméricas

La caracterización incluyó: análisis FT-IR de celulosas (Nicolet-iS5, ThermoFisher, 500-4000 $cm^{-1}$); determinación del índice de cristalinidad mediante difracción de de rayos-X (Bruker D8, radiación CuKα, 30 mA, 40 kV, 5-50° 2θ); microscopía electrónica de barrido (SEM, SU3500 Higuchi, presión variable) con espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (detector Bruker, mapeo elemental de C, N, O y S durante 5 minutos por muestra); y medición de la capacidad de retención de agua (hinchamiento) utilizando un equipo *SURPASS3* (AntonPaar) con celda "clamping", midiendo el "gap" en función del tiempo a 300 mbar, empleando muestras de 5 × 3 cm y una solución electrolítica de KOH 0.1 M. Finalmente, se evaluó la

biodegradabilidad, mediante compostaje de acuerdo con los reportado por Escamilla et al.[192] (2022), para lo cual se colocaron la películas poliméricas en cajas de Petri con humus de lombriz al 30 % de humedad (agua desionizada), utilizando muestras de $4 \times 4$ cm y se tomaron fotografías a las 0, 7, 21 y 49 días, algunas pruebas se realizan hasta por 120 días o hasta la degradación del material.[23] La composición elemental del humus de lombriz se estimó en: 1.58 ± 0.04% N, 15.66 ± 0.14 % C, 2.00 ± .08 H y 1.62 ± 0.05 S.

## 3.3 Resultados y discusión

### 3.3.1 Extracción de celulosa de residuos

Los rendimientos de celulosa extraída de los residuos orgánicos fueron los siguientes: olote de maíz (25.00 % ± 0.85), PDA (8.27 % ± 4.53), lirio acuático (15.80 % ± 13.58) y residuo forestal (27.85 % ± 5.30) (Figura 5) y varían según el tipo de residuo y origen (fuente única vs. mezcla).[193] Además, las condiciones de procesamiento como la proporción de reactivos, tiempos de reacción, temperatura, velocidad de agitación, etc., influyen significativamente en el rendimiento.[194] El bajo rendimiento de la PDA, un residuo mixto (cáscaras de varias fuentes: papaya, melón, sandía, zanahoria, pepino, tuna y jícama), concuerda con los valores reportados por Garnett et al.[193] (2023) para residuos de cafetería (2.85 - 5.32 %). El rendimiento de olote fue un 4% menor al reportado por Toriobio-Cuaya et al.[190] (2014) (29.06 ± 0.76), diferencia atribuible al proceso de molienda para obtener celulosa en polvo y al uso de tela filtrante de mayor malla. En tanto que, para el lirio acuático, el rendimiento (15.80 %) fue inferior a lo reportado (22.38 % ± 1.37)[190] y (26.1 - 33.3 %);[180] la alta desviación estándar obtenida (13.58 %) es atribuible a la dificultad en el manejo del residuo en las etapas de lavado y filtrado. Es importante destacar que la celulosa obtenida presentó una coloración grisácea no eliminada en la etapa de blanqueo, a diferencia de la celulosa de olote (blanquecina) y las de PDA y residuo forestal (amarillenta) (Figura 5). En tanto que, la extracción de celulosa a partir de residuos forestales fue la más eficiente, con un rendimiento del 27.85 %,

aunque inferior al 38.1 % reportado por Reddy et al.[195] (2016) a partir de fibra cruda de hojas de *Ficus benjamina*. La variabilidad en los rendimientos se debe a la naturaleza específica de cada residuo, incluyendo la especie y la parte de la planta utilizada (raíz o la totalidad de la planta).[180]

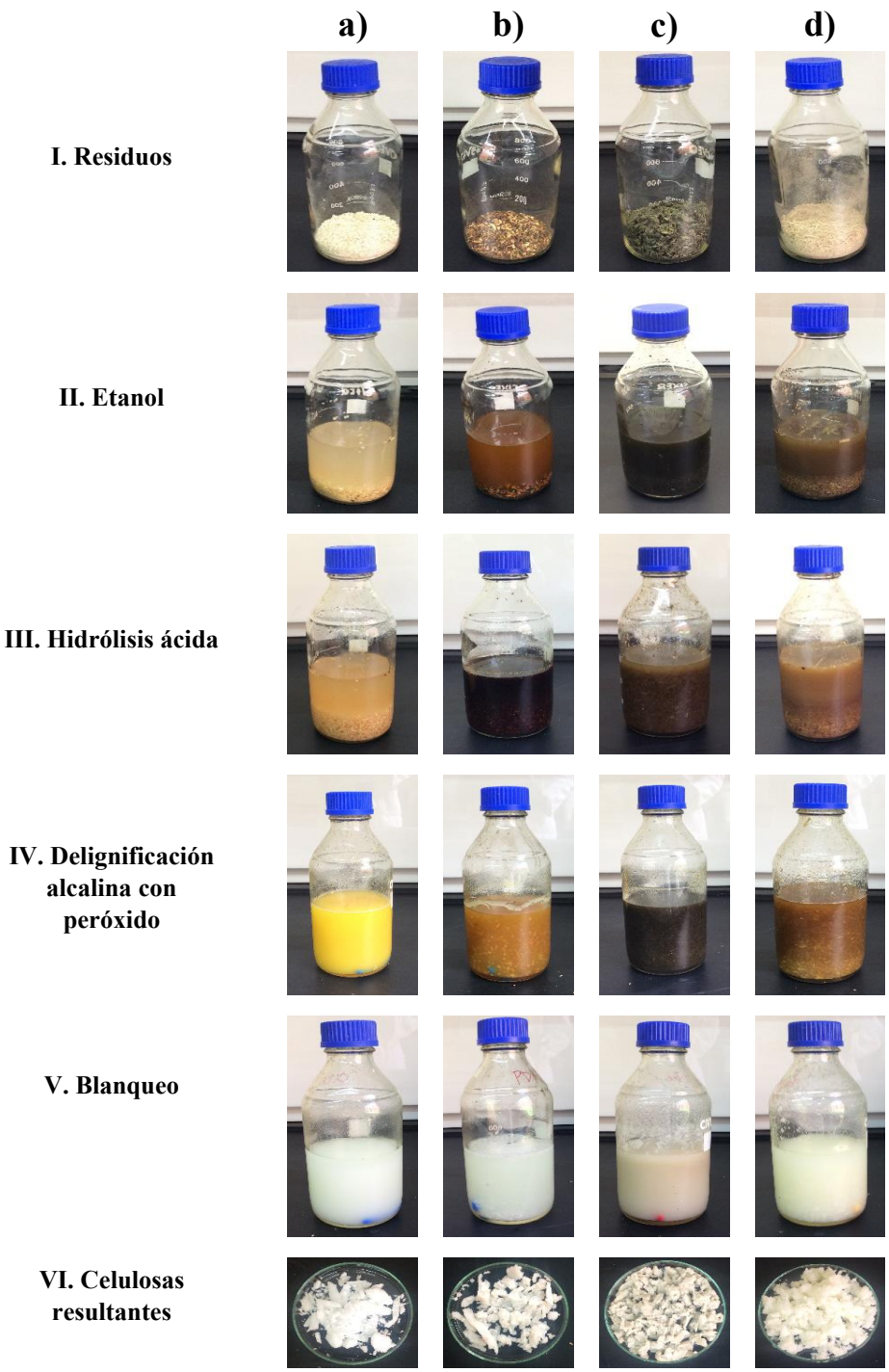


*Figura 5.* Etapas de extracción de celulosa de residuos a) olote, b) PDA, c) Lirio acuático, y d) residuo forestal

### 3.3.2 Caracterización de celulosas de residuos

El análisis por FT-IR (Figura 6) reveló las bandas características de la celulosa en todas las muestras, que coinciden con las vibraciones por estiramiento de los grupos -OH (3333-3337 $cm^{-1}$) y -$CH_2$ (2893-2917 $cm^{-1}$).[183] Adicionalmente, se observaron picos correspondientes a la vibración de flexión y corte de metilenos (–$CH_2$) entre 1413-1428 $cm^{-1}$ y a la vibración telescópica C–O del anillo de aldosas a 1028 $cm^{-1}$.[196] La banda alrededor de 1604-1605 $cm^{-1}$, atribuible a la humedad absorbida,[197] fue más intensa en la celulosa de lirio, lo que explica las dificultades de extracción previamente descritas. Las micrografías por SEM (Figura 7) mostraron estructuras similares a macrofibras de celulosa para todos los residuos orgánicos. La celulosa de olote muestra una red fibrosa entrelazada y desorganizada en comparación a la celulosa de PDA donde se observa una estructura ordenada en forma de malla, con varios poros. En el caso del lirio, se observa una estructura colapsada y heterogénea con cavidades irregulares. Por último, la celulosa de residuos forestales muestra una morfología más compacta y menos porosa, con fibras densamente agrupadas, en comparación a las demás.

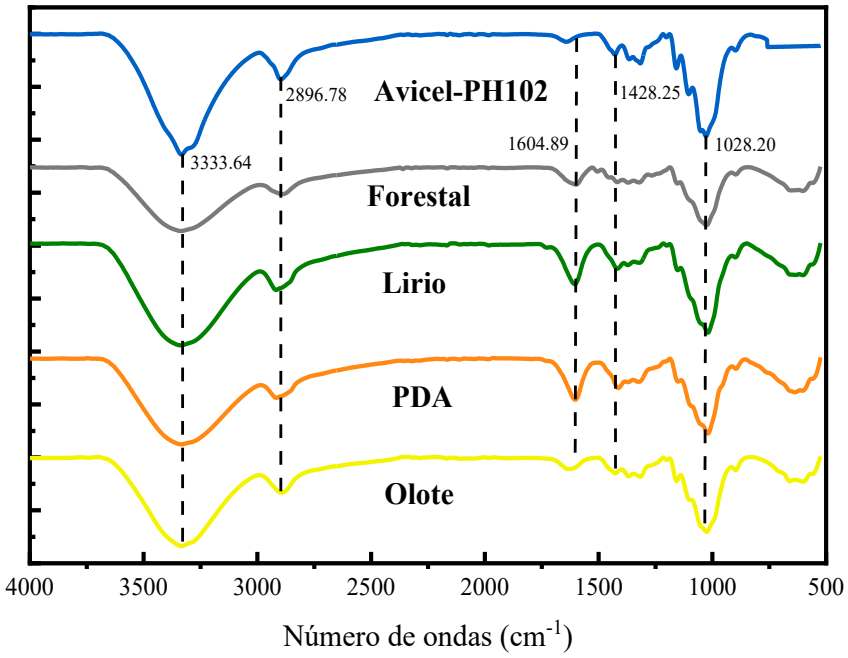


*Figura 6.* Espectros de las celulosas extraídas y celulosa comercial

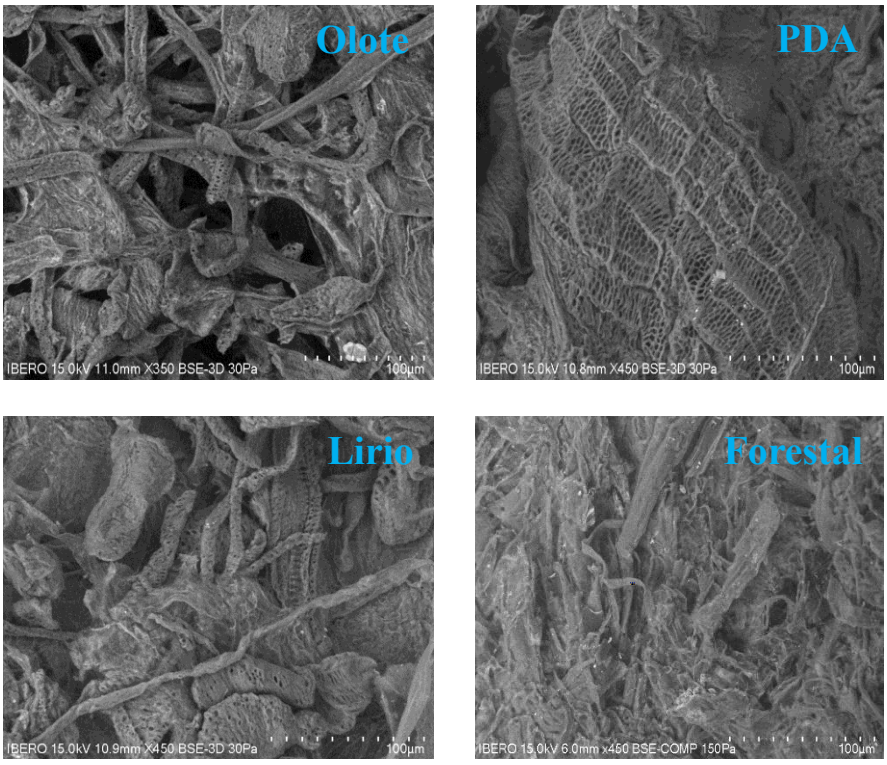


*Figura 7.* Micrografías de celulosas extraídas de residuos orgánicos

El índice de cristalinidad $I_C$ se determinó mediante difracción de rayos-X (DRX), utilizando dos métodos: el proporcionado por el equipo (DIFFRAC.EVA) y el método de deconvolución de picos con funciones Lorentzianas.[194,198] La estructura cristalina de la celulosa es relevante para determinar las propiedades de los materiales a base de celulosa, ya que el $I_C$ está relacionado a propiedades mecánicas tales como la resistencia y rigidez de este tipo de materiales.[199] Además, la celulosa puede ser modificada, procesada y funcionalizada resultando en materiales con aplicaciones en purificación de agua, medicina, desarrollo de catalizadores, recubrimientos o membranas.[199] La celulosa I, la forma más abundante en la naturaleza, presenta una estructura cristalina que es una mezcla de dos formas: celulosa $I_\alpha$ (triclínica) y celulosa $I_\beta$ (monoclínica), cuyas cantidades relativas de las formas cristalinas varían según la fuente de extracción y el tipo de residuo.[198] El análisis matemático por el método de convolución de los difractogramas se hizo entre 10 a 26 (2θ °) con la identificación de cuatro picos en 14.76, 16.41, 20.38 y 22.53, para índices de Miller de $(\mathbf{1\bar{1}0})$, $(\mathbf{110})$, $(\mathbf{102})$ y $(\mathbf{200})$ correspondientes a redes cristalinas.[200] Aunque los picos anchos pueden atribuirse a las regiones amorfas de las celulosas,[201] no resulta apropiado hacer referencia a los índices de Miller de materiales amorfos[202] (ver Figura 7).

El $I_C$ calculado mediante el software DIFFRAC.EVA resultó ser mayor en comparación con el obtenido por el método de deconvolución. Esta diferencia se debe al método de cálculo del área de los picos del difractograma, que se sustrae del área total bajo la curva para determinar la cristalinidad del material. El software del equipo considera el área de los picos desde la línea de datos del difractograma, mientras que el método de deconvolución la considera desde la línea base, lo que resulta en un área calculada mayor. No obstante, la relación entre los $I_C$ calculados por ambos métodos sigue la misma tendencia para las muestras. Los $I_C$ se comparan en la Tabla 3, donde la celulosa Avicel-PH102, utilizada como material de referencia, presentó el $I_C$ más alto (84.5 %), seguida de la celulosa forestal (77.6 %) y la de olote (alrededor del 77.0 %), según el método del equipo. Este mayor carácter cristalino de las celulosas puede deberse a una eliminación

más eficiente de los componentes no celulósicos de las fibras.[203] En las deconvoluciones, la celulosa Avicel-PH102 y la forestal presentaron $I_C$ muy similares (69.8 y 68.5 %, respectivamente), mientras que el $I_C$ de la celulosa de olote disminuyó a 59.5 %. Los valores de $I_C$ para la celulosa Avicel-PH102 fueron mayores en comparación con los reportados por Salem et al.[202] (2023) (76-82 % por el método de Segal, con errores estimados en 20 %, y 55-56 % por el método de ajuste de picos). Esta diferencia podría deberse a que el plano 004 no se consideró en el método de ajuste en este trabajo, y se añadió el plano 102 para lograr la resolución con funciones Lorentzianas con correlaciones de $R^2 \approx 0.90$. Además, el desorden cristalino y la naturaleza heterogénea de la biomasa lignocelulósica, así como la orientación de las muestras y las geometrías de los refractómetros, entre otros factores, pueden generar discrepancias en la estimación del $I_C$.[202]

*Tabla 3.* Índices de cristalinidad de las celulosas

| Celulosa | Σ área picos | Área total | $R^2$ | $I_C$ % (Deconvolución) | $I_C$ % (Equipo) |
|---|---|---|---|---|---|
| Avicel-PH102 | 179267.38 | 256718.62 | 0.99784 | 69.8 | 84.5 ± 0.05 |
| Olote | 102630.12 | 172542.9 | 0.9662 | 59.5 | 77.0 ± 0.05 |
| PDA | 33221.3 | 94319.16 | 0.8948 | 28.5 | 36.5 ± 0.05 |
| Lirio | 14984.49 | 87256.37 | 0.92908 | 32.5 | 43.5 ± 0.05 |
| Forestal | 171798.21 | 250779.43 | 0.99894 | 68.5 | 77.6 ± 0.05 |

En el caso del lirio y la PDA, los $I_C$ obtenidos fueron los más bajos por ambos métodos, lo que revela un menor ordenamiento de las fibras de celulosa, es decir, una mayor interrupción de las regiones cristalinas en los ejes y una mayor cantidad de elementos amorfos en las superficies de las fibras.[202] Para el lirio, Mondal et al.[204] (2023), extrajeron nanocelulosa con un $I_C$ del 40.47%, comparable al valor de 43.5 % calculado por el equipo de difracción en este trabajo experimental. Sin embargo, el método utilizado por ellos[204] para la determinación del $I_C$ fue el de la altura de pico de difracción, donde la altura relativa al mínimo sólo es una aproximación de la contribución de la celulosa amorfa y, en donde, sólo se considera el pico máximo del difractograma para el cálculo.[198] Es por eso, que con el método de deconvolución utilizado el valor del $I_C$ disminuye a 32.5 %. En otro estudio, donde se obtuvieron nanofibras de celulosa, las fibras crudas presentaron un $I_C$ del 47.92 %, y posterior a los tratamientos químicos, las fibras purificadas presentaron un porcentaje de cristalinidad más alto, del 70.97 %.[205] Un $I_C$ bajo, puede atribuirse a que el tratamiento ácido no penetra del todo en la porción amorfa de la fibra de celulosa, por lo que se presenta una eliminación deficiente de compuestos de hemicelulosa y lignina.[204,205] Sin embargo, la región cristalina de la celulosa puede ser destruida si el tiempo de los tratamientos se prolongan o si la fuerza de impacto y concentraciones de reactivos se aumentan.[205] En el caso de residuos de alimentos, Garnett et al.[193] (2024), extrajeron celulosa a partir de PDA, reportando que la celulosa extraída tenía una estructura química similar a los productos de celulosa disponibles comercialmente, pero era menos cristalina, con un $I_C$ del 16%. En este trabajo, el $I_C$ de la PDA fue mayor, con un 28.5% por el método de deconvolución y 36.5 % por el método del equipo. En este trabajo,

el $I_C$ de la celulosa puede disminuir debido a la presencia de especies de menor peso molecular, las cuales pueden alterar la estructura de empaquetamiento de la celulosa, lo que da lugar a regiones más amorfas.[193]

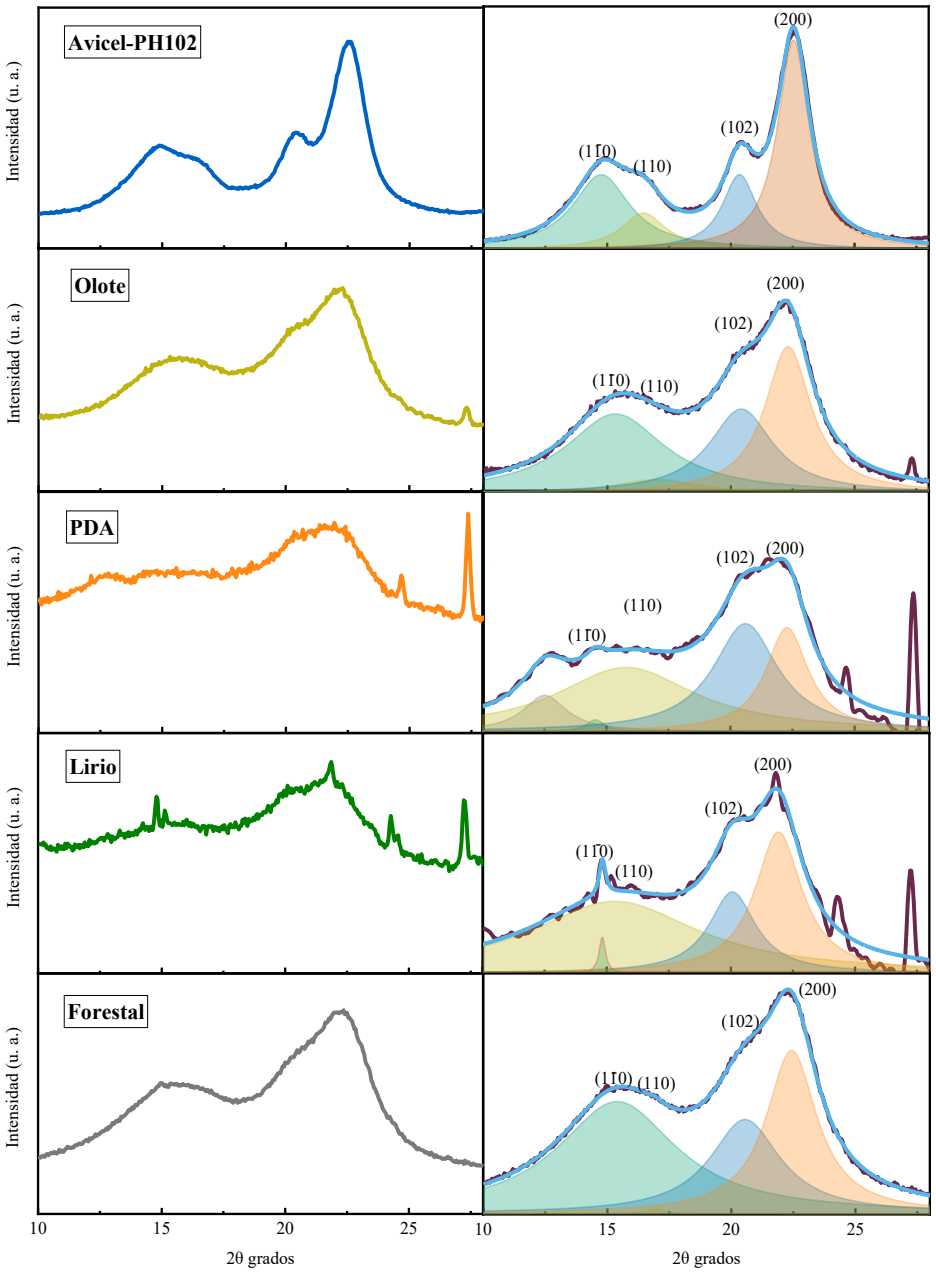


*Figura 8.* Espectros de difracción de rayos-X de las celulosas y deconvoluciones de los picos cristalográficos con índices de Miller

### 3.3.3 Películas de celulosa-ácido metacrílico-urea

Se obtuvieron películas biopoliméricas a partir de las celulosas extraídas, mostrando una apariencia traslúcida de coloración variable según el origen de la celulosa (Figura 9). Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 10) permiten analizar la morfología superficial de las películas de celulosa-*g*-ácido metacrílico con urea. En estas imágenes, se identifican regiones predominantemente lisas, correspondientes a la superficie de las películas. La fisuras y grietas se deben al borde de las películas. Además, se observa que la morfología no es completamente homogénea, ya que se distinguen áreas con contrastes de tonalidad, evidenciadas por puntos brillantes en la superficie, lo que podría indicar variaciones en la distribución de los componentes o diferencias en la densidad del material, como también se observa en la Figura 3.6. Para tener una mejor apreciación de la distribución de los componentes, principalmente la urea, se realizó se realizó el estudio de mapeo elemental en SEM. En términos de uniformidad, la presencia de regiones con diferente contraste podría estar asociada a la interacción entre la celulosa, el ácido metacrílico y la urea.

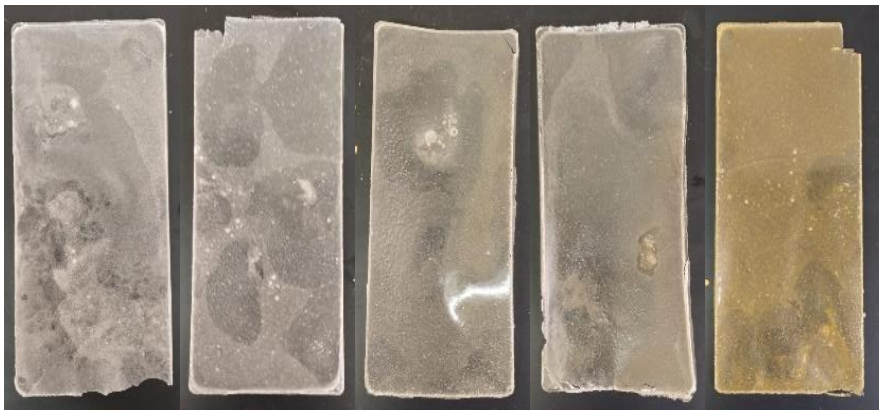

*Figura 9.* Películas de celulosa de izquierda a derecha: Avicel-PH102, olote, PDA, lirio acuático y forestal

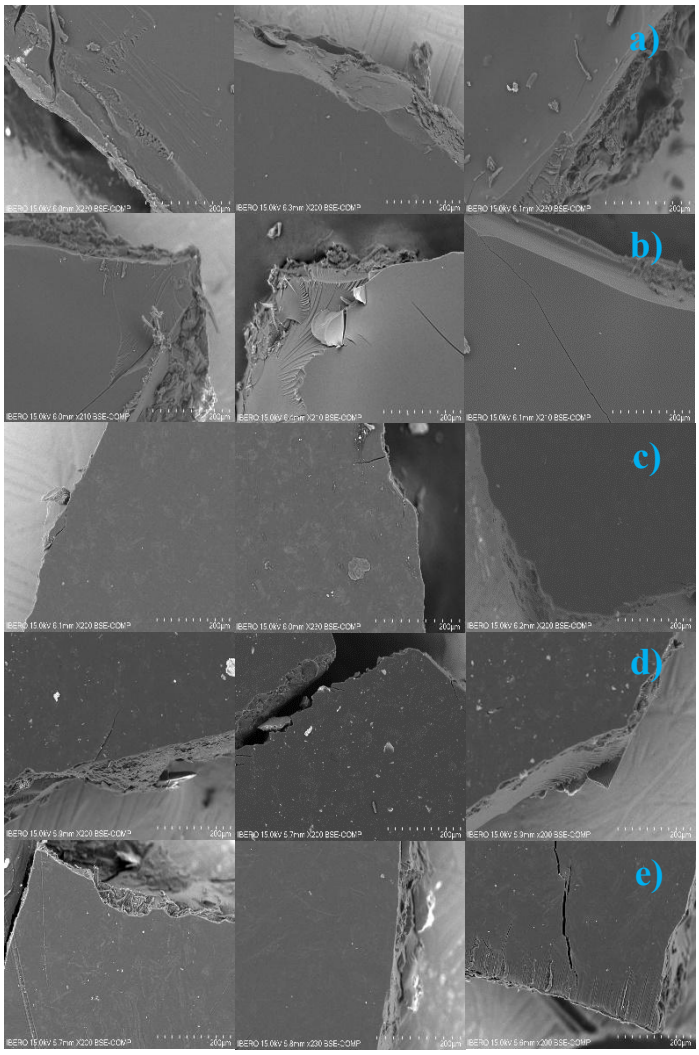


*Figura 10.* Micrografías SEM de películas de celulosa-ácido metacrílico-urea: a) Avicel-PH102, b) olote, c) PDA, d) lirio acuático y e) forestal

El análisis por FT-IR (Figura 11) revela los espectros infrarrojos donde la inserción del ácido metacrílico en la cadena de celulosa se confirma por las frecuencias características de estiramiento de C=O y C-OH en flexión plana de los grupos carboxilo en 1270 y 1389 $cm^{-1}$, respectivamente.[206] Estas bandas características se observan en los espectros de todas las películas de celulosa. El análisis EDX (Tabla 4, Figura 12) muestra la composición elemental de las películas, con un porcentaje promedio de nitrógeno (urea) de 13.28% ± 0.64%, carbono predominante (de la celulosa) y con porcentajes menores al 0.5 % de azufre atribuibles a una posible contaminación con ácido sulfúrico en el proceso de hidrólisis. La distribución uniforme del nitrógeno indica una correcta incorporación de la urea. Aunque existen estudios similares con películas biopoliméricas

para aplicaciones agrícolas,[207,208] las comparaciones directas son difíciles debido a las diferencias en los biopolímeros y otros componentes.

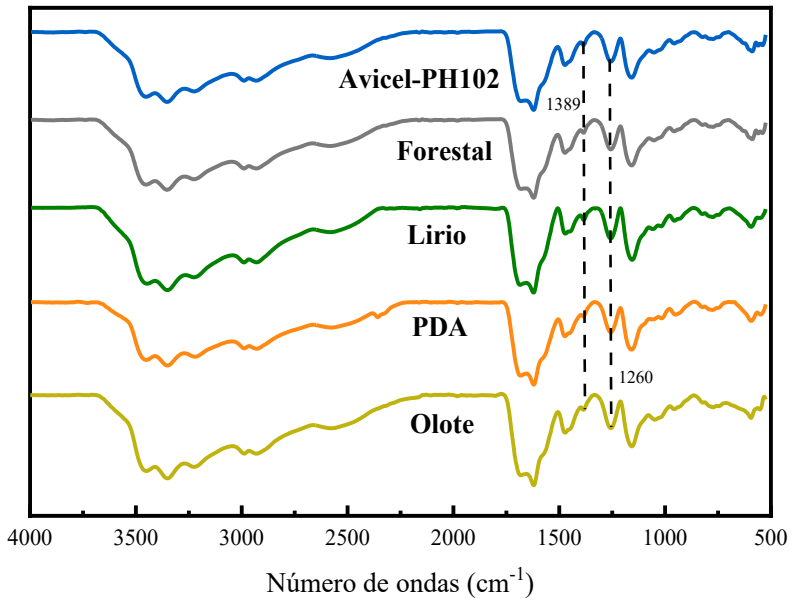


*Figura 11.* Espectros infrarrojos de películas de celulosa-ácido metacrílico

El análisis por EDX se llevó a cabo para analizar la presencia y distribución de los elementos carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre en las películas. Esta técnica permite estudiar la composición elemental de la muestra y, por lo tanto, evaluar su morfología superficial, heterogeneidad y continuidad a través del análisis de la dispersión y distribución de los elementos dentro de la película.[209] Dichos factores pueden influir significativamente en sus propiedades mecánicas y biodegradables.

El porcentaje promedio de cada elemento se presenta en la Tabla 4, donde se observa un predominio de carbono, atribuido a la composición del biopolímero (celulosa). En cuanto al nitrógeno, su presencia se asocia con la adición de urea en la formulación de las películas. Se puede observar que el contenido de nitrógeno varía entre las diferentes películas, siendo la película de celulosa de olote la que presenta el mayor porcentaje (14.73 ± 0.22%). Sin embargo, es importante señalar que estos valores corresponden únicamente al área específica analizada en las

observaciones por SEM. Cabe destacar que, aunque en la síntesis de todas las películas se añadió la misma cantidad de urea, su distribución dentro de la matriz biopolimérica puede no ser completamente uniforme. En la Figura 12 se observa que la urea presenta una distribución homogénea en la película, representada en color verde (nitrógeno). No obstante, para obtener una caracterización más representativa de la composición general de cada película, sería necesario realizar un análisis EDX en múltiples áreas seleccionadas aleatoriamente. Adicionalmente, la señal de color magenta puede atribuirse a trazas residuales del ácido sulfúrico utilizado durante la etapa de hidrólisis ácida en el proceso de extracción de celulosa. Por lo tanto, se recomienda optimizar las etapas de lavado y neutralización posteriores a dicho tratamiento, con el fin de minimizar posibles contaminaciones que puedan afectar la pureza y las propiedades del material final.

*Tabla 4.* Porcentaje elemental promedio de las películas biopoliméricas

| Película biopolimérica | % Carbono | % Oxígeno | % Nitrógeno | % Azufre |
|---|---|---|---|---|
| Avicel-PH102 | 48.89 ± 0.63 | 35.22 ± 3.32 | 12.99 ± 0.68 | 0.21 ± 0.10 |
| Olote | 49.13 ± 0.86 | 35.81 ± 0.86 | 14.73 ± 0.22 | 0.33 ± 0.08 |
| PDA | 47.33 ± 0.66 | 39.35 ± 0.64 | 12.97 ± 0.30 | 0.34 ± 0.13 |
| Lirio | 47.06 ± 2.63 | 40.29 ± 1.68 | 12.26 ± 1.71 | 0.25 ± 0.13 |
| Forestal | 50.73 ± 1.66 | 35.65 ± 1.84 | 13.45 ± 0.29 | 0.17 ± 0.05 |

La literatura disponible sobre la aplicación de la técnica EDX en películas biopoliméricas con fertilizantes es limitada. Sin embargo, esta técnica ha sido utilizada en el análisis de gránulos y otras configuraciones geométricas de FLCs. Por ejemplo, Lubkowski et al.[210] (2015) utilizaron esta técnica para analizar la distribución de elementos en gránulos de un copoliéster alifático biodegradable de poli (succinato de butileno) y ácido graso dimerizado, que contenía varios fertilizantes, donde identificaron la presencia de oxígeno y fósforo, ambos componentes de las sales de fosfato de amonio encapsuladas. Y así, demostraron que el fertilizante (fosfato de amonio) se encontraba confinado en el núcleo del gránulo, mientras que la capa biopolimérica externa carecía de estos elementos, lo que demostró la efectividad del recubrimiento en la encapsulación

del fertilizante. En otro estudio, Ramesh-Raghavan et al.[211] (2024), determinaron la composición elemental presente en biocarbón obtenido de vainas de la hoja de plátano, donde se observó la presencia de nitrógeno, debido a la adición de urea como nutriente. Por último, es otro estudio se la técnica de EDX para observar la composición y distribución de los elementos de la superficie de la capa de recubrimiento de nanosílice hueca para FLCs de urea recubiertos con poliuretano de base biológica autoensamblables y autorreparables. Donde se corroboró la existencia de elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio y sodio, los cuales fueron indicativo de que los materiales autoensamblables se cargaron en la superficie de nanosílice hueca.[212] Es por eso, que la identificación de la composición y distribución de los elementos en las películas biopoliméricas formuladas con urea por EDX, proporciona información clave sobre la presencia y localización de los nutrientes dentro de la matriz y así tener un mejor entendimiento de su composición y su potencial uso como FLCs.

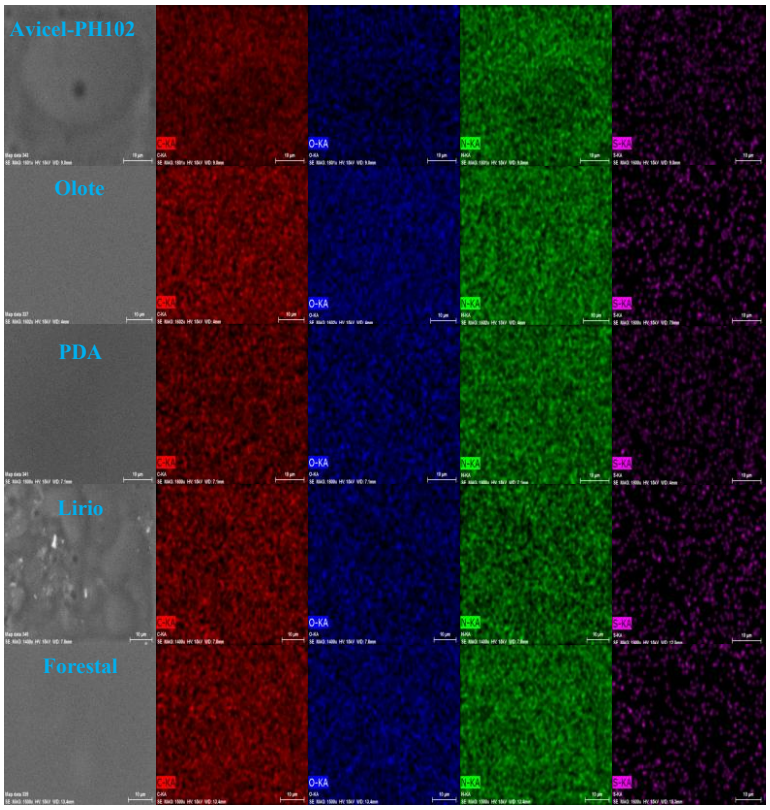


*Figura 12.* Mapeo elemental de películas: carbono (rojo), oxígeno (azul), nitrógeno (verde) y azufre (magenta).

### 3.3.4 Absorción de agua de los hidrogeles de celulosa

La absorción de agua se evaluó utilizando el equipo *SURPASS3*, midiendo la reducción del espacio entre una placa y la película biopolimérica, a medida que esta se hincha en una solución electrolítica. Este estudio es pionero en el uso de esta técnica para determinar la capacidad de hinchamiento dinámico para este tipo de materiales. La información presentada en la Figura 13 ilustra el comportamiento dinámico del hinchamiento de las películas biopoliméricas, este enfoque podría permitir una mejor predicción del posible comportamiento de los hidrogeles en condiciones reales, debido a que se presenta un flujo continuo de agua a cierta presión a través de la placa y la película, como sucede con el riego. Como se observa, las películas comienzan a hincharse desde los primeros minutos y alcanzan un máximo de hinchamiento en un periodo de tiempo determinado. Particularmente, las películas de Avicel-PH 102 y olote mostraron la mayor absorción de agua, alcanzando un porcentaje de espacio del 26.1 % y 27.9 %, respectivamente. La película de olote

absorbió la mayor cantidad de agua alrededor del minuto 35, mientras que la de Avicel-PH102 lo hizo a los 50 minutos. En contraste, la película de lirio presentó la menor absorción de agua (47.17 %), pero exhibió mayor resistencia al desgaste, sin variaciones significativas entre los 20 y 60 minutos. El porcentaje de espacio mínimo para la película de PDA fue de 34.79 % y para la de residuo forestal, de 42.82 %; en estas últimas, el desgaste comenzó antes de los 40 minutos. Como se observa, el espacio entre la película y la placa aumenta al final de cada prueba, lo anterior se debe a que el flujo del agua desgasta la película. Considerando estos resultados, las películas de celulosa de olote podrían ser más adecuadas para aplicaciones que requieran una alta capacidad de retención de agua, mientras que las películas de celulosa de lirio podrían ser útiles para el acolchado agrícola, donde se necesita tanto absorción de agua como resistencia mecánica. Es importante señalar que estos resultados no son directamente comparables con otros estudios de hidrogeles[180,213] debido a las diferencias en las condiciones de ensayo de hinchamiento (flujo dinámico vs. estático). Por ejemplo, Essawy et al.[213] (2016) obtuvieron una capacidad de absorción máxima de 390 g/g en hidrogeles de quitosano/celulosa-*g*-ácido poliláctico, y Rop et al.[180] (2019) sintetizaron hidrogeles de celulosa-*g*-poli (acrilato de amonio-*co*-ácido acrílico) a partir de celulosa de lirio acuático, con una capacidad de 165 g/g. Esto es relevante, ya que los resultados obtenidos en condiciones de laboratorio con agua estática podrían no ser aplicables a las condiciones de campo, donde el agua presenta un flujo continuo y variable que influye en la distribución y retención hídrica en el suelo.

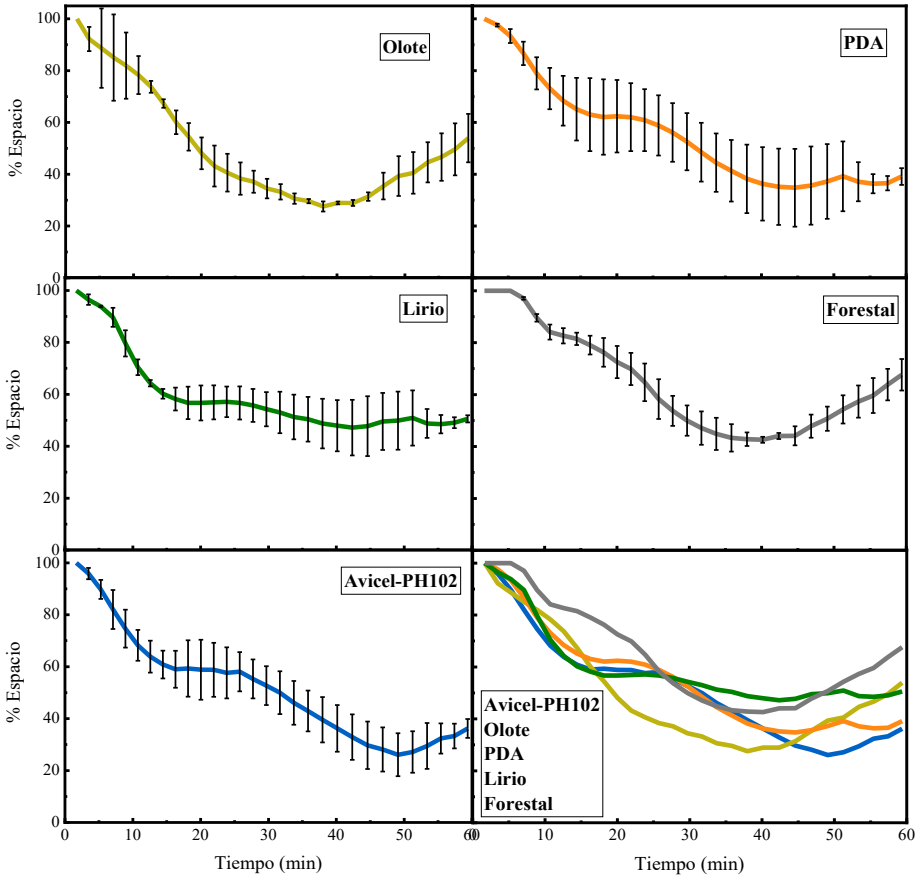


*Figura 13.* Porcentaje de espacio de las películas de celulosa y barras de error (triplicado)

### 3.3.5 Biodegradabilidad de las películas

La biodegradabilidad se evaluó mediante observación visual de las películas en suelo (Figuras 14 y 15) a distintas escalas de tiempo (0, 168, 504, 1176 horas). Las películas de PDA y de lirio se degradaron completamente alrededor de los 49 días, mientas que las películas obtenidas a partir de los otros residuos mostraron una degradación parcial a las 1176 horas. La degradación completa de las películas de PDA y lirio puede estar asociada a sus $I_C$ bajos, es decir, a mayor contenido de regiones amorfas, ya que una celulosa altamente cristalina tiene una estructura compacta con cadenas de celulosa estrechamente unidas entre sí, lo que deja muy poco espacio para que las enzimas inicien el proceso de hidrólisis.[214] Para las 168 horas se observó hidratación y orificios en la matriz en los hidrogeles. En el día 21 (504 horas) las películas se encontraban completamente adheridas al suelo y se observaron cambios en la coloración y deterioro mayor

de la integridad de la matriz. A los 40 días (1176 horas) las películas se PDA y lirio estaban desintegradas completamente, mientras que las demás presentan algunas zonas íntegras y con presencia de colonias microbianas (ver Figura 14).

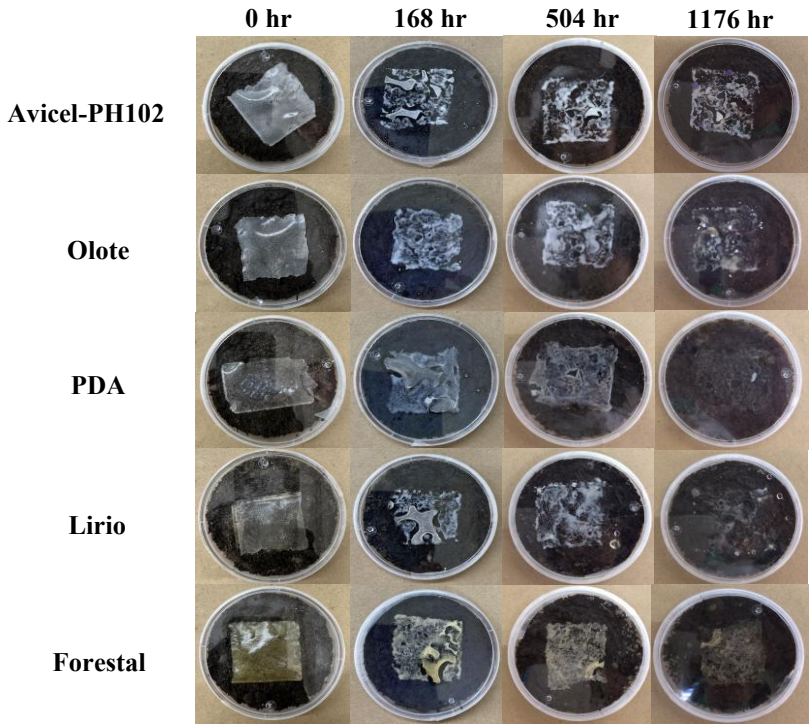


*Figura 14*. Biodegradación de las películas de celulosa-ácido metacrílico-urea

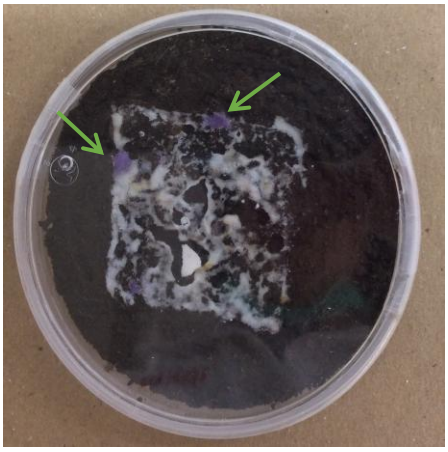

*Figura 15.* Biodegradación de las películas de celulosa

Comparando con resultados a otros hidrogeles de celulosa reportados en la literatura, se ha encontrado la degradación completa de matrices biopoliméricas en suelo.[181,185,214] Scarcella et al.[214] (2024) sintetizaron

películas de CMC a partir de fibra soluble extraída de soya las cuales se degradaron al 100 % a los 7 días. En tanto que, en otro caso, la degradación completa de películas de CMC a partir de lirio acuático se alcanzó entre 14 a 36 días.[181] Algunos de los factores determinantes en la degradación de estas matrices son la solubilidad en agua y porosidad altas. Entre los factores que influyen significativamente en la degradación de estas matrices se encuentran su alta solubilidad en agua y elevada porosidad, los cuales favorecen la penetración de agua y la actividad microbiana. Como referencia, se puede citar el caso de películas sintetizadas a partir de celulosa extraída de cáscaras de soya, plastificadas con glicerol, que alcanzaron un 90 % de degradación en un periodo de 25 días.[185]

## 3.4 Conclusiones

Las películas biopoliméricas sintetizadas a partir de residuos orgánicos son una alternativa prometedora para la valorización de residuos orgánicos, contribuyendo a mitigar los problemas ambientales asociados a su gestión de residuos y promoviendo la transición hacia una agricultura sustentable. En particular, la celulosa extraída de estos residuos se presenta como un material de encapsulación con potencial para la fabricación de hidrogeles y FLCs innovadores y sostenibles, como se demostró en este trabajo mediante la síntesis de películas biopoliméricas con urea.

Este estudio evaluó la extracción de celulosa a partir de olote de maíz, PDA, lirio acuático y residuo forestal, obteniendo rendimientos que oscilaron entre 8.27% y 27.85%. En general, se observó una correlación entre el tipo de residuo y el rendimiento, destacando el residuo forestal por su mayor rendimiento y la PDA (residuo mixto) por su menor rendimiento. La caracterización mediante FT-IR confirmó la presencia de celulosa en todas las muestras, mientras que el análisis por DRX reveló diferencias significativas en el índice de cristalinidad, siendo la celulosa de olote y forestal las que presentaron la mayor cristalinidad en comparación con la de lirio y PDA. A partir de las celulosas extraídas, se produjeron películas biopoliméricas de celulosa-ácido metacrílico a las cuales se les incorporó urea como fertilizante, donde se observó la distribución

homogénea de la urea en las películas mediante la técnica de mapeo elemental para el nitrógeno. La evaluación del hinchamiento de las películas biopoliméricas utilizando el equipo *SURPASS 3* demostró ser un método novedoso y eficiente para determinar su capacidad de retención de agua en condiciones dinámicas. Esta propiedad representa una ventaja significativa para su posible aplicación en regiones agrícolas con disponibilidad hídrica limitada. Finalmente, las películas también evidenciaron su carácter biodegradable bajo condiciones controladas de laboratorio, reforzando su potencial como materiales sostenibles para el sector agrícola. Por último, las películas mostraron su carácter biodegradable en condiciones de laboratorio.

En resumen, los resultados expuestos en este capítulo sugieren que la celulosa extraída de residuos orgánicos representa una alternativa sostenible para la elaboración de materiales biodegradables con propiedades ajustables. No obstante, se requiere optimizar los procesos de extracción y formulación para mejorar el rendimiento y las propiedades de las películas obtenidas. Por lo tanto, estudios futuros deberían enfocarse en la optimización de las condiciones de extracción para cada tipo de residuo, así como en la exploración de otras aplicaciones de estas celulosas, con el fin de maximizar su potencial como materiales sostenibles para la agricultura.

# 4 Fertilizantes de Liberación Controlada (FLC) de Urea-Quitosano y Microorganismo Promotores del Crecimiento Vegetal (MPCV)-Quitosano obtenidos por Secado por Aspersión

Este capítulo se centra en la producción de FLCs mediante secado por aspersión a escala piloto. Se sintetizaron dos FLCs: urea en microcápsulas de quitosano-metilmetacrilato (MMA), y *Bacillus mojavensis* (aislado de sargazo) en quitosano-maltodextrina para proteger su viabilidad. Si bien el proceso de secado por aspersión emerge como un método prometedor para desarrollar FLCs con microorganismos promotores del crecimiento vegetal, ofreciendo beneficios potenciales para la agricultura sostenible. No obstante, se recomienda otros estudios complementarios con otros componentes activos y otras matrices biopoliméricas para evaluar la idoneidad de los métodos aquí propuestos.

## 4.1 Introducción

Los FLCs son objeto de intensa investigación para optimizar el rendimiento de cultivos.[215] Para su fabricación a escala piloto e industrial, se emplean diversos métodos como la emulsificación, coacervación, gelificación iónica, electrohilado y, notablemente, el secado por aspersión.[216,217] El encapsulamiento protege al componente activo (nutrientes, herbicidas, probióticos) de las condiciones ambientales durante el almacenamiento, transporte y aplicación.[23,217,218] Para el caso de la encapsulación de MPCVs, algunas de las ventajas significativas son: *i*) biodisponibilidad extendida, lo que crea un microambiente óptimo para los MPCVs; *ii*) protección de los MPCVs frente a factores ambientales adversos como las fluctuaciones de pH, variaciones de temperatura, salinidad y desecación) y *iii*) resistencia a otros organismos competitivos en la rizosfera que se adaptan mejor a las condiciones del suelo nativo.[217] Además, el uso de polisacáridos en la encapsulación de microorganismos benéficos mejora la tasa de supervivencia promoviendo su colonización en la rizosfera y estimulando el crecimiento de las plantas.[219] Por lo tanto, es crucial

garantizar la eficiencia del componente activo tras la aplicación; por ejemplo, un nutriente inorgánico debe estar disponible para su absorción por la planta, y en el caso de un MPCV, se debe mantener su biodisponibilidad.[217]

El secado por aspersión destaca por su versatilidad y sencillez para la producción de FLCs en polvo. En términos generales, el proceso consiste en atomizar una mezcla del componente activo y el material de encapsulación dentro una cámara con un flujo de aire caliente, lo que resulta en la formación de microcápsulas de FLC con bajo contenido de humedad.[220,221] Sus ventajas incluyen la versatilidad, la continuidad del proceso y la capacidad para controlar el tamaño de partícula y el contenido de humedad.[222] No obstante, la optimización a escala industrial puede requerir inversiones significativas en recursos humanos y económicos.

Los biopolímeros son candidatos ideales para la encapsulación de componentes activos, ya que presentan varias ventajas como la biocompatibilidad y biodegradabilidad.[23] El quitosano, es un biopolímero obtenido por la desacetilación de la quitina, se presenta como un candidato prometedor para la obtención de FLCs. Este biopolímero catiónico, no tóxico y con baja alergenicidad, tiene la capacidad de estimular el crecimiento y la resistencia de los cultivos en los que se aplique.[218,223] Diversos estudios se ha utilizado el quitosano para la obtención de FLCs mediante secado por aspersión.[216,218,223,224] Por ejemplo, Franca et al.[216] (2018) y Messa et al.[218] (2019) reportaron la obtención de microcápsulas de quitosano-montmorillonita con nitrato de potasio, mientras que Colorado-Olivares et al.[223] (2019) obtuvieron microcápsulas de quitosano encapsulando fosfato de potasio. Así mismo, se ha reportado la obtención de microcápsulas de quitosano con nanopartículas de plata, evaluadas por sus propiedades antimicrobianas.[224] La adición de otros componentes al quitosano puede mejorar las características mecánicas de la matriz encapsulante, ya sea mediante copolimerización o la adición de otro biopolímero.[23] Un ejemplo

común es la maltodextrina, una forma hidrolizada de almidón que se utiliza como material pared en la encapsulación por secado por aspersión, debido a su alta solubilidad en agua, estabilidad térmica, baja viscosidad en altas concentraciones y estabilidad oxidativa.[225] Las propiedades finales del producto obtenido por secado por aspersión dependen del equivalente de dextrosa de la maltodextrina reportado por otros investigadores.[226]

En este contexto, los MPCVs se perfilan como componentes activos potenciales para su encapsulación por secado por aspersión,[227] ya que este proceso mejora su viabilidad, estabilidad y liberación controlada en los cultivos, prolongando la vida de anaquel de los FLCs.[228] El secado por aspersión permite obtener matrices biopoliméricas homogéneas y de geometría esférica, protegiendo a los MPCVs de condiciones ambientales adversas;[227] sin embargo, las temperaturas elevadas del proceso de secado pueden afectar la viabilidad de las células bacterianas.

El presente trabajo de investigación se enfocó a desarrollar la producción a escala piloto de FLCs de quitosano mediante la técnica de secado por aspersión, utilizando dos sistemas de encapsulación: *i*) quitosano-metilmetacrilato (MMA) con urea como material de carga, con el fin de obtener microcápsulas que proporcionen la liberación controlada de la urea y *ii*) quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis* aislado de sargazo, con la finalidad de mantener la viabilidad del MPCV.

## 4.2. Materiales y metodología

### 4.2.1 Materiales

Los materiales utilizados en esta etapa experimental incluyeron: quitosano con grado de desacetilación del 93.73 % (proporcionado por CimaNatural); maltodextrina con un peso molecular de 1800 Da, adquirida en Mi Granero, MMA con una pureza ≥ 99 % (M55909, Sigma-

Aldrich), utilizado como monómero para la modificación del quitosano; urea con una pureza ≥ 99.5 % (U1250, Sigma-Aldrich); persulfato de potasio con una pureza ≥ 99.0 % (216224, Sigma-Aldrich), utilizado como iniciador para la polimerización del MMA; cloruro de sodio (NaCl) (W7145-500, Wohler) para la preparación de la solución salina en las pruebas de viabilidad; y ácido acético glacial al 95 % (9508-05, J. T. Baker), utilizado para solubilizar el quitosano. El agua utilizada en todas las preparaciones fue de calidad desionizada y obtenida mediante un sistema de purificación Milli-Q (Millipore).

### 4.2.2 Solución de quitosano-MMA-urea

Se preparó una solución de quitosano al 1% p/v en agua desionizada. Para solubilizar el quitosano, se añadió ácido acético glacial gota a gota hasta obtener una solución transparente de color amarillo translúcido, ajustando el pH a un valor de 4.5-5.0. Posteriormente, se agregó MMA en una proporción 1:4 (MMA:quitosano) para modificar las propiedades del quitosano. La solución se calentó hasta los 68 ± 2 °C en un baño maría con agitación constante para facilitar la polimerización del MMA. Se añadió persulfato de potasio como iniciador de la polimerización en una concentración de 0.5% p/p con respecto al MMA. Tras la iniciación de la polimerización, se incorporó la urea a la solución y se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para asegurar la completa disolución y formación de la matriz encapsulante.[229]

### 4.2.3 Aislamiento e identificación de *Bacillus mojavensis*

El aislamiento de *Bacillus mojavensis* se llevó a cabo a partir de muestras de sargazo recolectadas en Progreso, Yucatán, en el Caribe Mexicano. El proceso se realizó en el laboratorio de bioingeniería, bajo la supervisión de la Mtra. Lorena Pedraza. La identificación del microorganismo se realizó mediante la técnica de espectrometría de masas MALDI-TOF, la cual permite la identificación rápida y precisa de microorganismos basada en su perfil proteómico y

cuyo procedimiento se detalla a continuación (Figura 16). Con un asa estéril se tomaron unidades formadoras de colonias (UFC) del microorganismo por triplicado y se cultivaron por 24 h en medio YPD suplementado (pH 7.2). La composición del medio YPD suplementado se presenta en la Tabla 5. Se tomaron colonias frescas con un palillo estéril y se suspendieron en 200 µL de agua desionizada, seguido de la adición de 900 µL de etanol para la fijación de las proteínas. La suspensión se centrifugó a 6000 rpm durante 2 min para separar las proteínas celulares, descartando el sobrenadante y secando el pellet a temperatura ambiente para eliminar cualquier residuo de solvente. El análisis MALDI-TOF MS se realizó de acuerdo con el método de extracción con ácido fórmico, para lo cual, con un palillo estéril se colocó biomasa por triplicado en la placa de acero pulido MALDI con diana MSP 96, seguido de la adición de 1 µL de ácido fórmico para la extracción de proteínas. Posteriormente, cada punto de la placa se cubrió con 1 µL de una solución de matriz ionizante (ácido α-ciano-4-hidroxicinámico) en un solvente orgánico (50 % de acetonitrilo y 2,5 % de ácido trifluoroacético) y se dejó secar completamente antes de la medición para permitir la cristalización de la matriz con las proteínas extraídas.[230] Se realizaron 40 disparos por muestra de radiación laser con un 40 % de amplitud, y para el análisis se utilizó el software *FlexControl-microflex* con la base de datos *MBT_FC.par*. Los espectros obtenidos se compararon con la base de datos para la identificación del microorganismo.

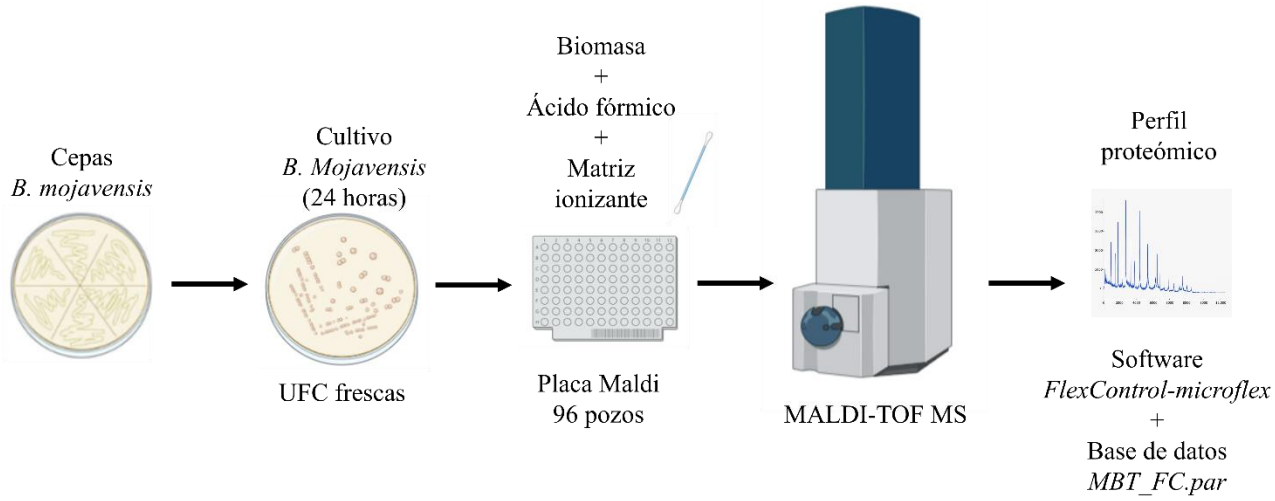


*Figura 16*. Procedimiento general para prueba MALDI-TOF para identificación de *B. mojavensis*

*Tabla 5.* Componentes del medio de cultivo YPD suplementado

| **Componente** | **Concentración** |
|---|---|
| Extracto de levadura | 5 g/L |
| Glucosa | 10 g/L |
| $MgSO_4$ | 0.2 g/L |
| $KH_2PO_4$ | 1.0 g/L |

### 4.2.4 Solución de quitosano y quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis*

El probiótico seleccionado para la encapsulación, *Bacillus mojavensis* se cultivó en caldo nutritivo YPD suplementado en un matraz bafleado de 1 L, durante 24 h a 37 °C en una incubadora con agitación constante a 250 rpm para asegurar una adecuada aireación y homogeneización del medio. Transcurrido el tiempo de incubación, se retiró la mitad del medio de cultivo mediante centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos para concentrar la biomasa bacteriana. Los 500 mL de medio restante que contenían *Bacillus mojavensis*, se mezclaron con 500 mL de una solución de quitosano-maltodextrina 1:1 y con solución de quitosano al 1% p/v. La relación de la matriz

encapsulante/MPCV de quitosano-maltodextrina fue de 1:1 p/p para asegurar una adecuada protección de las células bacterianas. La solución final se mezcló por 15 minutos y se dejó en refrigeración a 4 °C para reducir la actividad metabólica de las bacterias antes del proceso de secado (Figura 17). El quitosano se solubilizó a un pH de 4.3 con la adición de ácido acético glacial.

*Figura 17.* Preparación de solución de quitosano y *Bacillus mojavensis*: a) imagen de sargazo, b) *Bacillus mojavensis* aislado de sargazo, c) crecimiento de *Bacillus mojavensis* en medio YPD suplementado y d) solución de quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis*

### 4.2.5 Proceso de secado por aspersión

Solución quitosano-MMA-urea: Se utilizó un secador por aspersión a nivel piloto (modelo MM-PSR, Gea-Niro) equipado con boquilla por atomización neumática (Figura 18). La presión de atomización se mantuvo constante a 1 bar. Las condiciones de secado fueron las siguientes: la temperatura del aire de secado se ajustó a 160 ± 2 °C para asegurar una rápida evaporación del solvente, la presión de atomización se mantuvo a 1 bar, y la solución se alimentó al secador a temperatura ambiente mediante una bomba peristáltica a una velocidad de 40 mL/min. La temperatura de salida del secador fue de 70 ± 2 °C.

Solución de quitosano-*Bacillus mojavensis* y quitosano-maltodextrina-*Bacillus mojavensis*: Se utilizó el mismo secador por aspersión nivel piloto previamente descrito. Las condiciones de secado fueron las siguientes: la temperatura del aire de secado se estabilizó a 157 ± 2 °C, la solución se alimentó al secador a una temperatura de 4 °C mediante una bomba peristáltica a 40 mL/min, y la presión de atomización se incrementó a 3 bar para mejorar la dispersión de la solución. Con las condiciones anteriores se alcanzó una temperatura de salida del secador de 65 ± 2 °C.

*Figura 18*. Secador por aspersión MM-PSR GEA-Niro

### 4.2.6 Caracterización de microcápsulas

El tamaño de partícula de las microcápsulas con urea y con MPCV se determinó mediante un equipo Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical), en el módulo *Sirocco* (para polvos), utilizando la técnica de difracción láser (DLS por sus siglas en inglés) y realizando las mediciones por triplicado.

Para las cápsulas de quitosano-MMA con urea se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) con un equipo Nicolet-iS5 (Thermo Fisher Scientific) para identificar los grupos funcionales presentes en las microcápsulas y poder verificar si se llevó a

cabo la copolimerización. Los espectros se obtuvieron en un rango de 4000 a 400 $cm^{-1}$ con una resolución de 4 $cm^{-1}$. Adicionalmente, se determinó la movilidad electroforética y el potencial ζ de las microcápsulas de quitosano-*g*-MMA-urea para un rango de pH de 4 a 9 usando un Zetasizer NS (Malvern Panalytical) con una solución electrolítica de KCl 0.01 M para mantener la conductividad iónica constante. Se obtuvieron micrografías de todos los encapsulados por medio de microscopía electrónica de barrido (modeloSU3500 Higuchi) para observar la morfología superficial de las partículas.

### 4.2.7 Viabilidad de *Bacillus mojavensis*

Para evaluar la viabilidad del MPCV, las microcápsulas se almacenaron a temperatura ambiente (25 °C) y en refrigeración (8 °C) durante un periodo de 60 días. Transcurrido este tiempo, las cápsulas se suspendieron en una solución salina (NaCl 10 %) para liberar las células bacterianas de la matriz encapsulante. Posteriormente, se sembraron diluciones seriadas en cajas de Petri con medio YPD suplementado, incubándose a 37 °C durante 24 horas. Se contaron las unidades formadoras de colonia (UFC) por triplicado para determinar la concentración de bacterias viables en cada muestra. Los resultados se expresaron en términos del porcentaje de viabilidad en relación con el número inicial de UFC antes del almacenamiento.

## 4.3 Resultados y discusión

En el análisis FT-IR para las cápsulas de quitosano-MMA con urea se pueden observar en la Figura 19. Para el quitosano, se observa la banda ancha en 3400-3200 $cm^{-1}$ (por los enlaces de hidrógeno en los grupos hidroxilo y amina), y los picos en 1650 $cm^{-1}$ y 1590 $cm^{-1}$, indicativos de los enlaces amida y amina, respectivamente (Figura 19, c).[229] La urea se identifica por la doble banda en 3500-3300 $cm^{-1}$ (N-H), la intensidad en la banda en 1670 $cm^{-1}$ debido al carbonilo y las señales en 1600-1500 $cm^{-1}$ relacionadas con deformaciones de enlaces N-H (Figura 19, a). Finalmente, la

copolimerización de quitosano y MMA se confirmó mediante la disminución de la frecuencia del pico de absorción distintivo a 1721 cm-1 en el espectro FT-IR (Figura 19, b), lo cual indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo amino del quitosano y el grupo carbonilo del éster del MMA.[231] La polimerización *graft* entre el quitosano y el ácido metacrílico permite modificar selectivamente las propiedades mecánicas y de biodegradabilidad de las microcápsulas, aunque habría que evaluar la toxicidad. Algunas ventajas y desventajas con otros métodos de modificación del quitosano se pueden observar en la Tabla 6.[232–234]

*Tabla 6.* Ventajas y desventajas de métodos de encapsulación

| **Método de modificación** | **Liberación** | **Toxicidad** | **Costo** |
|---|---|---|---|
| Polimerización graft | Alta, pero adaptable en función del polímero injertado | Media, puede ser biocompatible, pero depende de los reactivos usados | Medio a alto, dependiendo de los iniciadores y reactivos |
| Reticulación | Moderada, en función del grado de reticulación | Media o alta, en función de la eliminación de los agentes reticulantes | Bajo |
| Emulsión | Buena | Nula a baja, debido a compuestos emulsificantes residuales | Medio a alto en función de los emulsificantes empleados |
| Radiación/plasma | Alta, donde se pueden modificar propiedades superficiales sin alterar la estructura principal | Nula, generalmente es biocompatible | Alto por el uso de equipo especializado |

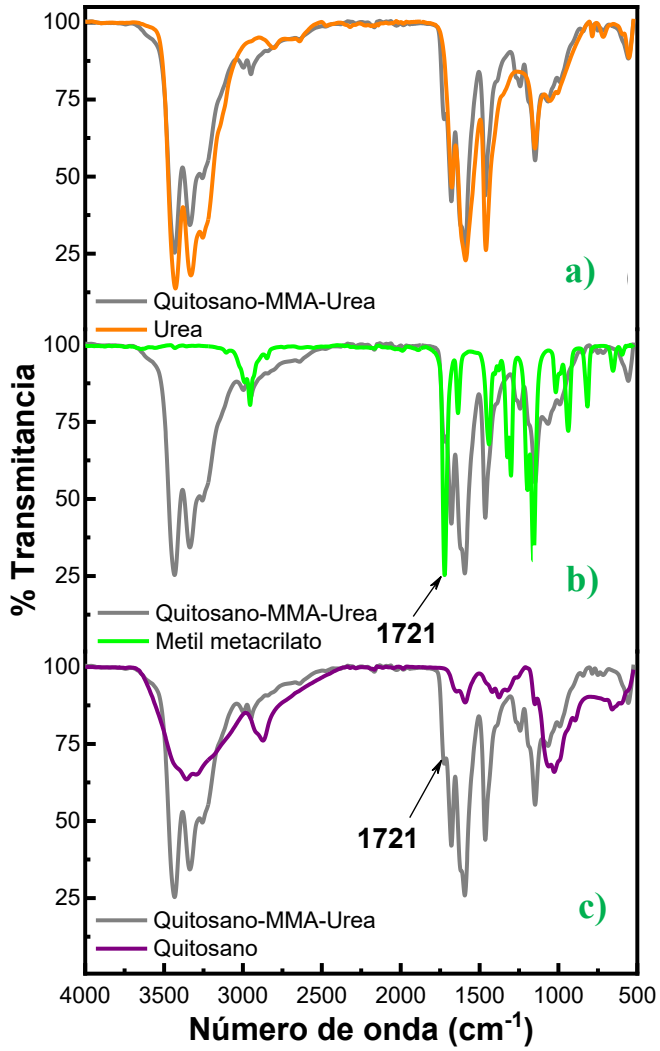


*Figura 19*. Espectros FT-IR de microcápsulas de quitosano-g-MMA con urea: a) comparado con urea, b) comparado con MMA y c) comparado con quitosano

En cuanto a la morfología de las microcápsulas, las micrografías de quitosano con *Bacillus mojavensis* presentan forma esferoidal, con deformaciones en la superficie. Estas microcápsulas son las que presentan mayor rugosidad en comparación a las demás (Figura 20, a). Las microcápsulas de quitosano-*g*-MMA con urea exhibieron una geometría esférica y una superficie menos rugosa en comparación con las microcápsulas de quitosano (Figura 20, b), sin embargo, son las que presentan el mayor tamaño con un diámetro promedio de 8.393 µm. Mientras que las cápsulas de quitosano y quitosano-maltodextrina presentan diámetros promedios muy similares,

3.707 y 4.123 µm, respectivamente. Una morfología más lisa en las cápsulas de quitosano-*g*-MMA podría atribuirse a la formación de una matriz más homogénea y compacta debido a la copolimerización del quitosano con el MMA. Una menor rugosidad podría influir en la liberación controlada de la urea, al disminuir la superficie de contacto con el medio circundante, aunque podría esperarse una liberación mayor de urea en las cápsulas donde sólo se utiliza quitosano, tendrían que realizarse varios estudios, donde se involucren más factores como el tamaño de partícula, interacciones químicas, porosidad interna de las cápsulas, entre otros. El aumento en el tamaño de partícula tras la copolimerización con MMA podría deberse a la incorporación del monómero en la estructura del quitosano, lo que resulta en una expansión de la matriz polimérica; otra posibilidad es que las propiedades de la solución de alimentación se modificaron y la presión de atomización deberá ajustarse para obtener un tamaño de partícula más homogéneo. Notablemente, la adición de maltodextrina mejora la morfología superficial de las microcápsulas, al disminuir la presencia de depresiones en la superficie y sin presentar un aumento significativo en el tamaño de partícula (Figura 20, c). Así que, es importante continuar con estudios posteriores para poder dilucidar los efectos de la copolimerización del quitosano sobre el tamaño de partícula, además del efecto de la presión de atomización sobre el tamaño de partícula. El tamaño podría influir en la velocidad de liberación de la urea, ya que un área superficial mayor podría facilitar la difusión del compuesto.[23]

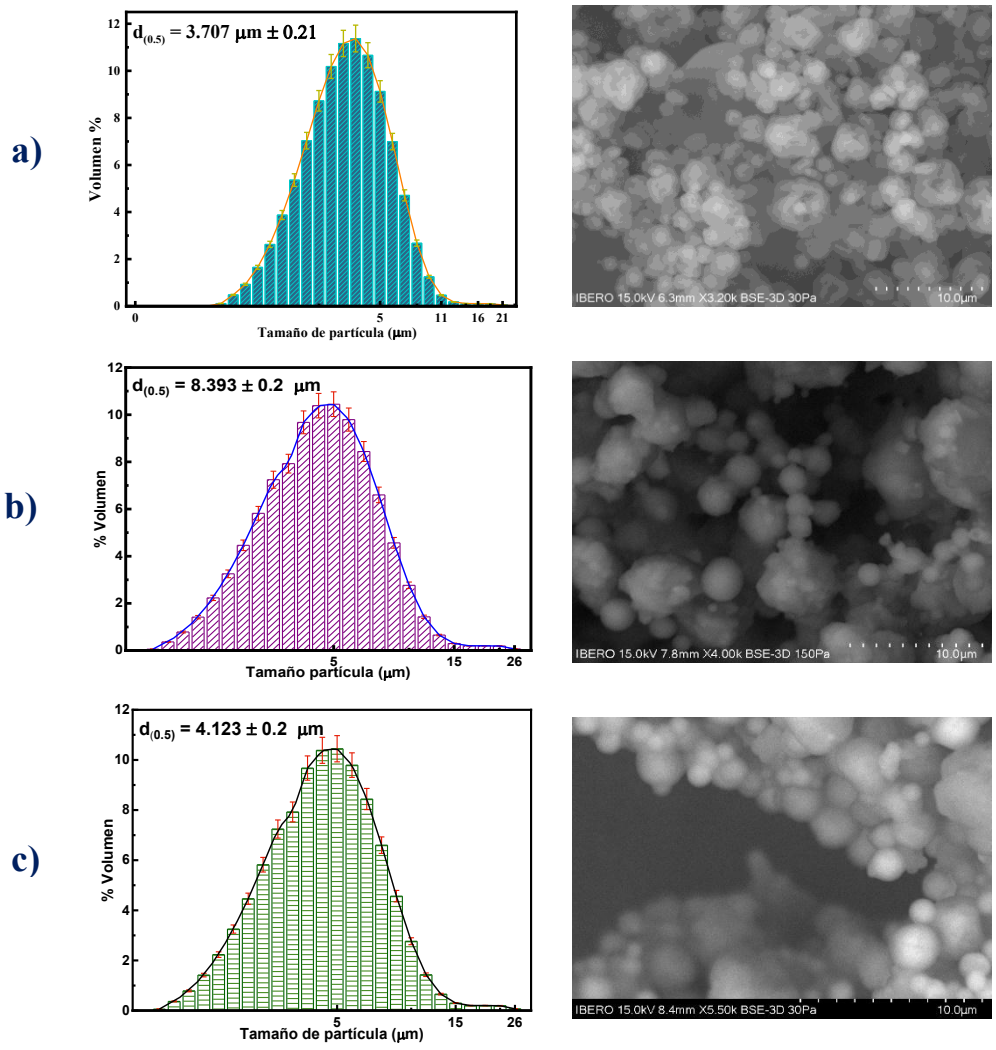


*Figura 20.* Tamaño y micrografías por SEM de a) quitosano con *Bacillus mojavensis*, b) quitosano-g-MMA con urea y c) quitosano-maltodextrina con *Bacillus mojavensis*

Por otro lado, las microcápsulas de quitosano-*g*-MMA con urea presentan valores de potencial ζ positivos para valores de pH entre 4 y 8.5 (Ver Figura 21). Como se ha reportado, la repulsión electrostática entre las partículas puede afectar significativamente la estabilización de éstas, por lo que, cuanto mayor sea el valor del potencial ζ (generalmente valores mayores a ± 30 mV) mayor será la estabilidad de las partículas, favoreciendo la dispersión y evitando la aglomeración.[235] Para el caso de los valores de potencial ζ de las microcápsulas para el rango de pH entre 4-4.5 se tiene un valor de potencial ζ mayor a 30 mV, por lo que, se esperaría buena estabilidad del FLC para aplicación en suelos acidificados. La carga superficial positiva que

se observa prácticamente en todo el rango de pH es característica del quitosano,[218] lo cual puede facilitar la adherencia a las arcillas del suelo agrícola, reduciendo la pérdida de nutrientes por escorrentía,[236,237] por lo que el FLC obtenido podría reducir las pérdidas de urea en suelo. La persistencia de la carga positiva en un amplio rango de pH constituye una importante ventaja para aplicaciones agrícolas, ya que podrían asegurar la interacción de las partículas del FLC con las arcillas del suelo, los cuales presentan una alta capacidad de intercambio catiónico, facilitando la adherencia.[23] La adherencia a las arcillas contenidas en el suelo no sólo reduce la pérdida de nutrientes, sino que también podría mejorar la disponibilidad de la urea para las plantas, al mantenerla cerca de la zona de la raíz, es decir, los iones de amonio formados durante la hidrólisis de la urea pueden ser adsorbidos por los minerales de arcilla del suelo, lo que reduce su movilidad y potencial pérdida por lixiviación.[238]

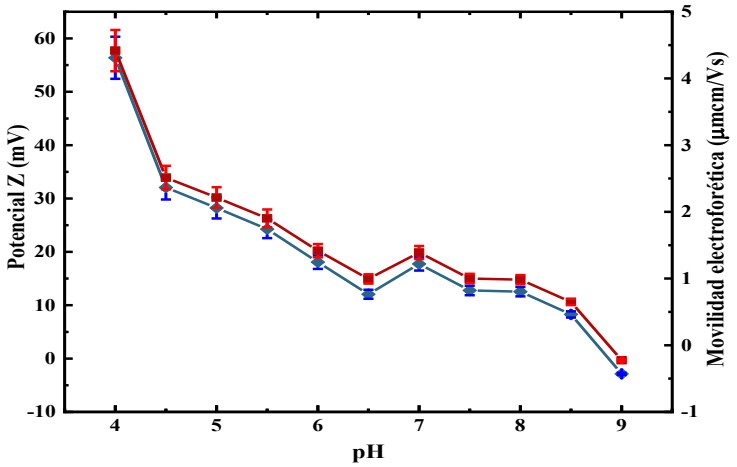


*Figura 21*. Movilidad electroforética de las cápsulas de quitosano-g-MMA con ure para rango de pH 4-9

En el caso de la encapsulación del probióticos, se identificó al microorganismo como *Bacillus mojavensis* con un score promedio de 2.03 para la prueba de MALDI-TOF, con una desviación estándar de 0.0489 y un 95 % de confianza. Este score indica una alta confiabilidad en la identificación del microorganismo, ya que un valor superior a 2.0 se considera un criterio de identificación robusto. El perfil proteómico característico *B. mojavensis* se puede observar en la Figura 22, donde se muestran los picos de abundancia relativa de las

proteínas que permiten su identificación. La viabilidad de *B. mojavensis* superó el 80 % para las condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente y en refrigeración a 8 °C aproximadamente del 90 %, por un periodo de tiempo de 60 días (Tabla 7). En algunos casos, la viabilidad del MPCV se evalúa después del proceso de secado, debido a las altas temperaturas del proceso, como en el caso de Chi et al.[239] (2019) que reportan un porcentaje de viabilidad del 64.09 ± 0.12 % para *Bacillus megaterium*, donde la encapsulación por secado por aspersión se llevó a cabo en una matriz de quitosano-maltodextrina (1:1) a una temperatura de 150 °C, muy cercana a la temperatura reportada en este estudio. *Bacillus megaterium* es un MPCV que suele resistir altas temperaturas y por eso se ha encapsulado por secado por aspersión y se ha utilizado para la remediación de la salinización de los suelos.[239] Asimismo, *Bacillus mojavensis* podría ser un candidato idóneo con la misma aplicación de *Bacillus megaterium*. Sin embargo, aunque el resultado del % viabilidad es un indicativo de que el recubrimiento de quitosano proporciona propiedades adecuadas para preservar la viabilidad de *Bacillus mojavensis*. Es recomendable evaluar por periodos de tiempo más largos la viabilidad del MPCV y bajo condiciones estresantes que simulen las condiciones del suelo, como exposición a fungicidas, luz ultravioleta, calor, entre otros. Lo anterior, puede llevarse a cabo por pruebas de vida útil acelerada que corresponden a periodos de tiempo entre 150 a 200 días según los protocolos.[240,241] Como Lopes et al.[240] (2023) reportaron igual cantidad de UFC/g viables de *Bacillus subtilis* igual por un periodo de 60 días, para un liofilizado de una para una mezcla de una solución de pectina al 2 % (p/v) y una solución de almidón al 4 % (p/v), gelificada con iones calcio. La gelación ionotrópica es un método alternativo para la encapsulación de bacterias, que puede ofrecer ventajas en términos de protección y liberación controlada.[240] Para el caso de las pruebas de vida útil acelerada, Araújo et al.[241] (2024) estimaron la viabilidad de *Bacillus megaterium,* pero encapsulado por secado por aspersión en una solución de almidón catiónico-polivinil alcohol con partículas de óxido de zinc, y se reportó una vida útil de 14 meses.[241]

*Tabla 7.* Porcentaje de viabilidad de *Bacillus mojavensis*

| Temperatura de almacenamiento °C | Viabilidad % |
|---|---|
| 25 °C | 83 ± 1.155 |
| 8 °C | 90 ± 2.646 |

La evaluación a largo plazo permitirá determinar la estabilidad de las microcápsulas y la capacidad de *Bacillus mojavensis* para mantener su actividad biológica en condiciones de almacenamiento prolongado que cumplan con los protocolos. Es así, que se puede brindar protección a las MPCV mediante la encapsulación por secado por aspersión en matrices biopoliméricas, donde se logra mantener la viabilidad de las MPCV, aunque las temperaturas de operación llegan a ser mayores a los 120 °C. La encapsulación por secado por aspersión es una técnica versátil y eficiente para la producción de microcápsulas con MPCV, que permite obtener productos con buena estabilidad y viabilidad.

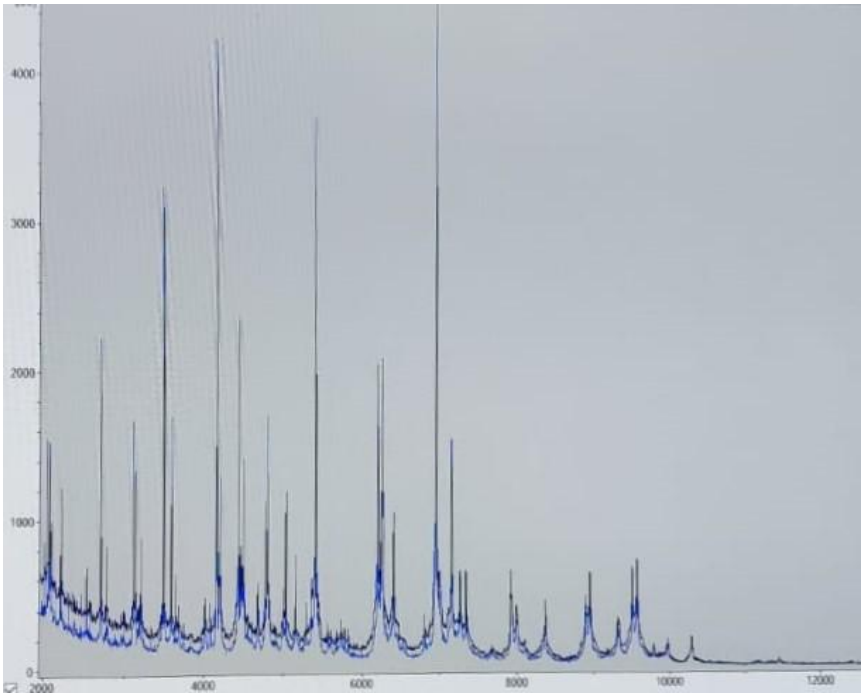


*Figura 22*. Perfil proteómico de *B. mojavensis* obtenido por MALDITOF MS

## 4.4 Conclusiones

Los FLCs elaborados por secado por aspersión para la encapsulación de urea y *Bacillus mojavensis* en una matriz encapsulante con quitosano como biopolímero base, representa una estrategia innovadora para mejorar la eficiencia de la EUN y promover la remediación del suelo mediante la adición de MPCV.

Este estudio ha demostrado la viabilidad de utilizar la encapsulación por secado por aspersión para el desarrollo de dos tipos de FLCs en forma de polvo: *i*) cápsulas de quitosano-*g*-MMA que contienen urea y *ii*) cápsulas de quitosano y quitosano-maltodextrina que contienen *Bacillus mojavensis* aislado del sargazo. En términos generales la copolimerización del MMA con quitosano modificó la morfología superficial de las microcápsulas, disminuyendo la rugosidad de la superficie, lo que podría mejorar las propiedades mecánicas y el tiempo de liberación de la urea. Sin embargo, es importante realizar estudios futuros de liberación de la urea para poder establecer el mecanismo de liberación de esta, tanto en agua como en suelos modelo.

Por otro lado, se logró la identificación de *Bacillus mojavensis* con un score de 2.03 por la técnica de MALDI-TOF, lo cual confirmó de forma precisa la identidad del MPCV. La encapsulación de *Bacillus mojavensis* en una matriz de quitosano mediante secado por aspersión mantuvo la viabilidad alta (> 80 %) a 25 °C y (> 90 %) a 8 °C hasta por 60 días. Aunque es recomendable realizar pruebas rápidas de vida de anaquel para calcular la viabilidad del MPCV por periodos de 150 a 200 días, con base a protocolos. De igual forma, es necesario realizar las mismas pruebas para la matriz de quitosano-maltodextrina, ya que la adición de maltodextrina mejora la morfología de las cápsulas al disminuir la rugosidad.

Finalmente, será necesario realizar estudios en condiciones agrícolas para evaluar los efectos de los FLCs obtenidos sobre el crecimiento y productividad de los cultivos. En particular, se espera

que el FLC elaborado con quitosano-*g*-MMA y urea contribuya a mejorar la eficiencia en el uso de nutrientes (EUN) por parte de las plantas. Por otro lado, los FLCs formulados con quitosano y quitosano-maltodextrina que encapsulan *Bacillus mojavensis* podrían favorecer la recuperación de suelos degradados, especialmente aquellos con alto contenido de sales.

La realización de estos estudios futuros permitirá validar el potencial agronómico de estas formulaciones y avanzar en el conocimiento sobre el uso de FLCs como herramientas sostenibles para mejorar la fertilización y la salud del suelo en la agricultura.

# 5 Modelamiento del Proceso de Secado para la Obtención de FLCs en un Secador por Aspersión Escala Piloto

Este capítulo presenta un estudio numérico utilizando la dinámica de fluidos computacional (CFD) con el software COMSOL Multiphysics del proceso de secado por aspersión en un equipo a escala piloto. En términos generales, se empleó el modelo de turbulencia k-ε para simular los campos de velocidad y temperatura dentro de la cámara de secado, y se analizó la trayectoria y el tiempo de residencia de las partículas atomizadas en la boquilla. Los resultados del balance general de masa y energía se compararon con los datos experimentales, mostrando una concordancia razonable en términos de temperatura de salida. Este estudio proporciona información valiosa sobre la interacción entre el aire de secado y las partículas formadas, por lo que permite optimizar las condiciones de operación del secador y mejorar la eficiencia del proceso contribuyendo al estado del arte al demostrar la viabilidad de utilizar la simulación CFD como una herramienta útil para el diseño y la optimización de secadores por aspersión.

## 5.1 Introducción

Los FLCs con componentes activos encapsulados y representan una estrategia prometedora para aumentar el rendimiento de los cultivos, optimizar la nutrición de las plantas y preservar la humedad del suelo, entre otros beneficios.[23] Sin embargo, El desarrollo de FLCs con componentes activos encapsulados enfrenta desafíos en términos de calidad, costo y escalabilidad de producción, lo que limita su adopción a gran escala.[242,243]

En este contexto, el secado por aspersión emerge como una técnica eficiente y versátil para la producción a gran escala de FLCs. El secado por aspersión es un proceso industrial de gran relevancia para la obtención de productos en polvo.[244] Este proceso encuentra aplicación en varios sectores, desde la alimentación y la farmacéutica, hasta la química y la agricultura.[245] El proceso consiste en atomizar un líquido en pequeñas gotas dentro de una cámara, donde entran en contacto

con una corriente de aire caliente, lo que resulta en la evaporación del disolvente y la formación de partículas sólidas con un cierto tamaño y contenido de humedad específicos.[220] La eficiencia y la calidad del producto final dependen en gran medida de las condiciones de secado, como la temperatura del aire, la velocidad de flujo y el tiempo de residencia.[245]

La optimización del secado por aspersión se ha basado en métodos empíricos y experimentos a escala piloto. Sin embargo, estos enfoques pueden ser costosos en términos de tiempo y recursos, y no siempre proporcionan una comprensión profunda de los fenómenos fisicoquímicos involucrados.[246] La complejidad inherente al secado por aspersión, con múltiples parámetros que interactúan de manera compleja (temperatura del aire de secado, velocidad de atomización, tamaño inicial de las gotas, propiedades fisicoquímicas de los materiales empleados), dificulta la optimización del proceso y la obtención de productos con las características deseadas.[247]

En las últimas décadas, la dinámica de fluidos computacional (CFD) ha surgido como una herramienta poderosa para simular y analizar procesos de transporte en operaciones unitarias, como los secadores por aspersión.[248] La simulación numérica de los flujos multifásicos y la transferencia de calor y masa dentro del secador permite obtener una visión detallada de los fenómenos físicos que ocurren a nivel microscópico en la cámara.[249] Mediante la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes y las ecuaciones de transporte de masa y energía, es posible predecir los campos de velocidad y los perfiles de temperatura, lo que facilita el pronóstico de la trayectoria y velocidad de las partículas a su salida.[250] Esta información es fundamental para comprender cómo las condiciones de operación influyen en la distribución de tamaño, la humedad final del producto y otras propiedades relevantes en la operación.

En este capítulo, se emplea un modelo numérico de flujo turbulento k-ε para simular el proceso de secado por aspersión en un secador comercial a escala piloto, utilizando técnicas de CFD con el

software COMSOL Multiphysics. El objetivo fue el de obtener un análisis detallado de los campos de velocidad y temperatura dentro de la cámara de secado, así como determinar la trayectoria y tiempo de residencia de las partículas atomizadas. Con esta información, se busca obtener las condiciones de operación del secador para mejorar la eficiencia del proceso de secado y la calidad del producto final.

## 5.2 Equipo, materiales y metodología

### 5.2.1 Secador por aspersión a escala piloto

El estudio se llevó a cabo utilizando un secador co-corriente escala piloto (Modelo MM-PRS, marca GEA-NIRO), diseñado para simular las condiciones de operación de un secador industrial a gran escala. El secador cuenta con una cámara de secado cilíndrica de 129.2 cm de altura y 80 cm de diámetro, fabricada en acero inoxidable para garantizar la higiene y la resistencia a la corrosión. La configuración co-corriente implica que el aire de secado y las partículas atomizadas fluyen en la misma dirección. El esquema general del secador, que se presenta en la Figura 23, muestra los componentes principales del sistema, incluyendo el tipo de atomizador, la cámara de secado, el sistema de calentamiento del aire, el ciclón para la separación de las partículas sólidas y el sistema de control y monitoreo de las variables del proceso. El atomizador utilizado es una boquilla con funcionamiento tipo neumático, con un diámetro de orificio de 1 mm, y permite generar gotas finas y uniformes de la solución de alimentación. El sistema de calentamiento del aire consta de resistencias eléctricas controladas por un termostato, lo que permite ajustar la temperatura del aire de secado con precisión. El ciclón está diseñado para separar las partículas sólidas del aire de salida, minimizando las pérdidas de producto y reduciendo la contaminación ambiental. El sistema de control y monitoreo registra continuamente las variables del proceso, como la temperatura del aire de entrada y salida (con termopares), la presión en la cámara de

secado, y el porcentaje de flujo de aire, lo que permite un seguimiento preciso de las condiciones de operación. Se propusieron dos enfoques para caracterizar el problema en dos niveles: mesoscópico (enfoque euleriano) y microscópico (enfoque lagrangiano).

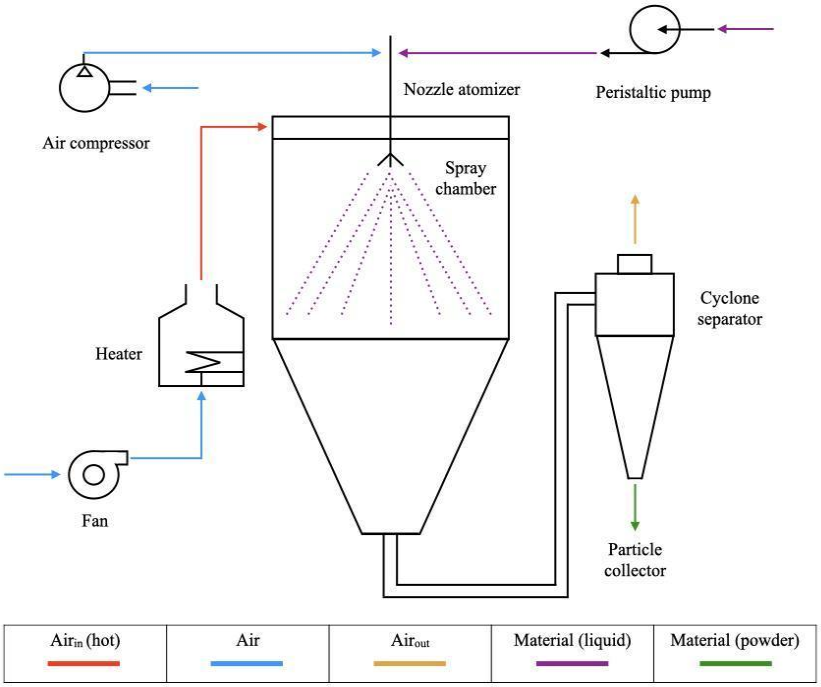


*Figura 23.* Esquema general del proceso de secado por aspersión

### 5.2.2 Balance general de masa y energía a la mesoescala

Para caracterizar el proceso de secado por aspersión a nivel mesoscópico, se realizó un balance general de masa y energía en el secador. Este enfoque permitió calcular las entalpías de entrada del aire caliente, el agua y los sólidos (matriz encapsulante), así como los caudales de energía asociados a cada componente. A partir de la ecuación general de energía, se planteó un sistema de ecuaciones que se resolvió por un método iterativo para determinar la temperatura de salida y el contenido de humedad del producto propuesto por Langrish et al.[247] (2009).

Las entalpías de entrada del aire, el agua y los sólidos se calculan a partir de las siguientes ecuaciones (1), (2) y (3), respectivamente:

$$\boldsymbol{H_a = Cp_a(T_{aire} - T_{ref}) + \Upsilon[\lambda + Cp_v(T_a - T_{ref})} \quad (1)$$

$$\boldsymbol{H_l = Cp_l(T_l - T_{ref})} \quad (2)$$

$$\boldsymbol{H_s = Cp_s(T_s - T_{ref})} \quad (3)$$

Donde $H_a$ es la entalpía del aire de secado, $H_l$ la entalpía del agua líquida y $H_s$ es la entalpía de los sólidos. Los valores calculados para estas entalpías fueron de 177.7, 105.0 y 46.87 kJ/kg, respectivamente. Los valores de las demás variables utilizadas en el cálculo de las entalpías se muestran en la Tabla 8.

*Tabla 8.* Variables para entalpías de entrada del secador

| Variable | Valor |
|---|---|
| Capacidad calorífica específica del aire ($Cp_a$) | 1 kJ/kgK |
| Temperatura del aire de secado ($T_a$) | 150 ºC |
| Temperatura de referencia ($T_{ref}$) | 0 ºC |
| Humedad del aire seco ($\Upsilon$) | 0.01 kg agua/kg de aire |
| Calor latente de vaporización ($\lambda$) | 2500 kJ/kg |
| Capacidad calorífica específica del vapor de agua ($Cp_v$) | 1.8 kJ/kgK |
| Capacidad calorífica específica agua líquida ($Cp_l$) | 4.2 kJ/kgK |
| Temperatura del agua ($T_l$) | 25 ºC |
| Capacidad calorífica específica sólidos ($Cp_s$) | 1.875 kJ/kgK |
| Temperatura de los sólidos ($T_s$) | 25 ºC |

Los flujos de energía se calcularon multiplicando el caudal masico de cada componente por su respectiva entalpía. Los caudales másicos de los componentes a la entrada del secador se muestran en la Tabla 9:

*Tabla 9.* Caudales másicos a la entrada del secador

| Caudal | Kg/s |
|---|---|
| Aire ambiente con humedad | 0.0328 |
| Solución de alimentación | $6.62\times10^{-4}$ |
| Aire seco (G) | $3.25\times10^{-2}$ |
| Agua | $6.48\times10^{-4}$ |
| Sólidos (F) | $1.32\times10^{-5}$ |

El flujo total de energía en la entrada del secador se obtuvo sumando los caudales energéticos del aire, el agua y el quitosano (sólidos), que se estimaron en 5.78, $6.81 \times 10^{-2}$ y $6.20 \times 10^{-4}$ kW, respectivamente. Por lo tanto, la energía total de entrada al secador es del orden de 5.85 kW.

El balance general de energía en el secador se puede obtener con el caudal de sólidos secos ($F$) y el caudal de gas seco ($G$), que se puede expresar mediante la ecuación 4, donde $X_i$ representa el contenido de humedad de los sólidos a la entrada (0.98 kg de agua / kg de sólidos secos) y $Y_i$ representa la humedad del aire a la entrada (0.01 kg de agua/ kg de aire seco):

$$\boldsymbol{G = (\gamma_0 - \gamma_i) = F(X_i - X_0)} \quad (4)$$

Las entalpías del aire y de los sólidos a la salida se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones (5) y (6):

$$\boldsymbol{H_{G0} = Cp_a(T_{G0} - T_{ref}) + Y_0[\lambda + Cp_v(T_{G0} - T_{ref})}} \quad (5)$$

$$\boldsymbol{H_{S0} = Cp_s(T_{S0} - T_{ref}) + [X_0 Cp_l(T_{S0} - T_{ref})]} \quad (6)$$

Asumiendo que la temperatura de los sólidos y el aire a la salida son iguales ($T_{G0} = T_{S0} = T_0$), la sustitución de las ecuaciones (5) y (6) en el balance general de energía resulta en:

$$\boldsymbol{5.85 = 0.02[1.5T_0 + X_0 4.2T_0] + 0.032[T_0 + Y_0(2500 + 1.8T_0)]} \quad (7)$$

En la ecuación (7), las incógnitas son la humedad del aire a la salida ($Y_0$), la humedad de los sólidos a la salida ($X_0$) y la temperatura de salida ($T_0$). Se establecen ecuaciones (8), (9) y (10) para la

presión de vapor real (ψ), la presión de vapor ($P_v$), la presión de vapor saturada ($P_{vsat}$) y el contenido de humedad en el equilibrio ($X_0$), lo que permitió calcular las variables a la salida:[247]

$$\boldsymbol{\psi = P_v / P_{vsat}} \quad (8)$$

$$\boldsymbol{P_v = \frac{\left(\frac{Y_0}{0.622}\right) P_{atm}}{1+\frac{Y_0}{0.622}}} \quad (9)$$

$$\boldsymbol{X_0 = X_{eq} = 0.1499 \exp\left[-0.002306(T_0 + 273.15) Ln\left(1/\psi\right)\right]} \quad (10)$$

### 5.2.3 Modelado del flujo de aire y transferencia de calor a la microescala

Para simular el comportamiento del aire dentro del secador, se consideró la fase fluida (aire) como un fluido newtoniano, lo que implica que su viscosidad se mantiene constante bajo diferentes condiciones de tensión. Este enfoque permite aplicar las ecuaciones de continuidad y Navier-Stokes, que describen el movimiento de los fluidos. Las simulaciones CFD se realizaron utilizando el software COMSOL Multiphysics 5.6, que permite resolver las ecuaciones de Navier-Stokes y las ecuaciones de transporte de masa y energía mediante el método de elementos finitos. COMSOL Multiphysics es un software de modelado y simulación ampliamente utilizado para resolver problemas de CFD aplicados a operaciones unitarias. Su versatilidad y facilidad de integración con otros fenómenos físicos, es decir, COMSOL permite el acoplamiento de múltiples fenómenos físicos en un sólo modelo, haciéndolo una de las herramientas más poderosas para el análisis y optimización de procesos complejos como el secado por aspersión.[250]

Para la resolución de las ecuaciones del modelo se realizó en siguiente procedimiento descrito de forma general: *i*) uso de elementos finitos para discretizar las ecuaciones y se utiliza la formulación estabilizada de Galerkin para evitar las oscilaciones numéricas para flujos turbulentos; *ii*) uso de modelos turbulentos, en este caso el modelo de dos ecuaciones adicionales de transporte *k*-*ε*; *iii*)

resolución del domino temporal por el método de Euler Implícito y *iv*) uso del *solver* numérico GMRES (Generalized Minimal Residual Method) para problemas altamente no lineales.

Las ecuaciones generales para la fase fluida son las siguientes: la ecuación de continuidad (11), que expresa la conservación de la masa, se define como:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \cdot (\rho u) = 0 \qquad (11)$$

donde *r* representa la densidad del fluido, *u* es el vector de velocidad y *t* es el tiempo. Esta ecuación establece que la tasa de cambio de la densidad en un punto dado es igual a la divergencia del flujo de masa, lo que asegura que la masa se conserve en el sistema.

La ecuación de conservación de momentum (12), también conocida como ecuación de Navier-Stokes, describe el movimiento del fluido en función de las fuerzas que actúan sobre él:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + K] + F + \rho g \qquad (12)$$

donde *p* es la presión, *I* es la matriz identidad, *K* es el tensor de esfuerzos viscosos, *F* representa las fuerzas externas y *g* es la aceleración debida a la gravedad. El término de la izquierda representa la aceleración del fluido, mientras que los términos de la derecha representan las fuerzas de presión, viscosidad, fuerzas externas y gravedad que actúan sobre el fluido.

El tensor de esfuerzos viscosos *K* se define como:

$$K = (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_T)(\nabla \cdot u)I - \frac{2}{3}\rho k \qquad (13)$$

donde *m* es la viscosidad dinámica del fluido, $m_T$ es la viscosidad turbulenta, *k* es la energía cinética turbulenta y el superíndice *T* indica la transpuesta de la matriz. La viscosidad turbulenta $m_T$ se introduce para modelar los efectos de la turbulencia en el flujo.

En este estudio, la viscosidad turbulenta ($m_T$) se modeló utilizando el modelo k-ε, que es un modelo de turbulencia ampliamente utilizado en la simulación de flujos turbulentos. Este modelo relaciona la viscosidad turbulenta con la energía cinética turbulenta *k* y la tasa de disipación de energía turbulenta *e* mediante la siguiente ecuación (14):

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{14}$$

Donde $C_m$ es una constante empírica. El modelo *k-ε* introduce dos ecuaciones de transporte adicionales para la energía cinética turbulenta (*k*) y la tasa de disipación de energía turbulenta (*e*). La ecuación de transporte para *k* es (15):

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left( \left( \mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right) + P_k - \rho \varepsilon \tag{15}$$

Donde $P_k$ es el término de producción de energía cinética turbulenta, que se define como (16):

$$P_k = \mu_T \left( \nabla u : (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot u)^2 \right) - \frac{2}{3} \rho k \nabla \cdot u \tag{16}$$

La ecuación de transporte para ε es definida por (17):

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left( \left( \mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \right) \tag{17}$$

Estas ecuaciones describen la producción, el transporte y la disipación de la energía cinética turbulenta, lo que permite modelar los efectos de la turbulencia en el flujo de aire dentro del secador.

*Transferencia de Calor en la Fase Fluida*

La transferencia de calor en la fase fluida se describe mediante la ecuación (18):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q + Q_p + Q_{vd} \tag{18}$$

donde $C_p$ es la capacidad calorífica a presión constante, $T$ es la temperatura, $q$ es el flujo de calor, $Q$ es la fuente de calor, $Q_p$ es el calor transferido a las partículas y $Q_{vd}$ es la disipación viscosa. El término de la izquierda representa la acumulación y el transporte de calor, mientras que los términos de la derecha representan las fuentes y los sumideros de calor en el sistema.

El flujo de calor $q$ se define mediante la ley de Fourier (19):

$$q = -k\nabla T \tag{19}$$

donde $k$ es la conductividad térmica.

En la entrada del secador, el aire caliente se introduce a una temperatura específica. La ecuación que describe la transferencia de calor en la entrada del secador es (20):

$$-n \cdot q = \rho \Delta H u \cdot n \tag{20}$$

donde $n$ es el vector normal a la superficie de entrada y D$H$ es el cambio de entalpía (21), que se define como:

$$\Delta H = \int_{T_{ustr}}^{T} Cp dT + \int_{P_{ustr}}^{P_A} \frac{1}{\rho}\left(1 - \alpha_\rho T\right) dP \tag{21}$$

donde $T_{ustr}$ y $P_{ustr}$ son la temperatura y la presión aguas arriba, $P_A$ es la presión atmosférica y $a_r$ es el coeficiente de expansión térmica.

Para un flujo no isotérmico, la disipación viscosa $Q_{vd}$ se define como (22):

$$Q_{vd} = \tau : \nabla u + Q_{turb} \tag{22}$$

donde $t$ es el tensor de esfuerzos viscosos y $Q_{turb}$ es la disipación turbulenta.

En las paredes del secador, la transferencia de calor se describe mediante la siguiente ecuación:

$$-n \cdot q = \rho C_p u_\tau \frac{T_w - T}{T^+} \quad (23)$$

donde $u_t$ es la velocidad de fricción, $T_w$ es la temperatura de la pared y $T^+$ es una variable adimensional que representa la distancia a la pared.

*Rastreo de trayectoria de partículas*

Para simular el movimiento de las partículas dentro del secador, se utilizaron las ecuaciones (24)-(26):

$$m_p \frac{dv}{dt} = Ft \quad (24)$$

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = Q_t \quad (25)$$

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{2R}{\pi \rho_p d_p^2} \quad (26)$$

donde $m_p$ es la masa de la partícula, $v$ es la velocidad de la partícula, $F_t$ es la fuerza total que actúa sobre la partícula, $T_p$ es la temperatura de la partícula, $Q_t$ es la tasa de transferencia de calor a la partícula, $d_p$ es el diámetro de la partícula, $R$ es la tasa de evaporación y $r_p$ es la densidad de la partícula. Estas ecuaciones describen el movimiento, el calentamiento y la evaporación de las partículas dentro del secador.

### 5.2.4 Parámetros del proceso de secado por aspersión

Los parámetros utilizados en la simulación del proceso de secado por aspersión se muestran en la Tabla 10.

*Tabla 10.* Parámetros del proceso de secado por aspersión

| **Parámetro** | **Valor** |
|---|---|
| Velocidad de entrada del aire caliente | 24.81 m/s |
| Velocidad del aire en la salida | 29.72 m/s |
| Velocidad de entrada de la boquilla | 38.48 m/s |
| Escala e intensidad de longitud turbulenta | $I_T = 0.1$ (High)<br>$L_T = C_\mu \frac{k^{3/2}}{\varepsilon}$ = 0.09*0.073 |
| Tasa de flujo másico de partículas | 0.00083 kg/s |
| Densidad de partícula | 997.1 kg/m$^3$ |
| Diámetro inicial de partícula | 70 µm |
| Temperatura inicial de partícula | 18 °C |
| Tipo de partícula | Partículas líquidas |
| Tensión superficial de partícula | 0.0729 N/m |
| $C_p$ de partícula | 4186 J/kgK |
| Número de carga de partículas | 1000 |
| Calor latente de la partícula | 42000 J/kg |
| $T_{referencia}$ | 25 °C |
| $T_{aire\ de\ secado}$ | 160 °C |
| Coeficiente de transferencia de calor ($h$) | 500 W/m$^2$K |
| $T_{exterior}$ | 20 °C |
| $C_\mu$ | 0.09 |
| $C_{\varepsilon 1}$ | 1.44 |
| $C_{\varepsilon 2}$ | 1.92 |
| $\sigma_k$ | 1.0 |
| $\sigma_\varepsilon$ | 1.3 |

### 5.2.5 Geometría del secador y mallado

La Figura 24 muestra la geometría del secador con dos vistas principales que permiten observar su estructura. En la vista izquierda, se presenta una proyección superior del secador, donde se observa la entrada central del fluido y la entrada de la solución de alimentación. En la vista derecha, se aprecia un corte longitudinal del secador, donde se aprecia la sección cilíndrica y cónica. Las dimensiones del secador han sido descritas previamente y no se incluyen en esta figura (Figura 24). No obstante, la representación gráfica proporciona una visión clara de la configuración geométrica y la distribución de las zonas del secador.

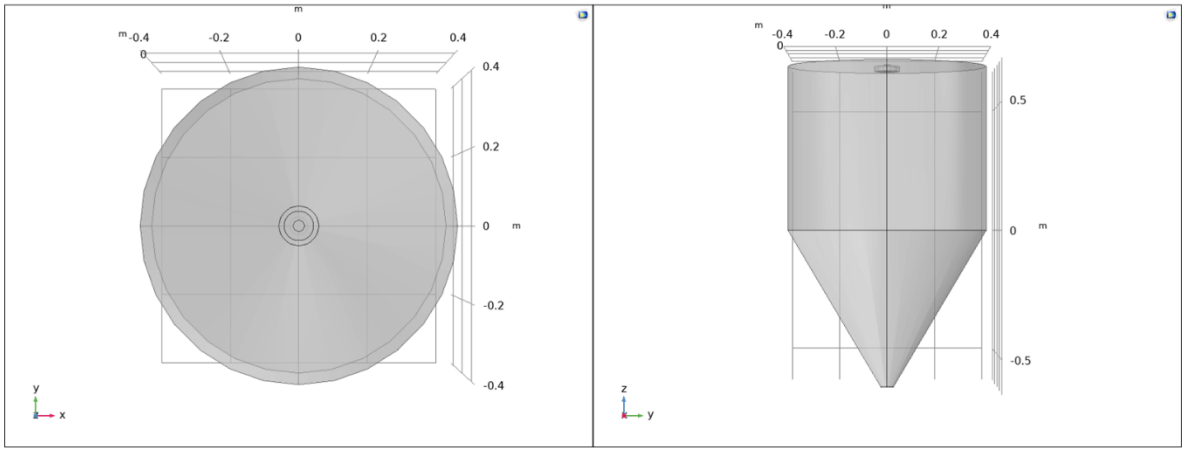


*Figura 24*. Geometría del secador por aspersión

Para generar la malla en la geometría del sistema, se seleccionó un tamaño de elemento "finer", lo que resultó en un total de 2387503 elementos (ver Figura 25). El número de formas de los elementos de la malla, el volumen de la malla, así como el valor de calidad de los elementos se pueden observar en la Tabla 11.

*Tabla 11.* Número de elementos del mallado del secador por aspersión

| Elemento | Número |
|---|---|
| Vértices de malla | 547184 |
| Tetraedros | 1996971 |
| Pirámides | 1658 |
| Triángulos | 89090 |
| Cuádruples | 1700 |
| Elementos de borde | 1686 |
| Elementos de vórtice | 40 |
| Número de elementos | 2387503 |
| Calidad mínima del elemento | 0.09409 |
| Calidad media de los elementos. | 0.7028 |
| Relación de volumen de elementos | $2.599\times10^{-6}$ |
| Volumen de la malla | 0.44447 $m^3$ |

La calidad de los elementos de la malla se muestra en la Figura 26. En problemas con curvaturas complejas, la calidad del elemento tiende a disminuir, lo que dificulta el cálculo de las variables turbulentas.[249] Como se parecía, la calidad del elemento es menor en la curvatura de entrada al secador, donde se presenta el color rojo.

Condiciones del proceso de secado por aspersión experimental: se alimentó un volumen de 2 L de una solución de quitosano al 1 % p/v con urea., con una tasa de alimentación de 40 mL/min a temperatura ambiente. La temperatura del aire de secado fue de 160 ± 2 °C con un 100 % de flujo de aire. Se utilizó una boquilla de atomización con una presión de atomización de 1 bar. La temperatura de salida fue de 70 ± 2 ° C.

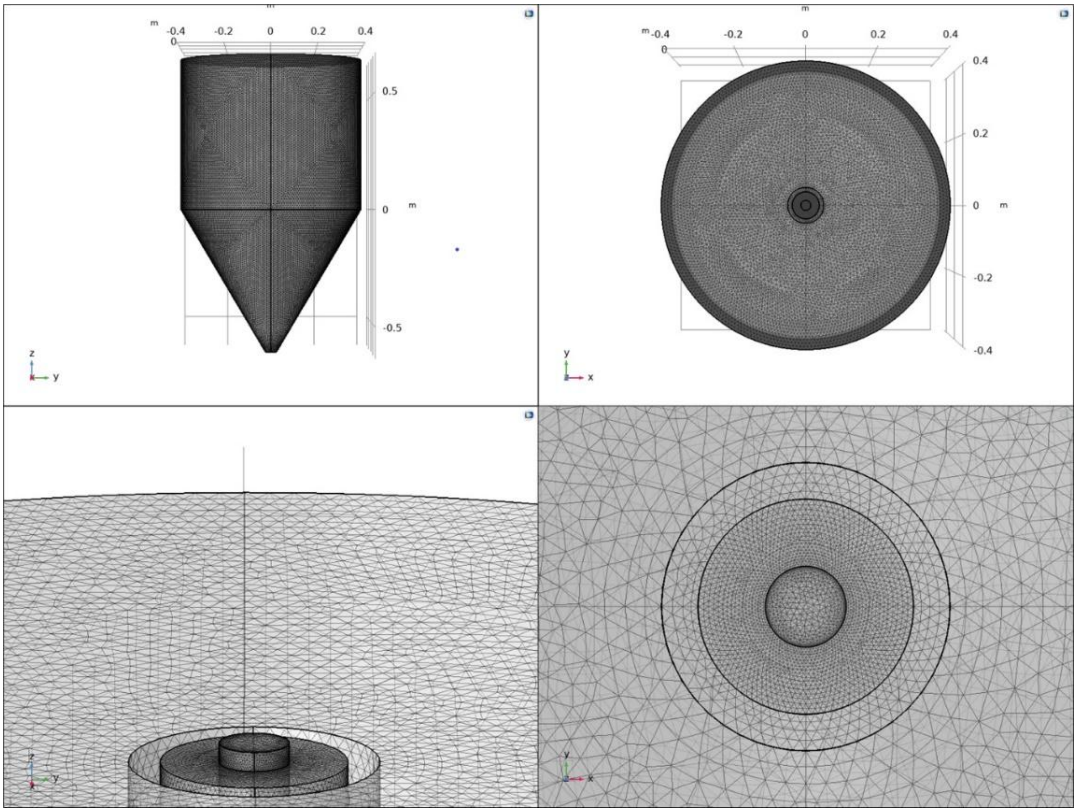

*Figura 25*. Mallado de la geometría del secador por aspersión

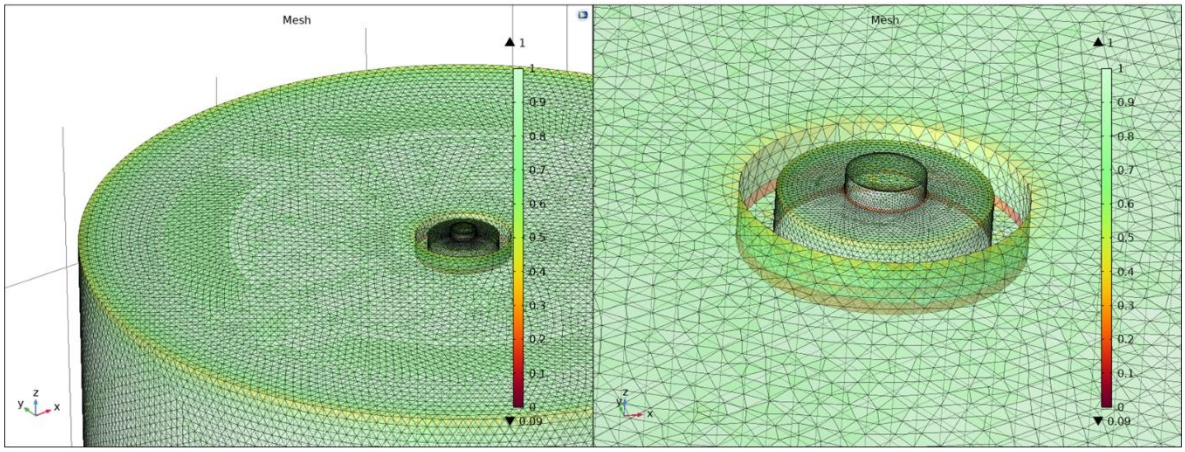


*Figura 26.* Calidad del elemento de la malla

## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Contenido de humedad y temperatura de salida del producto

Los resultados obtenidos a partir del balance de masa y energía a las mesoescala predijeron una temperatura de salida de 70.77 °C, la cual se comparó con la temperatura de salida experimental de 73 °C ± 1 °C, obtenida mediante mediciones directas en el secador piloto. Esta comparación reveló un error aproximado del 3 %, lo que indica concordancia entre el modelo teórico y los resultados experimentales en términos de temperatura. Sin embargo, al analizar el contenido de humedad, se observaron mayores diferencias. El contenido de humedad calculado fue de 0.05 kg agua/kg de sólidos secos, cuando el valor experimental fue de 0.023 ± 0.01, este valor se determinó mediante una termobalanza por triplicado. Esta diferencia sugiere que el modelo del balance general, aunque útil para una primera aproximación, no captura completamente la complejidad de los fenómenos de transferencia de masa que ocurren durante el secado.

Si bien los balances generales proporcionan una primera aproximación al gasto energético y al contenido de humedad del proceso de secado, resulta evidente que para obtener predicciones más precisas es necesario recurrir a modelos matemáticos más complejos basados en la dinámica de fluidos computacional. Estos modelos, al incorporar un mayor número de variables y relaciones, que permiten una mejor representación de la realidad física del proceso de secado.[245] Por ejemplo, los modelos CFD permiten simular el proceso de secado en condiciones no ideales (flujos turbulentos, gradientes de temperatura significativos) lo que mejora la precisión de las predicciones. Estas discrepancias en el contenido de humedad resaltan la necesidad de usar CFD a la microescala para optimizar procesos de secado por aspersión y mejorar la calidad del producto final. Longest et al.[251] (2021) utilizaron CFD para comprender la dinámica del transporte y la cinética de secado en sistemas complejos donde variaron la temperatura de entrada, tamaño del

orificio, tipo de solvente y concentración total de sólidos, en sus resultados destacaron un entorno de secado caótico donde las tasas de secado de gotas promediadas en el tiempo tenían una alta variabilidad con coeficientes de variación en el rango de 60-70%, con base al secador por aspersión. En otro estudio se enfatizó la importancia de modelar la turbulencia y la transferencia de calor con CFD para mejorar las predicciones del proceso, debido a que el uso de CFD presenta mayor precisión que un balance de masa general del proceso, ya que se puede evaluar la interacción entre partículas y el flujo de aire caliente.[252]

### 5.3.2 Velocidades del aire de secado y aire de boquilla de atomización

Las velocidades de entrada de y salida del aire en el secador, además de la velocidad del aire en la boquilla de aspersión se reportan en la Figura 27. Las mediciones de las velocidades se realizaron con un anemómetro de disco durante un minuto, y se obtuvo el promedio de los valores de velocidad registrados durante ese periodo de tiempo. Como se describe en la Figura 27, la velocidad promedio de entrada del aire de secado fue de 24.81 m/s, mientras que la velocidad de salida fue de 29.72 m/s. La velocidad del aire en la boquilla de aspersión, que es un parámetro crítico para la atomización de la solución de alimentación fue de 38.48 m/s.

La precisión de la medición de estas velocidades puede mejorarse si se utiliza un anemómetro de hilo caliente, ya que este tipo de instrumento permite calcular la velocidad instantánea del flujo a partir de mediciones de voltaje eléctrico.[247] A diferencia del anemómetro de hélice utilizado en este trabajo, el anemómetro de hilo caliente tiene una respuesta más rápida y una mayor sensibilidad a las fluctuaciones del flujo, lo que permite obtener mediciones más precisas de la velocidad del aire. Sin embargo, el anemómetro de hélice es un instrumento más robusto y fácil de usar, lo que lo hace adecuado para mediciones en entornos industriales. La elección del

instrumento de medición depende de las necesidades específicas de la aplicación y del nivel de precisión requerido.

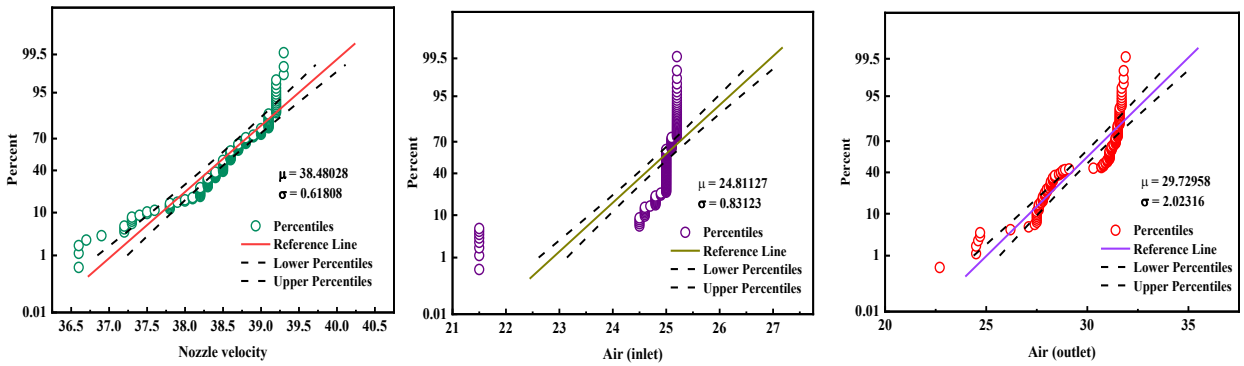


*Figura 27.* Velocidades de entrada y salida del aire de secado y velocidad del aire de la boquilla

### 5.3.3 Flujo turbulento en el secador con un modelo k-ε

En una primera aproximación de la simulación CFD a la microescala, se utilizaron las velocidades de entrada medidas experimentalmente como condiciones de contorno para un modelo de flujo turbulento k-ε en estado estacionario. Este modelo permitió obtener los perfiles del aire de secado, incluyendo el patrón de velocidad, el perfil de presión y la resolución en la pared para unidades viscosas, así como la magnitud de la velocidad (Figuras 28, 29 y 30). El análisis del flujo de aire dentro de la cámara del secador reveló un perfil de flujo representado por la formación de remolinos descendentes en la parte central de la cámara. Seguidos de ascensos en las paredes. Este comportamiento es típico de un flujo turbulento, donde el mezclado y recirculación del aire influyen en la eficiencia del secado (Figura 28).[253]

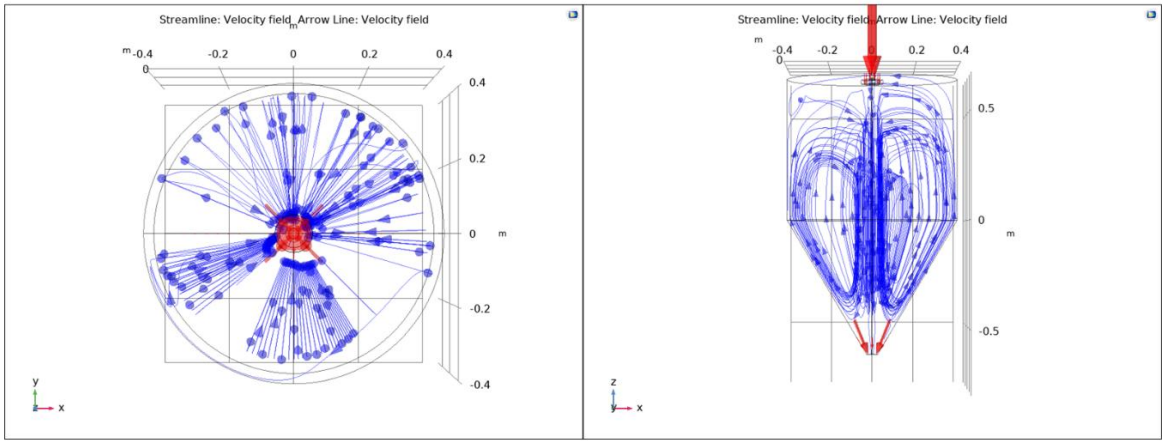


*Figura 28*. Perfiles de velocidad del aire de secado para los planos xy y yz

Los patrones de flujo observados en este tipo de secadores de forma corta son más complejos con un rango amplio de tiempos de residencia del aire. Este patrón está relacionado con los aspectos entre la altura y diámetro del equipo.[254] La formación de remolinos y la variabilidad en los tiempos de residencia pueden influir significativamente en la eficiencia del proceso de secado y en la calidad del producto final. Por ejemplo, Hernández et al.[255] (2021) encontraron que la distribución de tiempos de residencia de las partículas está significativamente influenciada por la interacción de los sólidos con las paredes del secador y por los vórtices generados por el flujo turbulento. En el estudio de Zhou et al.[256] (2022) se destaca la importancia de controlar la formación de remolinos en el secador por aspersión y la distribución de los tiempos de residencia para optimizar la eficiencia del proceso de secado y la calidad del producto final.

Dado el carácter turbulento del flujo y la complejidad geométrica de este equipo, se seleccionó el modelo de turbulencia k-ε para la simulación numérica. Este modelo, ampliamente utilizado en la industria, ha demostrado ser adecuado para predecir con mejor precisión las características de flujos turbulentos en secadores por aspersión con geometrías similares,[257] ofreciendo una buena relación entre la precisión de los resultados y el costo computacional.[258] Sin embargo, es

importante tener en cuenta que el modelo k-ε es un modelo de turbulencia de dos ecuaciones de transporte que se basa en el concepto de viscosidad turbulenta ($\mu_\tau$), lo que puede limitar su capacidad para capturar fenómenos turbulentos más complejos, como la anisotropía de la turbulencia y la presencia de remolinos a gran escala. La producción de turbulencia es un fenómeno altamente anisotrópico, por lo que, simplificar la anisotropía daría como resultado estructuras de turbulencia que no están completamente conectadas con el movimiento del flujo base subyacente, por lo que es necesario agregar el término de distribución de turbulencia que considera la turbulencia anisotrópica, es decir, el vector de producción está dado por la viscosidad turbulenta y la deformación del flujo.[258,259] La Figura 29 se representa la distribución del contorno de presión (Pa) en el secador por aspersión, donde se observa una leve variación de presión en torno a la presión atmosférica. Se puede observar una distribución concéntrica de la presión, con el valor más alto en la entrada del aire caliente y la boquilla de atomización del secador y los contornos de presión decrecen radialmente desde el centro hacia la periferia, lo que indica que la presión es mayor en la zona de entrada y se reduce hacia las paredes del secador. Esta distribución es característica de un flujo dirigido hacia el centro del secador, antes de expandirse dentro del secador.[260]

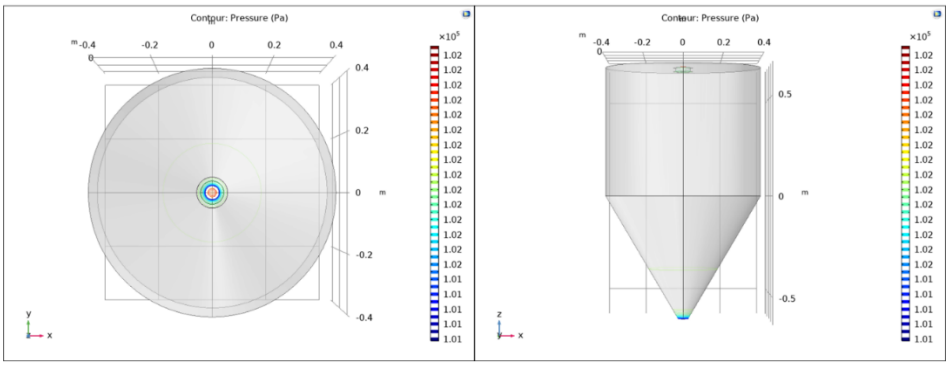


*Figura 29.* Contorno de presión en el secador por aspersión en los planos xy y xz

Para la magnitud de la velocidad, se observa un flujo radial con variaciones de velocidad, indicando la formación de estructuras turbulentas en la parte central del secador (Figura 30). Las zonas de mayor velocidad (amarillo-rojo) están cercanas al punto de entrada de aire, lo que sugiere una fuerte interacción del flujo con la atomización del líquido. Además, la distribución irregular del flujo indica la formación de posibles vórtices. En la parte superior del secador, la velocidad del aire es relativamente uniforme y baja en comparación con otras regiones. Contrario a la sección cónica donde se observan regiones de velocidad media y alta, especialmente en el centro, lo que indica que el aire es acelerado a medida que desciende. La presencia de zonas de velocidad más baja en las paredes sugiere que el flujo principal se concentra en el eje del secador, mientras que la periferia experimenta un descenso en la velocidad.[261]

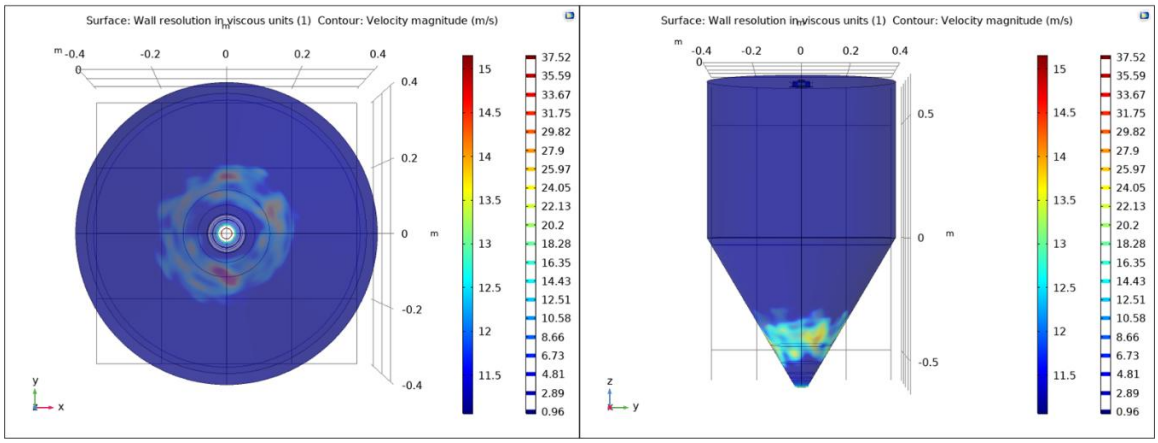


*Figura 30.* Contorno de velocidad y unidades viscosas en el secador por aspersión en los plano xy y yz

### 5.3.4 Acoplamiento de transferencia de calor en el modelo k-ε

La transferencia de calor se acopló al sistema mediante un flujo no isotérmico en régimen convectivo. Al acoplar la transferencia de calor al modelo de flujo turbulento, se pudo simular la distribución de la temperatura dentro del secador. Se puede apreciar el perfil de velocidad del aire de secado, que muestra la magnitud del flujo de aire en diferentes puntos de la cámara. El perfil

de temperatura, se aprecia la temperatura mayor en la entrada de flujo de aire caliente en color amarillo (460 K). En la entrada del fluido en el centro de observa la menor temperatura en color magenta, y en los contornos del secador se aprecia la menor temperatura en color rosa (435 K). Esta disminución de la temperatura es atribuible a la transferencia de calor del aire caliente a las paredes del secador y a las partículas, lo que provoca la evaporación del agua y el enfriamiento del aire.

La simulación de la transferencia de calor en este tipo de equipos es fundamental para comprender el proceso de secado, ya que la temperatura del aire y de las partículas influye directamente en la tasa de evaporación y en la calidad del producto final.[262] Al conocer la distribución de la temperatura dentro del secador, es posible optimizar las condiciones de operación para maximizar la eficiencia del proceso y minimizar el consumo de energía. Se ha reportado que en secadores de alta eficiencia la entrada de calor al secador aumenta linealmente en función de la tasa de evaporación, logrando alcanzar valores bajos de consumo específico de energía.[263] Julklang et al.[264] (2015) realizaron un modelado numérico sobre el comportamiento del secado de partículas en un secador por aspersión combinado con la optimización de la eficiencia energética. Encontraron que, al ajustar el caudal y la temperatura del aire de secado con el caudal y la concentración de la solución de alimentación, se podía mejorar significativamente el rendimiento energético del secador por aspersión a escala industrial con recuperación de calor del aire de escape para la producción de partículas de alto valor.

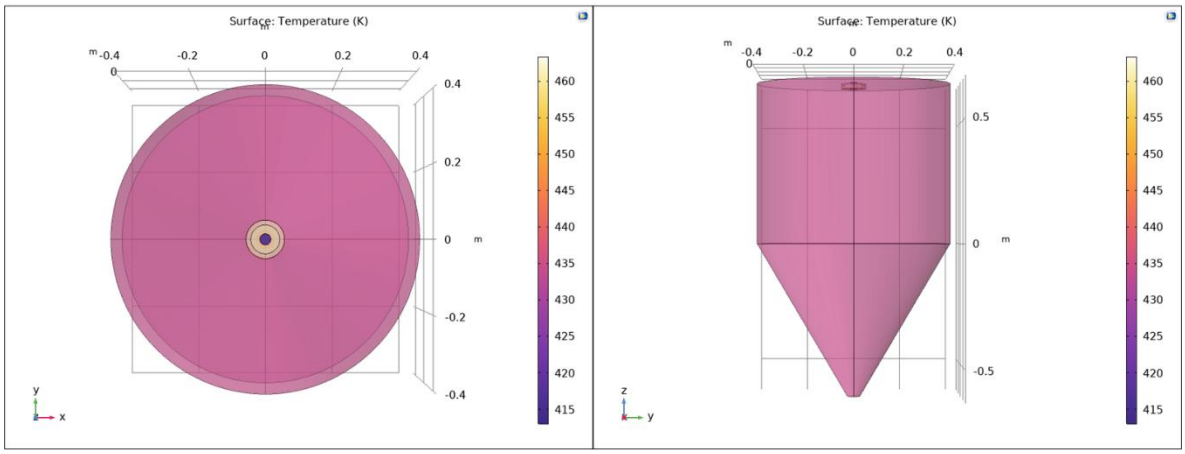


*Figura 31*. Perfil superficial de temperatura en el secador por aspersión

### 5.3.5 Acoplamiento de transferencia de masa, calor y momentum partículas y aire de secado

La transferencia de masa y calor entre el aire de secado y las partículas húmedas fueron acoplados con el módulo de rastreo de partículas de COMSOL Multiphysics. Las trayectorias de las partículas se pueden apreciar en la Figura 32, que muestra la dirección y velocidad de las partículas en diferentes puntos de la cámara.

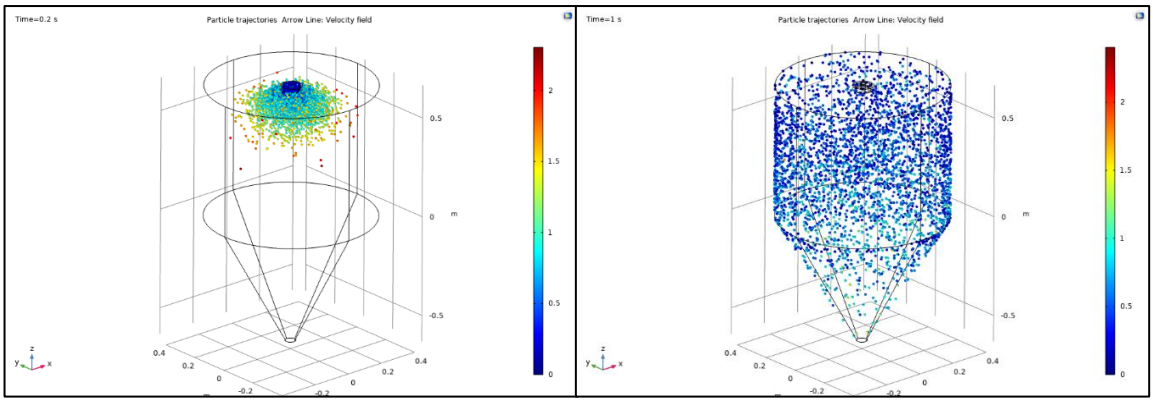


*Figura 32.* Trayectoria de partículas en el secador por aspersión

Inicialmente, la velocidad de las partículas aumenta rápidamente debido al impulso de estas por el flujo de aire en el secador por aspersión generando un arrastre aerodinámico que acelera la partícula. Posteriormente, las partículas alcanzan un valor máximo de aproximadamente 0.75 m/s. En este punto, la fuerza de arrastre

ejercida por el aire sobre la partícula es mayor que la resistencia interna de la partícula. Por último, la velocidad disminuye gradualmente hasta estabilizarse alrededor de 0.4 m/s. Lo anterior, sugiere que las partículas experimentan mayor resistencia del fluido (disminución del empuje del aire) y el aumento de densidad debido a la evaporación del agua, es decir la formación de partículas sólidas que finalmente salen del secador y son atrapadas en el ciclón (Ver Figura 33). La simulación del rastreo de partículas es esencial para comprender el proceso de secado, ya que la trayectoria y la velocidad de las partículas influyen directamente en el tiempo de residencia, la tasa de evaporación y la calidad del producto final. Al conocer la trayectoria de las partículas, es posible mejorar el diseño del secador y las condiciones de operación para maximizar la eficiencia del proceso y minimizar la aglomeración de las partículas a la salida (partículas con contenido de humedad mínimo).

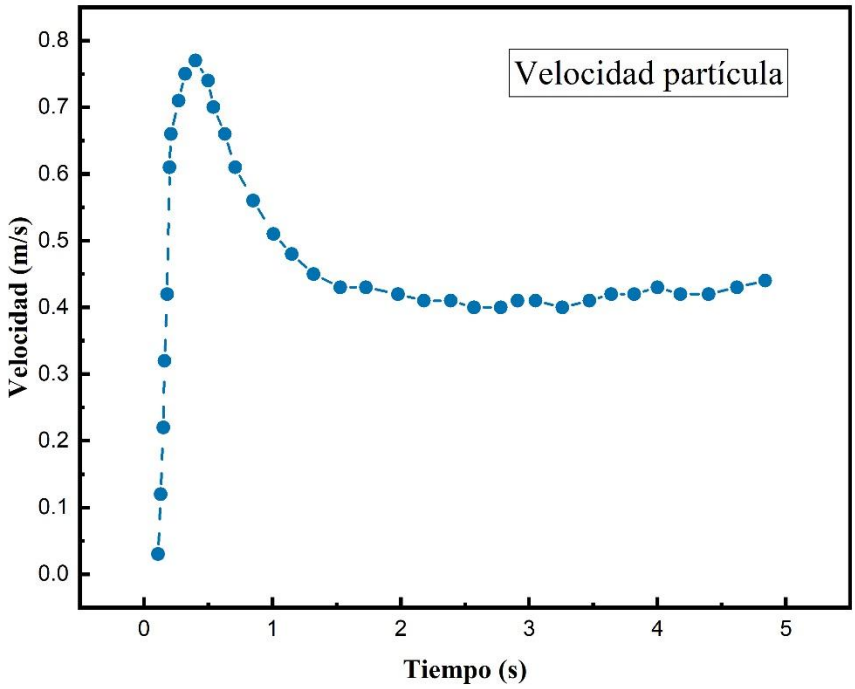


*Figura 33*. Magnitud de la velocidad promedio de las partículas en el secador por aspersión

Los hallazgos principales indican que los balances generales de masa y energía en los secadores por aspersión son útiles para una primera aproximación, pero no logran predecir con exactitud la complejidad de los fenómenos de transferencia de masa en el secador. La discrepancia en el contenido de humedad resalta la

necesidad de utilizar modelos CFD, que permiten simular procesos en condiciones no ideales con flujos turbulentos y gradientes de temperatura, además de evaluar de una manera más precisa interacciones entre partículas y flujo de aire caliente, mejorando las predicciones en comparación con balances generales.

La velocidad del aire en la boquilla de aspersión y la distribución de temperatura dentro del secador son parámetros críticos importantes para mejorar la homogeneidad de partículas y reducir la variabilidad del producto debido al fenómeno de evaporación, además de mejorar la eficiencia energética y la calidad del producto.

El flujo turbulento influye en la distribución del aire caliente y la trayectoria de las partículas dentro del secador. Modelar la turbulencia y los tiempos de residencia permite mejorar la eficiencia del secado, asegurando que las partículas permanezcan el tiempo adecuado en el secador. El uso de CFD con el modelo de flujo turbulento k-ε mejora la predicción del proceso en secadores de aspersión con una buna relación de predicción/costo computacional.

## 5.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de los balances generales a la mesoescala y los experimentos de secado muestran concordancia aceptable en términos de temperatura, con una diferencia de aproximadamente 3% entre la temperatura de salida calculada (70.77 °C) y la temperatura experimental (73 ± 1 °C). Este resultado sugiere que el balance general de energía predice una estimación razonable a la temperatura de salida del secado.

Sin embargo, se observó una mayor discrepancia en el contenido de humedad, con un valor calculado de 0.05 kg agua/kg de sólidos secos y un valor experimental de 0.023 ± 0.01 kg agua/kg de sólidos secos. Esta diferencia puede atribuirse a factores que no se consideran en el cálculo del balance general, como la distribución del tamaño de partícula, la humedad residual en la superficie de las partículas y las interacciones

entre las partículas y el flujo de aire. Además, de no tener en cuenta los fenómenos de transporte de masa que ocurren a escala microscópica.

La simulación numérica con el modelo k-ε, acoplado con el módulo incluido de rastreo de partículas, proporciona una primera aproximación útil para predecir la interacción entre el aire de secado y las partículas. Las trayectorias de las partículas, representadas en la Figura 33, muestran una clara influencia del flujo de aire en la cámara de secado, con zonas de alta concentración de partículas cerca de las paredes. La magnitud de la velocidad promedio de las partículas, calculada como el promedio de las velocidades de todas las partículas en cada instante de tiempo, alcanzó un máximo de 0.77 m/s a los 0.5 segundos de iniciada la simulación.

El conocimiento de los perfiles de flujo de aire, temperatura y las velocidades de partículas pueden proporcionar información importante para después predecir los efectos de secado sobre las partículas en el secador de aspersión. En futuros trabajos, se recomienda abordar el modelo multifásico desde una perspectiva *Euler-Lagrange*, que permita una descripción más detallada de la interacción entre la fase continua (gas de secado) y la fase dispersa (partículas). Este enfoque puede mejorar la precisión de las predicciones y proporcionar una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren durante el proceso de secado. Además, es fundamental considerar el uso de otros modelos de turbulencia, como el Reynolds Stress Model (RSM) o la Large Eddy Simulation (LES), para evaluar y comparar su capacidad predictiva en las condiciones del proceso de secado por aspersión, y hacer comparaciones entre los modelos. Finalmente, es crucial implementar modelos que incorporen el comportamiento de fluidos no newtonianos, dado que la presencia de biopolímeros modifica las propiedades reológicas de la solución de alimentación al secador, volviéndola de carácter no newtoniano.

# 6 Perspectivas y Trabajo a Futuro

La agricultura del siglo XXI enfrenta importantes desafíos: erradicar el hambre, adoptar prácticas sostenibles y mitigar los impactos ambientales del cambio climático (eventos meteorológicos extremos, fluctuaciones de temperatura, sequías o inundaciones). La economía circular ofrece una posible solución, priorizando o la reutilización y el reciclaje de los residuos agrícolas generados. Y el desarrollo y aplicación de biopolímeros derivados de residuos orgánicos para encapsular nutrientes en la producción de FLCs es un campo disciplinario prometedor. Sin embargo, para alcanzar prácticas sostenibles en el sector agrícola y aumentar la producción de alimentos, se requiere invertir en investigación y desarrollo de estos biopolímeros.

La agrotecnológica moderna avanza gracias al desarrollo en tecnología de la información, la robótica, la genética, los probióticos vegetales y los sistemas de liberación controlada. En el caso de los FLCs, la tendencia se centra en fertilizantes químicos de baja solubilidad (urea), biofertilizantes (encapsulación de MPCVs) e hidrogeles.

En este trabajo, se lograron avances en la síntesis y caracterización de materiales para la síntesis de FLCs. Para los que se da una breve descripción de los estudios a futuro que se recomiendan en cada caso:

La síntesis de hidrogeles de celulosa a partir de residuos orgánicos, determinando sus propiedades fisicoquímicas (capacidad de hinchamiento, contenido de nutrientes y biodegradabilidad). Estos hidrogeles son una alternativa sostenible, pero su aplicación como FLCs en el campo agrícola requiere de más investigación, especialmente en la determinación de cinéticas de liberación de nutrientes en agua y suelo. Así mismo, se recomienda evaluar la disolución y difusión de nutrientes bajo diferentes condiciones (pH, temperatura, conductividad eléctrica) y la aplicación de modelos matemáticos como Higuchi y Korsmeyer-Peppas para comprender los mecanismos de transporte en matrices agrícolas. En tanto que los estudios de biodegradabilidad de los hidrogeles sintetizados se pueden ampliar midiendo la tasa de biodegradación por microorganismos nativos del suelo y su efecto en la liberación de nutrientes. Así mismo, pruebas de hidrogeles en cultivos serían importantes para determinar si los hidrogeles mejoran la retención de agua y la absorción de nutrientes, comparando las tasas de germinación, crecimiento de la plántulas y desarrollo radicular.

La obtención de microcápsulas de quitosano con componentes químicos (urea) y biológicos (*Bacillus mojavensis*). En el caso de las microcápsulas de *Bacillus mojavensis*, se logró mantener la viabilidad del MPCV por un periodo de tiempo de 60 días, lo que las convierte en FLCs prometedores. Si se desea comercializar, futuras investigaciones deberán evaluar su comportamiento en condiciones de campo, incluyendo la estabilidad de *Bacillus mojavensis* en cápsulas de quitosano a diferentes temperaturas, niveles de humedad y radiación UV, simulando las condiciones del suelo agrícola.

Además, se recomienda realizar pruebas aceleradas de vida de anaquel para evaluar la estabilidad y funcionalidad de ambos tipos de FLCs en condiciones extremas que simulen el envejecimiento. Estas pruebas permitirán exponer los FLCs a altas temperaturas, alta humedad y variaciones de pH para determinar la degradación estructural, la viabilidad microbiológica (en el caso de FLCs con MPCVs) y la cinética de liberación de nutrientes (en el caso de FLCs con urea) en comparación con muestras almacenadas en condiciones normales. Métodos como la termogravimetría, espectroscopia infrarroja, y análisis por SEM facilitan el monitoreo de cambios en la estabilidad química y física de los biopolímeros usados como recubrimiento. Además, la viabilidad de microorganismos encapsulados puede analizarse mediante ensayos de cultivo microbiológico. Estas pruebas son cruciales para predecir la durabilidad y el rendimiento de los FLCs durante el almacenamiento y transporte, optimizando las formulaciones y extendiendo su vida útil antes de la aplicación en el campo.

Se deben evaluar la estabilidad y viabilidad de las cápsulas de quitosano puro con las de quitosano-maltodextrina para determinar si la maltodextrina mejora la encapsulación y liberación del microorganismo. En tanto que para las cápsulas de quitosano-g-MMA con urea, se deben medir las cinéticas de liberación para determinar la velocidad y los mecanismos de liberación en diferentes condiciones de suelo y humedad. Comparando la eficiencia de liberación controlada con fertilizantes convencionales, midiendo la disponibilidad de nitrógeno en el suelo y la respuesta fisiológica de las plantas. Y finalmente, estudiar la biodegradabilidad y el impacto de los biopolímeros en la microbiota del suelo y sus efectos en las plantas.

Se proponen trabajos futuros para optimizar el secado por aspersión. Un aspecto clave es el modelado detallado de la evaporación de partículas para determinar con precisión la pérdida de masa y el tamaño final del producto. Este modelado permitirá analizar cómo las condiciones

operativas (temperatura del aire de entrada, velocidad de atomización, humedad relativa) afectan el proceso y la estructura de las partículas. Se deben incorporar mecanismos avanzados de transferencia de calor y masa para comprender la cinética de evaporación. Paralelamente, el modelo propuesto debe ser validado experimentalmente, recopilando datos sobre el contenido de humedad residual, el tamaño de partícula y la humedad final de las microcápsulas en diferentes condiciones de secado.

Otra línea de investigación es la exploración de nuevas matrices encapsulantes en el secador piloto para mejorar la eficiencia del secado y las propiedades de los FLCs. Se pueden evaluar formulaciones a base de biopolímeros como maltodextrina, alginato, pectina y sus mezclas (incluido el quitosano), así como materiales híbridos que combinen polímeros naturales con nanopartículas para mejorar la estabilidad y la liberación controlada de los agentes activos.

Desde la perspectiva de la dinámica de fluidos computacional (CFD), un aspecto clave es ampliar el modelado del secado por aspersión utilizando modelos avanzados de turbulencia, como RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) y LES (Large Eddy Simulation). Estos modelos permitirán obtener datos más precisos sobre los efectos de la turbulencia en el flujo de aire y la atomización de partículas. La comparación de las predicciones de estos modelos con datos experimentales ayudará a evaluar su precisión y costo computacional. Los modelos RANS son más eficientes y proporcionan predicciones razonables en sistemas turbulentos, mientras que los modelos LES ofrecen mayor resolución en la simulación de vórtices y fluctuaciones, lo que podría ser clave para entender la dispersión y evaporación de partículas dentro del secador.

Futuras investigaciones en el campo de FLCs se pueden centrar en el modelado avanzado del secado por aspersión, validando los modelos con datos experimentales, explorando nuevas matrices encapsulantes y mejorando la precisión de las simulaciones CFD comparando diferentes

modelos de turbulencia. Estos estudios mejorarán el diseño y la optimización del secador por aspersión, aumentando la eficiencia y el control sobre las propiedades de los FLCs. Se espera publicar los resultados de los capítulos 3, 4, y 5, con el objetivo de aportar nuevo conocimiento sobre FLCs y abrir nuevas perspectivas de investigación, donde este tipo de materiales emergente presentan un futuro prometedor a pesar de los desafíos existentes.

Con base a lo presentado, este trabajo de investigación logró cumplir con el objetivo de proponer una metodología integral para el desarrollo de FLCs sostenibles a partir de residuos orgánicos, contribuyendo así a la valorización de residuos que comúnmente se desechan, proponiendo un enfoque de transición hacia una economía circular en el ámbito agrícola.

A lo largo de los seis capítulos que estructuran este trabajo, se abordaron de manera sistemática los distintos aspectos que permiten comprender, diseñar y mejorar FLCs a base de biopolímeros. En primer lugar, se realizó una revisión detallada del estado del arte, la cual permitió identificar los avances científicos recientes en torno a los FLCs derivados de residuos, así como las técnicas más utilizadas para su síntesis, liberación y biodegradación. Esta revisión sirvió como base teórica para sustentar el enfoque propuesto.

Posteriormente, se avanzó hacia la experimentación mediante la síntesis de hidrogeles de celulosa (películas biopoliméricas), obtenida de residuos orgánicos como el olote de maíz, lirio acuático y otros desechos agroindustriales. Estos materiales fueron caracterizados utilizando técnicas avanzadas que ofrecieron una visión profunda de sus propiedades fisicoquímicas, biodegradabilidad y capacidad de hinchamiento dinámico, lo cual es fundamental para su aplicación como matrices en FLCs.

Además, se exploraron varias matrices de encapsulación para urea y un MPCV, destacando la aplicación del secado por aspersión como una tecnología efectiva para producir cápsulas con tamaño y morfología deseadas. En este punto, la combinación del quitosano con otros compuestos permitió obtener matrices funcionales que pueden mejoran la cinética de liberación del componente activo.

Una de las aportaciones más relevantes de esta investigación fue la incorporación de herramientas de modelado y simulación, específicamente mediante el uso de COMSOL Multiphysics. A través de la modelación de un secador por aspersión escala piloto, donde fue posible entender mejor los parámetros clave que influyen en la calidad del producto final. Estos datos experimentales junto con los datos del modelo representan una valiosa guía para el diseño y optimización de procesos a escala piloto e industrial del secado por aspersión, reduciendo costos experimentales y acelerando la innovación tecnológica.

En conjunto, esta tesis no sólo aporta nuevos conocimientos al campo de los FLCs, sino que también propone soluciones concretas para el aprovechamiento de residuos orgánicos con un enfoque ambientalmente responsable. Las metodologías y resultados aquí presentados sientan las bases para futuras investigaciones que podrían centrarse en la aplicación a campo de estos FLCs, la evaluación a largo plazo de su eficiencia en la liberación de componentes activos, y la integración con otras tecnologías sostenibles en el sector agrícola.

## 7. Lista de Referencias


(1) Kah, M.; Kookana, R. S.; Gogos, A.; Bucheli, T. D. A Critical Evaluation of Nanopesticides and Nanofertilizers against Their Conventional Analogues. *Nat Nanotechnol* 2018, *13* (8), 677–684. https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1.

(2) Calabi-Floody, M.; Medina, J.; Rumpel, C.; Condron, L. M.; Hernandez, M.; Dumont, M.; Mora, M. de la L. Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture. In *Advances in Agronomy*; Elsevier Inc., 2018; Vol. 147, pp 119–157. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.10.003.

(3) Coskun, D.; Britto, D. T.; Shi, W.; Kronzucker, H. J. Nitrogen Transformations in Modern Agriculture and the Role of Biological Nitrification Inhibition. *Nat Plants* 2017, *3* (June), 1–10. https://doi.org/10.1038/nplants.2017.74.

(4) Shen, Y.; Wang, H.; Li, W.; Liu, Z.; Liu, Y.; Wei, H.; Li, J. Synthesis and Characterization of Double-Network Hydrogels Based on Sodium Alginate and Halloysite for Slow Release Fertilizers. *Int J Biol Macromol* 2020, *164*, 557–565. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.154.

(5) Wunderlich, S. M.; Martinez, N. M. Conserving Natural Resources through Food Loss Reduction: Production and Consumption Stages of the Food Supply Chain. *International Soil and Water Conservation Research*. International Research and Training Center on Erosion and Sedimentation and China Water and Power Press December 1, 2018, pp 331–339. https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2018.06.002.

(6) Scherhaufer, S.; Moates, G.; Hartikainen, H.; Waldron, K.; Obersteiner, G. Environmental Impacts of Food Waste in Europe. *Waste Management* 2018, *77*, 98–113. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.038.

(7) Kibler, K. M.; Reinhart, D.; Hawkins, C.; Motlagh, A. M.; Wright, J. Food Waste and the Food-Energy-Water Nexus: A Review of Food Waste Management Alternatives. *Waste Management*. Elsevier Ltd April 1, 2018, pp 52–62. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.014.

(8) Schanes, K.; Dobernig, K.; Gözet, B. Food Waste Matters - A Systematic Review of Household Food Waste Practices and Their Policy Implications. *J Clean Prod* 2018, *182*, 978–991. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.030.

(9) Ravindran, R.; Jaiswal, A. K. Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. *Trends in Biotechnology*. Elsevier Ltd January 1, 2016, pp 58–69. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.10.008.

(10) Aguilar, A.; Wohlgemuth, R.; Twardowski, T. Perspectives on Bioeconomy. *New Biotechnology*. Elsevier B.V. January 25, 2018, pp 181–184. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.06.012.

(11) Vea, E. B.; Romeo, D.; Thomsen, M. Biowaste Valorisation in a Future Circular Bioeconomy. In *Procedia CIRP*; Elsevier B.V., 2018; Vol. 69, pp 591–596. https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.11.062.

(12) Korhonen, J.; Nuur, C.; Feldmann, A.; Birkie, S. E. Circular Economy as an Essentially Contested Concept. *J Clean Prod* 2018, *175*, 544–552. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.111.

(13) Toop, T. A.; Ward, S.; Oldfield, T.; Hull, M.; Kirby, M. E.; Theodorou, M. K. AgroCycle - Developing a Circular Economy in Agriculture. In *Energy Procedia*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 123, pp 76–80. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.269.

(14) Naz, M. Y.; Sulaiman, S. A. Slow Release Coating Remedy for Nitrogen Loss from Conventional Urea: A Review. *Journal of Controlled Release* 2016, *225*, 109–120. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037.

(15) Majeed, Z.; Ramli, N. K.; Mansor, N.; Man, Z. A Comprehensive Review on Biodegradable Polymers and Their Blends Used in Controlled-Release Fertilizer Processes. *Reviews in Chemical Engineering* 2015, *31* (1), 69–95. https://doi.org/10.1515/revce-2014-0021.

(16) Chen, J.; Lü, S.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Li, X.; Ning, P.; Liu, M. Environmentally Friendly Fertilizers: A Review of Materials Used and Their Effects on the Environment. *Science of the Total Environment* 2018, *613–614*, 829–839. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186.

(17) Azeem, B.; Kushaari, K.; Man, Z. B.; Basit, A.; Thanh, T. H. Review on Materials & Methods to Produce Controlled Release Coated Urea Fertilizer. *Journal of Controlled Release* 2014, *181* (1), 11–21. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020.

(18) Li, P.; Lu, J.; Wang, Y.; Wang, S.; Hussain, S.; Ren, T.; Cong, R.; Li, X. Nitrogen Losses, Use Efficiency, and Productivity of Early Rice under Controlled-Release Urea. *Agric Ecosyst Environ* 2018, *251*, 78–87. https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.09.020.

(19) Fowler, D.; Coyle, M.; Skiba, U.; Sutton, M. A.; Cape, J. N.; Reis, S.; Sheppard, L. J.; Jenkins, A.; Grizzetti, B.; Galloway, J. N.; Vitousek, P.; Leach, A.; Bouwman, A. F.; Butterbach-Bahl, K.; Dentener, F.; Stevenson, D.; Amann, M.; Voss, M. The Global

Nitrogen Cycle in the Twentyfirst Century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 2013, *368* (1621). https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164.

(20) Wunderlich, S. M.; Martinez, N. M. Conserving Natural Resources through Food Loss Reduction: Production and Consumption Stages of the Food Supply Chain. *International Soil and Water Conservation Research*. International Research and Training Center on Erosion and Sedimentation and China Water and Power Press December 1, 2018, pp 331–339. https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2018.06.002.

(21) De Menna, F.; Dietershagen, J.; Loubiere, M.; Vittuari, M. Life Cycle Costing of Food Waste: A Review of Methodological Approaches. *Waste Management*. Elsevier Ltd March 1, 2018, pp 1–13. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.032.

(22) Comisión Para La Cooperación Ambiental 2017.

(23) A. Gutiérrez, C.; Ledezma-Delgadillo, A.; Juárez-Luna, G.; E. Neri-Torres, E.; G. Ibanez, J.; R. Quevedo, I. Production, Mechanisms, and Performance of Controlled-Release Fertilizers Encapsulated with Biodegradable-Based Coatings. *ACS Agricultural Science & Technology* 2022, *0* (0). https://doi.org/10.1021/acsagscitech.2c00077.

(24) Calicioglu, O.; Flammini, A.; Bracco, S.; Bellù, L.; Sims, R. The Future Challenges of Food and Agriculture: An Integrated Analysis of Trends and Solutions. *Sustainability (Switzerland)* 2019, *11* (1). https://doi.org/10.3390/su11010222.

(25) Skrzypczak, D.; Mikula, K.; Izydorczyk, G.; Dawiec-Liśniewska, A.; Moustakas, K.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A. New Directions for Agricultural Wastes Valorization as Hydrogel Biocomposite Fertilizers. *J Environ Manage* 2021, *299*. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113480.

(26) Ma, Y.; Shen, Y.; Liu, Y. Food Waste to Biofertilizer: A Potential Game Changer of Global Circular Agricultural Economy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society May 6, 2020, pp 5021–5023. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c02210.

(27) Chojnacka, K.; Moustakas, K.; Witek-Krowiak, A. Bio-Based Fertilizers: A Practical Approach towards Circular Economy. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd January 1, 2020. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122223.

(28) Chen, Y.; Li, W.; Zhang, S. A Multifunctional Eco-Friendly Fertilizer Used Keratin-Based Superabsorbent as Coatings for Slow-Release Urea and Remediation of Contaminated Soil. *Prog Org Coat* 2021, *154*. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106158.

(29) Ranganathan, S.; Dutta, S.; Moses, J. A.; Anandharamakrishnan, C. Utilization of Food Waste Streams for the Production of Biopolymers. *Heliyon*. Elsevier Ltd September 1, 2020. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04891.

(30) An, X.; Wu, Z.; Liu, X.; Shi, W.; Tian, F.; Yu, B. A New Class of Biochar-Based Slow-Release Phosphorus Fertilizers with High Water Retention Based on Integrated Co-Pyrolysis and Co-Polymerization. *Chemosphere* 2021, *285*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131481.

(31) Wang, Q.; Dong, F.; Dai, J.; Zhang, Q.; Jiang, M.; Xiong, Y. Recycled-Oil-Based Polyurethane Modified with Organic Silicone for Controllable Release of Coated Fertilizer. *Polymers (Basel)* 2019, *11* (3). https://doi.org/10.3390/polym11030454.

(32) Li, Y.; Jia, C.; Zhang, X.; Jiang, Y.; Zhang, M.; Lu, P.; Chen, H. Synthesis and Performance of Bio-Based Epoxy Coated Urea as Controlled Release Fertilizer. *Prog Org Coat* 2018, *119* (August 2017), 50–56. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.013.

(33) Qiao, D.; Liu, H.; Yu, L.; Bao, X.; Simon, G. P.; Petinakis, E.; Chen, L. Preparation and Characterization of Slow-Release Fertilizer Encapsulated by Starch-Based Superabsorbent Polymer. *Carbohydr Polym* 2016, *147*, 146–154. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010.

(34) Tadeo-Jalife, N. R.; Vasquez-Medrano, R.; Quevedo, I. R. Assessing the Adsorption of Bipyridinium Herbicides on Model Soil Granular Media. *Frontiers in Water* 2021, *2*. https://doi.org/10.3389/frwa.2020.612742.

(35) Smol, M. Transition to Circular Economy in the Fertilizer Sector—Analysis of Recommended Directions and End-Users' Perception of Waste-Based Products in Poland. *Energies (Basel)* 2021, *14* (14). https://doi.org/10.3390/en14144312.

(36) Fertahi, S.; Ilsouk, M.; Zeroual, Y.; Oukarroum, A.; Barakat, A. Recent Trends in Organic Coating Based on Biopolymers and Biomass for Controlled and Slow Release Fertilizers. *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V. February 10, 2021, pp 341–361. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.026.

(37) Sim, D. H. H.; Tan, I. A. W.; Lim, L. L. P.; Hameed, B. H. Encapsulated Biochar-Based Sustained Release Fertilizer for Precision Agriculture: A Review. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd June 20, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127018.

(38) Hazra, G. SLOW OR CONTROLLED RELEASE FERTILIZERS FOR THE HOLISTIC APPROACH TO ECONOMICAL AND ENVIRONMENTAL ISSUES: A REVIEW INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY EDUCATIONAL RESEARCH SLOW OR CONTROLLED RELEASE FERTILIZERS FOR THE

HOLISTIC APPROACH TO ECONOMICAL AND ENVIRONMENTAL ISSUES: A REVIEW. 2014, *3* (3).

(39) Davidson, D.; Gu, F. X. Materials for Sustained and Controlled Release of Nutrients and Molecules to Support Plant Growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. February 1, 2012, pp 870–876. https://doi.org/10.1021/jf204092h.

(40) International Fertilizer Industry Association. Review of Analytical Methods for Slow- and Controlled- Release Fertilizers. 2014, No. November.

(41) Mujtaba, M.; Khawar, K. M.; Camara, M. C.; Carvalho, L. B.; Fraceto, L. F.; Morsi, R. E.; Elsabee, M. Z.; Kaya, M.; Labidi, J.; Ullah, H.; Wang, D. Chitosan-Based Delivery Systems for Plants: A Brief Overview of Recent Advances and Future Directions. *Int J Biol Macromol* 2020, *154*, 683–697. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.128.

(42) Perez, J. J.; Francois, N. J. Chitosan-Starch Beads Prepared by Ionotropic Gelation as Potential Matrices for Controlled Release of Fertilizers. *Carbohydr Polym* 2016, *148*, 134–142. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.054.

(43) Schneider Teixeira, A.; Deladino, L.; Zaritzky, N. Yerba Mate (Ilex Paraguariensis) Waste and Alginate as a Matrix for the Encapsulation of N Fertilizer. *ACS Sustain Chem Eng* 2016, *4* (4), 2449–2458. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00344.

(44) Cerri, B. C.; Borelli, L. M.; Stelutti, I. M.; Soares, M. R.; da Silva, M. A. Evaluation of New Environmental Friendly Particulate Soil Fertilizers Based on Agroindustry Wastes Biopolymers and Sugarcane Vinasse. *Waste Management* 2020, *108*, 144–153. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.038.

(45) Liu, L.; Ni, Y.; Zhi, Y.; Zhao, W.; Pudukudy, M.; Jia, Q.; Shan, S.; Zhang, K.; Li, X. Sustainable and Biodegradable Copolymers from SO2 and Renewable Eugenol: A Novel Urea Fertilizer Coating Material with Superio Slow Release Performance. *Macromolecules* 2020, *53* (3), 936–945. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02202.

(46) Flores-Rojas, A. I.; Díaz-Flores, P. E.; Medellín-Castillo, N. A.; Ovando-Medina, V. M.; Rodríguez-Ortiz, J. C. Biomaterials Based on Chitosan/Orange Peel as a Controlled Release Matrix for KNO3: Synthesis, Characterization and Their Performance Evaluation. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2020, *29* (11), 1007–1017. https://doi.org/10.1007/s13726-020-00858-w.

(47) Wang, X.; Lü, S.; Gao, C.; Xu, X.; Wei, Y.; Bai, X.; Feng, C.; Gao, N.; Liu, M.; Wu, L. Biomass-Based Multifunctional Fertilizer System Featuring Controlled-Release Nutrient, Water-Retention and Amelioration of Soil. *RSC Adv* 2014, *4* (35), 18382–18390. https://doi.org/10.1039/c4ra00207e.

(48) Lü, S.; Gao, C.; Wang, X.; Xu, X.; Bai, X.; Gao, N.; Feng, C.; Wei, Y.; Wu, L.; Liu, M. Synthesis of a Starch Derivative and Its Application in Fertilizer for Slow Nutrient Release and Water-Holding. *RSC Adv* 2014, *4* (93), 51208–51214. https://doi.org/10.1039/c4ra06006g.

(49) Zhao, F. C.; Wu, A. Bin; Zhang, L. Y.; Niu, C. Q.; Wang, X. H.; Chen, K. M.; Liao, S. Q. Preparation of Slow-Released Films Based on the Natural Rubber Latex Modified by Cassava Starch. *Materials Science Forum* 2016, *848*, 152–159. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.152.

(50) Wen, P.; Wu, Z.; Han, Y.; Cravotto, G.; Wang, J.; Ye, B. C. Microwave-Assisted Synthesis of a Novel Biochar-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Enhanced Water-Retention Capacity. *ACS Sustain Chem Eng* 2017, *5* (8), 7374–7382. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01721.

(51) Lubkowski, K. Coating Fertilizer Granules with Biodegradable Materials for Controlled Fertilizer Release. *Environ Eng Manag J* 2014, *13* (10), 2573–2581. https://doi.org/10.30638/eemj.2014.287.

(52) Zhang, S.; Yang, Y.; Gao, B.; Li, Y. C.; Liu, Z. Superhydrophobic Controlled-Release Fertilizers Coated with Bio-Based Polymers with Organosilicon and Nano-Silica Modifications. *J Mater Chem A Mater* 2017, *5* (37), 19943–19953. https://doi.org/10.1039/c7ta06014a.

(53) Hamid, N. N. A.; Mohamad, N.; Hing, L. Y.; Dimin, M. F.; Azam, M. A.; Hassan, M. H. C.; Ahmad, M. K. S. M.; Shaaban, A. The Effect of Chitosan Content to Physical and Degradation Properties of Biodegradable Urea Fertilizer. *Journal of Scientific & Innovative Research* 2013, *2* (5), 893–902.

(54) Wen, P.; Wu, Z.; He, Y.; Ye, B. C.; Han, Y.; Wang, J.; Guan, X. Microwave-Assisted Synthesis of a Semi-Interpenetrating Polymer Network Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Water Absorbency from Cotton Stalks. *ACS Sustain Chem Eng* 2016, *4* (12), 6572–6579. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01466.

(55) Xiang, Y.; Ru, X.; Shi, J.; Song, J.; Zhao, H.; Liu, Y.; Guo, D.; Lu, X. Preparation and Properties of a Novel Semi-IPN Slow-Release Fertilizer with the Function of Water

Retention. *J Agric Food Chem* 2017, *65* (50), 10851–10858. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03827.

(56) Cheng, D.; Liu, Y.; Yang, G.; Zhang, A. Water- and Fertilizer-Integrated Hydrogel Derived from the Polymerization of Acrylic Acid and Urea as a Slow-Release N Fertilizer and Water Retention in Agriculture. *J Agric Food Chem* 2018, *66* (23), 5762–5769. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00872.

(57) Li, T.; Lü, S.; Yan, J.; Bai, X.; Gao, C.; Liu, M. An Environment-Friendly Fertilizer Prepared by Layer-by-Layer Self-Assembly for PH-Responsive Nutrient Release. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, *11* (11), 10941–10950. https://doi.org/10.1021/acsami.9b01425.

(58) Wesolowska, M.; Rymarczyk, J.; Góra, R.; Baranowski, P.; Slawinski, C.; Klimczyk, M.; Supryn, G.; Schimmelpfennig, L. New Slow-Release Fertilizers - Economic, Legal and Practical Aspects: A Review. *International Agrophysics*. Polska Akademia Nauk 2021, pp 11–24. https://doi.org/10.31545/INTAGR/131184.

(59) Shaviv, A.; Raban, S.; Zaidel, E. Modeling Controlled Nutrient Release from a Population of Polymer Coated Fertilizers: Statistically Based Model for Diffusion Release. *Environ Sci Technol* 2003, *37* (10), 2257–2261. https://doi.org/10.1021/es0205277.

(60) Mikula, K.; Izydorczyk, G.; Skrzypczak, D.; Mironiuk, M.; Moustakas, K.; Witek-Krowiak, A.; Chojnacka, K. Controlled Release Micronutrient Fertilizers for Precision Agriculture – A Review. *Science of the Total Environment* 2020, *712*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136365.

(61) Irfan, S. A.; Razali, R.; KuShaari, K. Z.; Mansor, N.; Azeem, B.; Ford Versypt, A. N. A Review of Mathematical Modeling and Simulation of Controlled-Release Fertilizers.

*Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V. February 10, 2018, pp 45–54. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.017.

(62) Liu, L.; Shen, T.; Yang, Y.; Gao, B.; Li, Y. C.; Xie, J.; Tang, Y.; Zhang, S.; Wang, Z.; Chen, J. Bio-Based Large Tablet Controlled-Release Urea: Synthesis, Characterization, and Controlled-Released Mechanisms. *J Agric Food Chem* 2018, *66* (December 2019), 11265–11272. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04042.

(63) Guo, Y.; Liu, Z.; Zhang, M.; Tian, X.; Chen, J.; Sun, L. Synthesis and Application of Urea-Formaldehyde for Manufacturing a Controlled-Release Potassium Fertilizer. *Ind Eng Chem Res* 2018, *57* (5), 1593–1606. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04629.

(64) Liang, X.; Zhang, Y.; Liu, L.; Yao, J. Synthesis and Urea-Loading of an Eco-Friendly Superabsorbent Composite Based on Mulberry Branches. *Bioresources* 2013, *8* (1), 130–144. https://doi.org/10.15376/biores.8.1.130-144.

(65) Llive, L. M.; Perullini, M.; Santagapita, P. R.; Schneider-Teixeira, A.; Deladino, L. Controlled Release of Fertilizers from Ca(II)-Alginate Matrix Modified by Yerba Mate (Ilex Paraguariensis) Waste. *Eur Polym J* 2020, *138* (June), 109955. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109955.

(66) García-Solares, S. M.; Gutiérrez, C. A.; Neri-Torres, E. E.; Quevedo, I. R. Food Loss and Waste in the Circular Bioeconomy. In *Food Loss and Waste Reduction*; Badwaik, L. S., Aguilar, C. N., Haghi, A. K., Eds.; CRC Press: New York , 2021; pp 118–139. https://doi.org/10.1201/9781003083900.

(67) Chojnacka, K.; Moustakas, K.; Witek-Krowiak, A. Bio-Based Fertilizers: A Practical Approach towards Circular Economy. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd January 1, 2020. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122223.

(68) Lü, S.; Feng, C.; Gao, C.; Wang, X.; Xu, X.; Bai, X.; Gao, N.; Liu, M. Multifunctional Environmental Smart Fertilizer Based on l -Aspartic Acid for Sustained Nutrient Release. *J Agric Food Chem* 2016, *64* (24), 4965–4974. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01133.

(69) Tang, Y.; Wang, X.; Yang, Y.; Gao, B.; Wan, Y.; Li, Y. C.; Cheng, D. Activated-Lignite-Based Super Large Granular Slow-Release Fertilizers Improve Apple Tree Growth: Synthesis, Characterizations, and Laboratory and Field Evaluations. *J Agric Food Chem* 2017, *65* (29), 5879–5889. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01699.

(70) De Matos, M.; Mattos, B. D.; Tardy, B. L.; Rojas, O. J.; Magalhães, W. L. E. Use of Biogenic Silica in Porous Alginate Matrices for Sustainable Fertilization with Tailored Nutrient Delivery. *ACS Sustain Chem Eng* 2018, *6* (2), 2716–2723. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04331.

(71) Yang, Y. C.; Zhang, M.; Li, Y.; Fan, X. H.; Geng, Y. Q. Improving the Quality of Polymer-Coated Urea with Recycled Plastic, Proper Additives, and Large Tablets. *J Agric Food Chem* 2012, *60* (45), 11229–11237. https://doi.org/10.1021/jf302813g.

(72) Xiang, Y.; Ru, X.; Shi, J.; Song, J.; Zhao, H.; Liu, Y.; Zhao, G. Granular, Slow-Release Fertilizer from Urea-Formaldehyde, Ammonium Polyphosphate, and Amorphous Silica Gel: A New Strategy Using Cold Extrusion. *J Agric Food Chem* 2018, *66* (29), 7606–7615. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02349.

(73) An, X.; Wu, Z.; Yu, J.; Cravotto, G.; Liu, X.; Li, Q.; Yu, B. Copyrolysis of Biomass, Bentonite, and Nutrients as a New Strategy for the Synthesis of Improved Biochar-Based Slow-Release Fertilizers. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, *8* (8), 3181–3190. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06483.

(74) Zhang, S.; Fu, X.; Tong, Z.; Liu, G.; Meng, S.; Yang, Y.; Helal, M. I. D.; Li, Y. C. Lignin-Clay Nanohybrid Biocomposite-Based Double-Layer Coating Materials for Controllable-Release Fertilizer. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, *8* (51), 18957–18965. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06472.

(75) Ganetri, I.; Essamlali, Y.; Amadine, O.; Danoun, K.; Aboulhrouz, S.; Zahouily, M. Controlling Factors of Slow or Controlled-Release Fertilizers. In *Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture*; Elsevier, 2021; pp 111–129. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819555-0.00007-8.

(76) Lawrencia, D.; Wong, S. K.; Low, D. Y. S.; Goh, B. H.; Goh, J. K.; Ruktanonchai, U. R.; Soottitantawat, A.; Lee, L. H.; Tang, S. Y. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants*. MDPI AG February 1, 2021, pp 1–26. https://doi.org/10.3390/plants10020238.

(77) Zhang, S.; Yang, Y.; Gao, B.; Wan, Y.; Li, Y. C.; Zhao, C. Bio-Based Interpenetrating Network Polymer Composites from Locust Sawdust as Coating Material for Environmentally Friendly Controlled-Release Urea Fertilizers. *J Agric Food Chem* 2016, *64* (28), 5692–5700. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01688.

(78) Liu, X.; Yang, Y.; Gao, B.; Li, Y.; Wan, Y. Environmentally Friendly Slow-Release Urea Fertilizers Based on Waste Frying Oil for Sustained Nutrient Release. *ACS Sustain Chem Eng* 2017, *5* (7), 6036–6045. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00882.

(79) Xie, J.; Yang, Y.; Gao, B.; Wan, Y.; Li, Y. C.; Xu, J.; Zhao, Q. Biomimetic Superhydrophobic Biobased Polyurethane-Coated Fertilizer with Atmosphere "Outerwear." *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, *9* (18), 15868–15879. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02244.

(80) Yang, Y.; Tong, Z.; Geng, Y.; Li, Y.; Zhang, M. Biobased Polymer Composites Derived from Corn Stover and Feather Meals as Double-Coating Materials for Controlled-Release and Water-Retention Urea Fertilizers. *J Agric Food Chem* 2013, *61* (34), 8166–8174. https://doi.org/10.1021/jf402519t.

(81) Li, Y.; Jia, C.; Zhang, X.; Jiang, Y.; Zhang, M.; Lu, P.; Chen, H. Synthesis and Performance of Bio-Based Epoxy Coated Urea as Controlled Release Fertilizer. *Prog Org Coat* 2018, *119* (August 2017), 50–56. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.013.

(82) Ma, X.; Chen, J.; Yang, Y.; Su, X.; Zhang, S.; Gao, B.; Li, Y. C. Siloxane and Polyether Dual Modification Improves Hydrophobicity and Interpenetrating Polymer Network of Bio-Polymer for Coated Fertilizers with Enhanced Slow Release Characteristics. *Chemical Engineering Journal* 2018, *350* (June), 1125–1134. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.061.

(83) Tian, H.; Liu, Z.; Zhang, M.; Guo, Y.; Zheng, L.; Li, Y. C. Biobased Polyurethane, Epoxy Resin, and Polyolefin Wax Composite Coating for Controlled-Release Fertilizer. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, *11* (5), 5380–5392. https://doi.org/10.1021/acsami.8b16030.

(84) Behin, J.; Sadeghi, N. Utilization of Waste Lignin to Prepare Controlled-Slow Release Urea. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 2016, *5* (4), 289–299. https://doi.org/10.1007/s40093-016-0139-1.

(85) Li, J.; Wang, M.; She, D.; Zhao, Y. Structural Functionalization of Industrial Softwood Kraft Lignin for Simple Dip-Coating of Urea as Highly Efficient Nitrogen Fertilizer. *Ind Crops Prod* 2017, *109* (May), 255–265. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.011.

(86) Wen, P.; Han, Y.; Wu, Z.; He, Y.; Ye, B. C.; Wang, J. Rapid Synthesis of a Corncob-Based Semi-Interpenetrating Polymer Network Slow-Release Nitrogen Fertilizer by Microwave Irradiation to Control Water and Nutrient Losses. *Arabian Journal of Chemistry* 2017, *10* (7), 922–934. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.03.002.

(87) Olad, A.; Zebhi, H.; Salari, D.; Mirmohseni, A.; Reyhani Tabar, A. Slow-Release NPK Fertilizer Encapsulated by Carboxymethyl Cellulose-Based Nanocomposite with the Function of Water Retention in Soil. *Materials Science and Engineering C* 2018, *90* (April), 333–340. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.083.

(88) Beig, B.; Niazi, M. B. K.; Jahan, Z.; Pervaiz, E.; Shah, G. A.; Ul Haq, M.; Zafar, M. I.; Zia, M. Slow-Release Urea Prills Developed Using Organic and Inorganic Blends in Fluidized Bed Coater and Their Effect on Spinach Productivity. *Sustainability (Switzerland)* 2020, *12* (15). https://doi.org/10.3390/SU12155944.

(89) Xie, L.; Liu, M.; Ni, B.; Wang, Y. Utilization of Wheat Straw for the Preparation of Coated Controlled-Release Fertilizer with the Function of Water Retention. *J Agric Food Chem* 2012, *60* (28), 6921–6928. https://doi.org/10.1021/jf3001235.

(90) Chen, S.; Yang, M.; Ba, C.; Yu, S.; Jiang, Y.; Zou, H.; Zhang, Y. Preparation and Characterization of Slow-Release Fertilizer Encapsulated by Biochar-Based Waterborne Copolymers. *Science of the Total Environment* 2018, *615*, 431–437. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.209.

(91) Fertahi, S.; Bertrand, I.; Amjoud, M.; Oukarroum, A.; Arji, M.; Barakat, A. Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations. *ACS Sustain Chem Eng* 2019, *7* (12), 10371–10382. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00433.

(92) Fertahi, S.; Bertrand, I.; Ilsouk, M.; Oukarroum, A.; Amjoud, M. B.; Zeroual, Y.; Barakat, A. New Generation of Controlled Release Phosphorus Fertilizers Based on Biological Macromolecules: Effect of Formulation Properties on Phosphorus Release. *Int J Biol Macromol* 2019, *143*, 153–162. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.005.

(93) Zhang, S.; Shen, T.; Yang, Y.; Ma, X.; Gao, B.; Li, Y. C.; Wang, P. Novel Environment-Friendly Superhydrophobic Bio-Based Polymer Derived from Liquefied Corncob for Controlled-Released Fertilizer. *Prog Org Coat* 2021, *151* (November 2020), 106018. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106018.

(94) Fertahi, S.; Bertrand, I.; Ilsouk, M.; Oukarroum, A.; Amjoud, M.; Zeroual, Y.; Barakat, A. Impact of Plasticizers on Lignin-Carrageenan Formulation Properties and on Phosphorus Release from a Coated Triple Superphosphate Fertilizer. *Ind Eng Chem Res* 2020, *59* (31), 14172–14179. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03143.

(95) Li, J.; Hu, Y. sen; Pu, L. M.; Guo, G. S.; Niu, H. Y. Preparation of an Environmental Friendly Slow Release Nitrogen Fertilizer. In *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publications

Ltd, 2014; Vol. 1015, pp 346–349. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1015.346.

(96) Jia, Y.; Hu, Z.; Mu, J.; Zhang, W.; Xie, Z.; Wang, G. Preparation of Biochar as a Coating Material for Biochar-Coated Urea. *Science of the Total Environment* 2020, *731*, 139063. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139063.

(97) Xie, J.; Yang, Y.; Gao, B.; Wan, Y.; Li, Y. C.; Cheng, D.; Xiao, T.; Li, K.; Fu, Y.; Xu, J.; Zhao, Q.; Zhang, Y.; Tang, Y.; Yao, Y.; Wang, Z.; Liu, L. Magnetic-Sensitive Nanoparticle Self-Assembled Superhydrophobic Biopolymer-Coated Slow-Release Fertilizer: Fabrication, Enhanced Performance, and Mechanism. *ACS Nano* 2019, *13* (3), 3320–3333. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09197.

(98) Barbi, S.; Barbieri, F.; Andreola, F.; Lancellotti, I.; Barbieri, L.; Montorsi, M. Preliminary Study on Sustainable NPK Slow-Release Fertilizers Based on Byproducts and Leftovers: A Design-of-Experiment Approach. *ACS Omega* 2020, *5* (42), 27154–27163. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03082.

(99) An, T.; Cheng, H.; Qin, Y.; Su, W.; Deng, H.; Wu, J.; Liu, Z.; Guo, X. The Dual Mechanisms of Composite Biochar and Biofilm towards Sustainable Nutrient Release Control of Phosphate Fertilizer: Effect on Phosphorus Utilization and Crop Growth. *J Clean Prod* 2021, *311*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127329.

(100) Purnomo, C. W.; Respito, A.; Sitanggang, E. P.; Mulyono, P. Slow Release Fertilizer Preparation from Sugar Cane Industrial Waste. *Environ Technol Innov* 2018, *10*, 275–280. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.010.

(101) Murugan, P.; Ong, S. Y.; Hashim, R.; Kosugi, A.; Arai, T.; Sudesh, K. Development and Evaluation of Controlled Release Fertilizer Using P(3HB-Co-3HHx) on Oil Palm Plants (Nursery Stage) and Soil Microbes. *Biocatal Agric Biotechnol* 2020, *28* (September 2019), 101710. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101710.

(102) Boyandin, A. N.; Kazantseva, E. A.; Varygina, D. E.; Volova, T. G. Constructing Slow-Release Formulations of Ammonium Nitrate Fertilizer Based on Degradable Poly(3-Hydroxybutyrate). *J Agric Food Chem* 2017, *65* (32), 6745–6752. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01217.

(103) Elhassani, C. E.; Essamlali, Y.; Aqlil, M.; Nzenguet, A. M.; Ganetri, I.; Zahouily, M. Urea-Impregnated HAP Encapsulated by Lignocellulosic Biomass-Extruded Composites: A Novel Slow-Release Fertilizer. *Environ Technol Innov* 2019, *15*, 100403. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100403.

(104) Santos, C. F.; Silva Aragão, O. O. da; Silva, D. R. G.; Jesus, E. da C.; Chagas, W. F. T.; Correia, P. S.; Souza Moreira, F. M. de. Environmentally Friendly Urea Produced from the Association of N-(n-Butyl) Thiophosphoric Triamide with Biodegradable Polymer Coating Obtained from a Soybean Processing Byproduct. *J Clean Prod* 2020, *276*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123014.

(105) Sipponen, M. H.; Rojas, O. J.; Pihlajaniemi, V.; Lintinen, K.; Österberg, M. Calcium Chelation of Lignin from Pulping Spent Liquor for Water-Resistant Slow-Release Urea Fertilizer Systems. *ACS Sustain Chem Eng* 2017, *5* (1), 1054–1061. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02348.

(106) Chiaregato, C. G.; Souza, C. F.; Faez, R. The Fertilizer Release into Water and Soil as the Biodegradation Process in the Sustainable Material Enhancing the Fertilizer Efficiency. *Environ Technol Innov* 2021, *22*. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101417.

(107) Dominguez, E. L.; Uttran, A.; Loh, S. K.; Manero, M. H.; Upperton, R.; Tanimu, M. I.; Thomas Bachmann, R. T. Characterisation of Industrially Produced Oil Palm Kernel Shell Biochar and Its Potential as Slow Release Nitrogen-Phosphate Fertilizer and Carbon Sink. *Mater Today Proc* 2020, *31*, 221–227. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.143.

(108) Xie, L.; Lü, S.; Liu, M.; Gao, C.; Wang, X.; Wu, L. Recovery of Ammonium onto Wheat Straw to Be Reused as a Slow-Release Fertilizer. *J Agric Food Chem* 2013, *61* (14), 3382–3388. https://doi.org/10.1021/jf4004016.

(109) Chen, Q.; Qin, J.; Sun, P.; Cheng, Z.; Shen, G. Cow Dung-Derived Engineered Biochar for Reclaiming Phosphate from Aqueous Solution and Its Validation as Slow-Release Fertilizer in Soil-Crop System. *J Clean Prod* 2018, *172*, 2009–2018. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.224.

(110) Wang, X.; Lü, S.; Gao, C.; Feng, C.; Xu, X.; Bai, X.; Gao, N.; Yang, J.; Liu, M.; Wu, L. *Recovery of Ammonium and Phosphate from Wastewater by Wheat Straw-Based Amphoteric Adsorbent and Reusing as a Multifunctional Slow-Release Compound Fertilizer*; 2016; Vol. 4. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01494.

(111) An, X.; Wu, Z.; Yu, J.; Ge, L.; Li, T.; Liu, X.; Yu, B. High-Efficiency Reclaiming Phosphate from an Aqueous Solution by Bentonite Modified Biochars: A Slow Release Fertilizer with a Precise Rate Regulation. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, *8* (15), 6090–6099. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01112.

(112) Maghsoodi, M. R.; Najafi, N.; Reyhanitabar, A.; Oustan, S. Hydroxyapatite Nanorods, Hydrochar, Biochar, and Zeolite for Controlled-Release Urea Fertilizers. *Geoderma* 2020, *379*. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114644.

(113) Ibrahim, S.; Nawwar, G. A. M.; Sultan, M. Development of Bio-Based Polymeric Hydrogel: Green, Sustainable and Low Cost Plant Fertilizer Packaging Material. *J Environ Chem Eng* 2016, *4* (1), 203–210. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.028.

(114) Ye, Z.; Zhang, L.; Huang, Q.; Tan, Z. Development of a Carbon-Based Slow Release Fertilizer Treated by Bio-Oil Coating and Study on Its Feedback Effect on Farmland Application. *J Clean Prod* 2019, *239*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118085.

(115) Chen, L.; Chen, Q.; Rao, P.; Yan, L.; Shakib, A.; Shen, G. Formulating and Optimizing a Novel Biochar-Based Fertilizer for Simultaneous Slow-Release of Nitrogen and Immobilization of Cadmium. *Sustainability (Switzerland)* 2018, *10* (8). https://doi.org/10.3390/su10082740.

(116) Borges, B. M. M. N.; Strauss, M.; Camelo, P. A.; Sohi, S. P.; Franco, H. C. J. Re-Use of Sugarcane Residue as a Novel Biochar Fertiliser - Increased Phosphorus Use Efficiency and Plant Yield. *J Clean Prod* 2020, *262*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121406.

(117) Liu, X.; Li, Y.; Meng, Y.; Lu, J.; Cheng, Y.; Tao, Y.; Wang, H. Pulping Black Liquor-Based Polymer Hydrogel as Water Retention Material and Slow-Release Fertilizer. *Ind Crops Prod* 2021, *165*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113445.

(118) Jyothi, A. N.; Pillai, S. S.; Aravind, M.; Salim, S. A.; Kuzhivilayil, S. J. Cassava Starch-Graft-Poly(Acrylonitrile)-Coated Urea Fertilizer with Sustained Release and Water

Retention Properties. *Advances in Polymer Technology* 2018, *37* (7), 2687–2694. https://doi.org/10.1002/adv.21943.

(119) González, M. E.; Cea, M.; Medina, J.; González, A.; Diez, M. C.; Cartes, P.; Monreal, C.; Navia, R. Evaluation of Biodegradable Polymers as Encapsulating Agents for the Development of a Urea Controlled-Release Fertilizer Using Biochar as Support Material. *Science of the Total Environment* 2015, *505*, 446–453. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.014.

(120) Kenawy, E. R.; Seggiani, M.; Cinelli, P.; Elnaby, H. M. H.; Azaam, M. M. Swelling Capacity of Sugarcane Bagasse-g-Poly(Acrylamide)/Attapulgite Superabsorbent Composites and Their Application as Slow Release Fertilizer. *Eur Polym J* 2020, *133*. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109769.

(121) Xie, L.; Liu, M.; Ni, B.; Zhang, X.; Wang, Y. Slow-Release Nitrogen and Boron Fertilizer from a Functional Superabsorbent Formulation Based on Wheat Straw and Attapulgite. *Chemical Engineering Journal* 2011, *167* (1), 342–348. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.082.

(122) Li, X.; Li, Q.; Xu, X.; Su, Y.; Yue, Q.; Gao, B. Characterization, Swelling and Slow-Release Properties of a New Controlled Release Fertilizer Based on Wheat Straw Cellulose Hydrogel. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016, *60*, 564–572. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.027.

(123) Wang, W.; Yang, S.; Zhang, A.; Yang, Z. Preparation and Properties of Novel Corn Straw Cellulose–Based Superabsorbent with Water-Retaining and Slow-Release Functions. *J Appl Polym Sci* 2020, *137* (32). https://doi.org/10.1002/app.48951.

(124) Wang, W.; Yang, S.; Zhang, A.; Yang, Z. Synthesis of a Slow-Release Fertilizer Composite Derived from Waste Straw That Improves Water Retention and Agricultural Yield. *Science of the Total Environment* 2021, *768*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144978.

(125) Wu, F.; Zhang, Y.; Liu, L.; Yao, J. Synthesis and Characterization of a Novel Cellulose-g-Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide) Superabsorbent Composite Based on Flax Yarn Waste. *Carbohydr Polym* 2012, *87* (4), 2519–2525. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.028.

(126) Zhou, T.; Wang, Y.; Huang, S.; Zhao, Y. Synthesis Composite Hydrogels from Inorganic-Organic Hybrids Based on Leftover Rice for Environment-Friendly Controlled-Release Urea Fertilizers. *Science of the Total Environment* 2018, *615*, 422–430. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.084.

(127) Olad, A.; Gharekhani, H.; Mirmohseni, A.; Bybordi, A. Synthesis, Characterization, and Fertilizer Release Study of the Salt and PH-Sensitive NaAlg-g-Poly(AA-Co-AAm)/RHA Superabsorbent Nanocomposite. *Polymer Bulletin* 2017, *74* (8), 3353–3377. https://doi.org/10.1007/s00289-016-1899-5.

(128) Zhang, X.; Liu, Y.; Lu, P.; Zhang, M. Preparation and Properties of Hydrogel Based on Sawdust Cellulose for Environmentally Friendly Slow Release Fertilizers. *Green Processing and Synthesis* 2020, *9* (1), 139–152. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0015.

(129) Zhang, X.; Liu, Y.; Lu, P.; Zhang, M. Preparation and Properties of Hydrogel Based on Sawdust Cellulose for Environmentally Friendly Slow Release Fertilizers. *Green Processing and Synthesis* 2020, *9* (1), 139–152. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0015.

(130) Qi, X.; Guo, Y.; Chen, Q.; Zhao, X.; Ao, X. Preparation and Performance of a Kitchen Waste Oil-Modified Polyvinyl Alcohol-Grafted Urea Slow-Release Fertilizer. *J Appl Polym Sci* 2021, *139* (2). https://doi.org/10.1002/app.51484.

(131) Lohmousavi, S. M.; Abad, H. H. S.; Noormohammadi, G.; Delkhosh, B. Synthesis and Characterization of a Novel Controlled Release Nitrogen-Phosphorus Fertilizer Hybrid Nanocomposite Based on Banana Peel Cellulose and Layered Double Hydroxides Nanosheets. *Arabian Journal of Chemistry* 2020, *13* (9), 6977–6985. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.042.

(132) An, X.; Wu, Z.; Qin, H.; Liu, X.; He, Y.; Xu, X.; Li, T.; Yu, B. Integrated Co-Pyrolysis and Coating for the Synthesis of a New Coated Biochar-Based Fertilizer with Enhanced Slow-Release Performance. *J Clean Prod* 2020, 124642. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124642.

(133) Legras-Lecarpentier, D.; Stadler, K.; Weiss, R.; Guebitz, G. M.; Nyanhongo, G. S. Enzymatic Synthesis of 100% Lignin Biobased Granules as Fertilizer Storage and Controlled Slow Release Systems. *ACS Sustain Chem Eng* 2019, *7* (14), 12621–12628. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02689.

(134) Rattanamanee, A.; Niamsup, H.; Srisombat, L. ongnuan; Punyodom, W.; Watanesk, R.; Watanesk, S. Role of Chitosan on Some Physical Properties and the Urea Controlled Release of the Silk Fibroin/Gelatin Hydrogel. *J Polym Environ* 2015, *23* (3), 334–340. https://doi.org/10.1007/s10924-014-0703-6.

(135) Qi, T.; Lü, S.; Zhang, S. F.; Bai, X.; Chen, J.; Huang, M.; Liu, M. Zein Coated Porous Carboxymethyl Starch Fertilizer for Iron Promoting and Phosphate Sustainable Release. *J Clean Prod* 2020, *258*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120778.

(136) Versino, F.; Urriza, M.; García, M. A. Eco-Compatible Cassava Starch Films for Fertilizer Controlled-Release. *Int J Biol Macromol* 2019, *134*, 302–307. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.037.

(137) Karunarathna, M. H. J. S.; Hatten, Z. R.; Bailey, K. M.; Lewis, E. T.; Morris, A. L.; Kolk, A. R.; Laib, J. C.; Tembo, N.; Williams, R. A.; Phillips, B. T.; Ash, B. L.; Midden, W. R.; Ostrowski, A. D. Reclaiming Phosphate from Waste Solutions with Fe(III)-Polysaccharide Hydrogel Beads for Photo-Controlled-Release Fertilizer. *J Agric Food Chem* 2019, *67* (44), 12155–12163. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02860.

(138) An, X.; Yu, J.; Yu, J.; Tahmasebi, A.; Wu, Z.; Liu, X.; Yu, B. Incorporation of Biochar into Semi-Interpenetrating Polymer Networks through Graft Co-Polymerization for the Synthesis of New Slow-Release Fertilizers. *J Clean Prod* 2020, *272*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122731.

(139) Mulder, W. J.; Gosselink, R. J. A.; Vingerhoeds, M. H.; Harmsen, P. F. H.; Eastham, D. Lignin Based Controlled Release Coatings. *Ind Crops Prod* 2011, *34* (1), 915–920. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.011.

(140) Irfan, S. A.; Razali, R.; KuShaari, K. Z.; Mansor, N.; Azeem, B.; Ford Versypt, A. N. A Review of Mathematical Modeling and Simulation of Controlled-Release Fertilizers. *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V. February 10, 2018, pp 45–54. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.017.

(141) Rozo, G.; Bohorques, L.; Santamaría, J. Controlled Release Fertilizer Encapsulated by a κ-Carrageenan Hydrogel. *Polimeros* 2019, *29* (3), 2–8. https://doi.org/10.1590/0104-1428.02719.

(142) Sathisaran, I.; Balasubramanian, M. Physical Characterization of Chitosan/Gelatin-Alginate Composite Beads for Controlled Release of Urea. *Heliyon* 2020, *6* (11), e05495. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05495.

(143) Azeem, B.; KuShaari, K.; Man, Z. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material. *Procedia Eng* 2016, *148* (November), 282–289. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.615.

(144) Jia, X.; Zhang, G.; Hu, J.; Liu, Z.; Wang, H.; Zhou, F. Polydopamine Film Coated Controlled-Release Multielement Compound Fertilizer Based on Mussel-Inspired Chemistry. *J Agric Food Chem* 2013, *61* (12).

(145) Lubkowski, K.; Smorowska, A.; Grzmil, B.; Kozłowska, A. Controlled-Release Fertilizer Prepared Using a Biodegradable Aliphatic Copolyester of Poly(Butylene Succinate) and Dimerized Fatty Acid. *J Agric Food Chem* 2015, *63* (10), 2597–2605. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00518.

(146) Sofyane, A.; Ablouh, E.; Lahcini, M.; Elmeziane, A.; Khouloud, M.; Kaddami, H.; Raihane, M. Slow-Release Fertilizers Based on Starch Acetate/Glycerol/Polyvinyl Alcohol Biocomposites for Sustained Nutrient Release. *Mater Today Proc* 2020, No. xxxx. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.319.

(147) da Cruz, D. F.; Bortoletto-Santos, R.; Guimarães, G. G. F.; Polito, W. L.; Ribeiro, C. Role of Polymeric Coating on the Phosphate Availability as a Fertilizer: Insight from Phosphate Release by Castor Polyurethane Coatings. *J Agric Food Chem* 2017, *65* (29), 5890–5895. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01686.

(148) Liu, X.; Yang, Y.; Gao, B.; Li, Y. Organic Silicone-Modified Transgenic Soybean Oil as Bio-Based Coating Material for Controlled-Release Urea Fertilizers. *J Appl Polym Sci* 2016, *133* (41), 1–8. https://doi.org/10.1002/app.44097.

(149) Chen, S.; Han, Y.; Yang, M.; Zhu, X.; Liu, C.; Liu, H.; Zou, H. Hydrophobically Modified Water-Based Polymer for Slow-Release Urea Formulation. *Prog Org Coat* 2020, *149* (September), 105964. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105964.

(150) Hermida, L.; Agustian, J. Slow Release Urea Fertilizer Synthesized through Recrystallization of Urea Incorporating Natural Bentonite Using Various Binders. *Environ Technol Innov* 2019, *13*, 113–121. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.11.005.

(151) Lu, H.; Tian, H.; Liu, Z.; Zhang, M.; Zhao, C.; Guo, Y.; Guan, R.; Chen, Q.; Yu, X.; Wang, H.; Zheng, L. Polyolefin Wax Modification Improved Characteristics of Nutrient Release from Biopolymer-Coated Phosphorus Fertilizers. *ACS Omega* 2019, *4* (23), 20402–20409. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03348.

(152) Azeem, B.; KuShaari, K. Z.; Man, Z.; Irfan, S. A. Parametric Study of Tumbling Fluidized Bed to Evaluate Nitrogen Release Characteristics of Biopolymer-Coated Controlled Release Urea. *Chem Eng Commun* 2018, *205* (10), 1397–1414. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1451993.

(153) Niu, Y.; Li, H. Controlled Release of Urea Encapsulated by Starch-g-Poly(Vinyl Acetate). *Ind Eng Chem Res* 2012, *51* (38), 12173–12177. https://doi.org/10.1021/ie301684p.

(154) Araújo, B. R.; Romão, L. P. C.; Doumer, M. E.; Mangrich, A. S. Evaluation of the Interactions between Chitosan and Humics in Media for the Controlled Release of Nitrogen Fertilizer. *J Environ Manage* 2017, *190*, 122–131. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.059.

(155) Wu, Z.; Zhao, Y.; Kaleem, I.; Li, C. Preparation of Calcium-Alginate Microcapsuled Microbial Fertilizer Coating Klebsiella Oxytoca Rs-5 and Its Performance under Salinity Stress. *Eur J Soil Biol* 2011, *47* (2), 152–159. https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2010.11.008.

(156) He, Y.; Wu, Z.; Tu, L.; Han, Y.; Zhang, G.; Li, C. Encapsulation and Characterization of Slow-Release Microbial Fertilizer from the Composites of Bentonite and Alginate. *Appl Clay Sci* 2015, *109–110*, 68–75. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.001.

(157) Fu, J.; Wang, C.; Chen, X.; Huang, Z.; Chen, D. Classification Research and Types of Slow Controlled Release Fertilizers (SRFs) Used - a Review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Taylor and Francis Inc. September 25, 2018, pp 2219–2230. https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1499757.

(158) Wang, Y.; Liu, M.; Ni, B.; Xie, L. κ-Carrageenan-Sodium Alginate Beads and Superabsorbent Coated Nitrogen Fertilizer with Slow-Release, Water-Retention, and Anticompaction Properties. *Ind Eng Chem Res* 2012, *51* (3), 1413–1422. https://doi.org/10.1021/ie2020526.

(159) Zhang, X.; Jiang, Y.; Jia, C.; Lu, P.; Chen, H. Preparation and Characterization of Polyurethane Based on Dimer Acid for Environment-Friendly Controlled Release

Fertilizers. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 2019, *58* (14), 1571–1584. https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563134.

(160) Vudjung, C.; Saengsuwan, S. Biodegradable IPN Hydrogels Based on Pre-Vulcanized Natural Rubber and Cassava Starch as Coating Membrane for Environment-Friendly Slow-Release Urea Fertilizer. *J Polym Environ* 2018, *26* (9), 3967–3980. https://doi.org/10.1007/s10924-018-1274-8.

(161) Castro-Enríquez, D. D.; Rodríguez-Félix, F.; Ramírez-Wong, B.; Torres-Chávez, P. I.; Castillo-Ortega, M. M.; Rodríguez-Félix, D. E.; Armenta-Villegas, L.; Ledesma-Osuna, A. I. Preparation, Characterization and Release of Urea from Wheat Gluten Electrospun Membranes. *Materials* 2012, *5* (12), 2903–2916. https://doi.org/10.3390/ma5122903.

(162) Azeem, B.; KuShaari, K.; Naqvi, M.; Keong, L. K.; Almesfer, M. K.; Al-Qodah, Z.; Naqvi, S. R.; Elboughdiri, N. Production and Characterization of Controlled Release Urea Using Biopolymer and Geopolymer as Coating Materials. *Polymers (Basel)* 2020, *12* (2). https://doi.org/10.3390/polym12020400.

(163) Liang, Y.; Cao, X.; Zhao, L.; Xu, X.; Harris, W. Phosphorus Release from Dairy Manure, the Manure-Derived Biochar, and Their Amended Soil: Effects of Phosphorus Nature and Soil Property. *J Environ Qual* 2014, *43* (4), 1504–1509. https://doi.org/10.2134/jeq2014.01.0021.

(164) Noppakundilograt, S.; Pheatcharat, N.; Kiatkamjornwong, S. Multilayer-Coated NPK Compound Fertilizer Hydrogel with Controlled Nutrient Release and Water Absorbency. *J Appl Polym Sci* 2014, *132* (2), 1–11. https://doi.org/10.1002/app.41249.

(165) Ni, B.; Liu, M.; Lü, S.; Xie, L.; Wang, Y. Environmentally Friendly Slow-Release Nitrogen Fertilizer. *J Agric Food Chem* 2011, *59* (18), 10169–10175. https://doi.org/10.1021/jf202131z.

(166) Iftime, M. M.; Ailiesei, G. L.; Ungureanu, E.; Marin, L. Designing Chitosan Based Eco-Friendly Multifunctional Soil Conditioner Systems with Urea Controlled Release and Water Retention. *Carbohydr Polym* 2019, *223* (April), 115040. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115040.

(167) Xiaoyu, N.; Yuejin, W.; Zhengyan, W.; Lin, W.; Guannan, Q.; Lixiang, Y. A Novel Slow-Release Urea Fertiliser: Physical and Chemical Analysis of Its Structure and Study of Its Release Mechanism. *Biosyst Eng* 2013, *115* (3), 274–282. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.04.001.

(168) Saruchi; Kaith, B. S.; Kumar, V.; Jindal, R. Biodegradation Study of Enzymatically Catalyzed Interpenetrating Polymer Network: Evaluation of Agrochemical Release and Impact on Soil Fertility. *Biotechnology Reports* 2016, *9*, 74–81. https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.12.004.

(169) Zhao, X.; Qi, X.; Chen, Q.; Ao, X.; Guo, Y. Sulfur-Modified Coated Slow-Release Fertilizer Based on Castor Oil: Synthesis and a Controlled-Release Model. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, *8* (49), 18044–18053. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06056.

(170) Papadopoulou, V.; Kosmidis, K.; Vlachou, M.; Macheras, P. On the Use of the Weibull Function for the Discernment of Drug Release Mechanisms. *Int J Pharm* 2006, *309* (1–2), 44–50. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.10.044.

(171) Ramli, R. A. Slow Release Fertilizer Hydrogels: A Review. *Polymer Chemistry*. Royal Society of Chemistry December 7, 2019, pp 6073–6090. https://doi.org/10.1039/c9py01036j.

(172) Lum, Y. H.; Shaaban, A.; Mitan, N. M. M.; Dimin, M. F.; Mohamad, N.; Hamid, N.; Se, S. M. Characterization of Urea Encapsulated by Biodegradable Starch-PVA-Glycerol. *J Polym Environ* 2013, *21* (4), 1083–1087. https://doi.org/10.1007/s10924-012-0552-0.

(173) Haque, F.; Fan, C.; Lee, Y. Y. From Waste to Value: Addressing the Relevance of Waste Recovery to Agricultural Sector in Line with Circular Economy. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd August 20, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137873.

(174) Gutiérrez, C. A.; Ledezma-Delgadillo, A.; Juárez-Luna, G.; Neri-Torres, E. E.; Ibanez, J. G.; Quevedo, I. R. Production, Mechanisms, and Performance of Controlled-Release Fertilizers Encapsulated with Biodegradable-Based Coatings. *ACS Agricultural Science & Technology* 2022. https://doi.org/10.1021/acsagscitech.2c00077.

(175) Ghobashy, M. M.; Amin, M. A.; Mustafa, A. E.; El-diehy, M. A.; El-Damhougy, B. K.; Nady, N. Synthesis and Application of a Multifunctional Poly (Vinyl Pyrrolidone)-Based Superabsorbent Hydrogel for Controlled Fertilizer Release and Enhanced Water Retention in Drought-Stressed Pisum Sativum Plants. *Sci Rep* 2024, *14* (1). https://doi.org/10.1038/s41598-024-76255-7.

(176) Zhu, J.; Zhang, Z.; Wen, Y.; Song, X.; Tan, W. K.; Ong, C. N.; Li, J. Recent Advances in Superabsorbent Hydrogels Derived from Agro Waste Materials for Sustainable Agriculture: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society 2024. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.4c04970.

(177) Kassem, I.; Ablouh, E. H.; El Bouchtaoui, F. Z.; Hannache, H.; Ghalfi, H.; Sehaqui, H.; El Achaby, M. Cellulose Nanofibers/Engineered Biochar Hybrid Materials as Biodegradable Coating for Slow-Release Phosphate Fertilizers. *ACS Sustain Chem Eng* 2022, *10* (46), 15250–15262. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04953.

(178) Skrzypczak, D.; Gil, F.; Izydorczyk, G.; Mikula, K.; Gersz, A.; Hoppe, V.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A. Innovative Bio-Waste-Based Multilayer Hydrogel Fertilizers as a New Solution for Precision Agriculture. *J Environ Manage* 2022, *321*. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116002.

(179) Zainul, N. A.; Zulkifli, A.; Gunaseelan, S.; Palanivelu, S. D.; Salleh, K. M.; Hafiz, M.; Othman, C.; Zakaria, S. Polymers Regenerated Cellulose Products for Agricultural and Their Potential: A Review. 2021. https://doi.org/10.3390/polym.

(180) Rop, K.; Mbui, D.; Njomo, N.; Karuku, G. N.; Ajayi, R. F. Biodegradable Water Hyacinth Cellulose-Graft-Poly(Ammonium Acrylate-Co-Acrylic Acid) Polymer Hydrogel for Potential Agricultural Application. *Heliyon* 2019, *5* (3). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.

(181) Liu, Z.; Hu, Y.; Dong, R.; Zhang, S.; Li, H.; Chen, R. Synthesis and Characterization of Novel Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) Biodegradable Mulch Films. *Ind Crops Prod* 2024, *222*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119548.

(182) Das, D.; Bhattacharjee, S.; Bhaladhare, S. Preparation of Cellulose Hydrogels and Hydrogel Nanocomposites Reinforced by Crystalline Cellulose Nanofibers (CNFs) as a Water Reservoir for Agriculture Use. *ACS Appl Polym Mater* 2023, *5* (4), 2895–2904. https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00109.

(183) Chen, Y.; Yang, S.; Qiu, Z.; Li, Y.; Qiu, F.; Zhang, T. Fabrication of Flexible AgNW/Cellulose Hybrid Film with Heat Preservation and Antibacterial Properties for Agriculture Application. *Cellulose* 2021, *28* (13), 8693–8704. https://doi.org/10.1007/s10570-021-04097-x.

(184) Xu, Y.; Li, Q.; Man, L. Bamboo-Derived Carboxymethyl Cellulose for Liquid Film as Renewable and Biodegradable Agriculture Mulching. *Int J Biol Macromol* 2021, *192*, 611–617. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.152.

(185) Regmi, S.; Janaswamy, S. Biodegradable Films from Soyhull Cellulosic Residue with UV Protection and Antioxidant Properties Improve the Shelf-Life of Post-Harvested Raspberries. *Food Chem* 2024, *460*. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140672.

(186) Nazeri, S.; Moghadam, P. N. Synthesis of Hydrogel Based on Poly (Acrylic Acid-Co-Vinyl Acetate) Grafted on Modified Recycled Cellulose for Use in Fertilizer Slow-Release System. *Advances in Polymer Technology* 2024, *2024*. https://doi.org/10.1155/2024/5389483.

(187) Abou-Baker, N. H.; Ouis, M.; Abd-Eladl, M.; Ibrahim, M. M. Transformation of Lignocellulosic Biomass to Cellulose-Based Hydrogel and Agriglass to Improve Beans Yield. *Waste Biomass Valorization* 2020, *11* (7), 3537–3551. https://doi.org/10.1007/s12649-019-00699-6.

(188) Rop, K.; Mbui, D.; Karuku, G. N.; Michira, I.; Njomo, N. Characterization of Water Hyacinth Cellulose-g-Poly(Ammonium Acrylate-Co-Acrylic Acid)/Nano-Hydroxyapatite Polymer Hydrogel Composite for Potential Agricultural Application. *Results Chem* 2020, *2*. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2019.100020.

(189) Toribio-Cuaya, H.; Pedraza-Segura, L.; Macías-Bravo, S.; Gonzalez-García, I.; Vasquez-Medrano, R.; Favela-Torres, E. *E-ISSN: 2249-1929 Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences An International Peer Review E-3 Journal of Sciences Available Online Atwww.Jcbsc.Org CODEN ( USA): JCBPAT Research Article 28 JCBPS; Section D: Dev. of Biotechno. Process; Special Issue*; 2014; Vol. 4. www.jcbsc.org.

(190) Toribio-Cuaya, H.; Macías-Bravo, S.; Vasquez-Medrano, R. *Characterization of Lignocellulosic Biomass Using Five Simple Steps*; 2014. www.jcbsc.org.

(191) Riseh, R. S.; Vazvani, M. G.; Hassanisaadi, M.; Thakur, V. K. Agricultural Wastes: A Practical and Potential Source for the Isolation and Preparation of Cellulose and Application in Agriculture and Different Industries. *Ind Crops Prod* 2024, *208*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904.

(192) Escamilla-García, M.; García-García, M. C.; Gracida, J.; Hernández-Hernández, H. M.; Granados-Arvizu, J. Á.; Di Pierro, P.; Regalado-González, C. Properties and Biodegradability of Films Based on Cellulose and Cellulose Nanocrystals from Corn Cob in Mixture with Chitosan. *Int J Mol Sci* 2022, *23* (18). https://doi.org/10.3390/ijms231810560.

(193) Garnett, M. T.; Senthil Kumar, H. K.; Beckingham, B. S.; Alexander, S. L. M. Extraction of Cellulose from Restaurant Food Waste. *RSC Sustainability* 2023, *2* (1), 170–178. https://doi.org/10.1039/d3su00192j.

(194) Bellesia, T.; Carullo, D.; Fachin, A.; Caneva, E.; Farris, S. A Soft Processing Technology for the Extraction of Cellulose from Plant Residues and Agri-Food Wastes. *Food Biosci* 2024, *62*. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105141.

(195) Reddy, K. O.; Uma Maheswari, C.; Muzenda, E.; Shukla, M.; Rajulu, A. V. Extraction and Characterization of Cellulose from Pretreated Ficus (Peepal Tree) Leaf Fibers. *Journal of Natural Fibers* 2016, *13* (1), 54–64. https://doi.org/10.1080/15440478.2014.984055.

(196) Zhou, Y.; Hu, Y.; Tan, Z.; Zhou, T. Cellulose Extraction from Rice Straw Waste for Biodegradable Ethyl Cellulose Films Preparation Using Green Chemical Technology. *J Clean Prod* 2024, *439*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140839.

(197) Reddy, J. P.; Rhim, J. W. Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic. *Journal of Natural Fibers* 2018, *15* (4), 465–473. https://doi.org/10.1080/15440478.2014.945227.

(198) Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K. *Open Access RESEARCH Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance*; 2010. http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10.

(199) Emenike, E. C.; Iwuozor, K. O.; Saliu, O. D.; Ramontja, J.; Adeniyi, A. G. Advances in the Extraction, Classification, Modification, Emerging and Advanced Applications of Crystalline Cellulose: A Review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. Elsevier Ltd December 1, 2023. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100337.

(200) Hult, E.-L.; Iversen, T.; Sugiyama, J. *Characterization of the Supermolecular Structure of Cellulose in Wood Pulp Fibres*; 2003.

(201) Nindiyasari, F.; Griesshaber, E.; Zimmermann, T.; Manian, A. P.; Randow, C.; Zehbe, R.; Fernandez-Diaz, L.; Ziegler, A.; Fleck, C.; Schmahl, W. W. Characterization and

Mechanical Properties Investigation of the Cellulose/Gypsum Composite. *J Compos Mater* 2016, *50* (5), 657–672. https://doi.org/10.1177/0021998315580826.

(202) Salem, K. S.; Kasera, N. K.; Rahman, M. A.; Jameel, H.; Habibi, Y.; Eichhorn, S. J.; French, A. D.; Pal, L.; Lucia, L. A. Comparison and Assessment of Methods for Cellulose Crystallinity Determination. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry August 17, 2023, pp 6417–6446. https://doi.org/10.1039/d2cs00569g.

(203) Deepa, B.; Abraham, E.; Cordeiro, N.; Mozetic, M.; Mathew, A. P.; Oksman, K.; Faria, M.; Thomas, S.; Pothan, L. A. Utilization of Various Lignocellulosic Biomass for the Production of Nanocellulose: A Comparative Study. *Cellulose* 2015, *22* (2), 1075–1090. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0554-x.

(204) Mondal, M. S.; Hussain, S. Z.; Roy, P.; Halder, C. Development of High-Performance Composite via Innovative Route Using Water Hyacinth Extracted Nanocellulose and Analysis of Its Physical Properties. *Heliyon* 2023, *9* (12). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23095.

(205) Pakutsah, K.; Aht-Ong, D. Facile Isolation of Cellulose Nanofibers from Water Hyacinth Using Water-Based Mechanical Defibrillation: Insights into Morphological, Physical, and Rheological Properties. *Int J Biol Macromol* 2020, *145*, 64–76. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.172.

(206) Anirudhan, T. S.; Tharun, A. R.; Rejeena, S. R. Investigation on Poly(Methacrylic Acid)-Grafted Cellulose/Bentonite Superabsorbent Composite: Synthesis, Characterization, and Adsorption Characteristics of Bovine Serum Albumin. *Ind Eng Chem Res* 2011, *50* (4), 1866–1874. https://doi.org/10.1021/ie101918m.

(207) Malekzadeh, E.; Tatari, A.; Dehghani Firouzabadi, M. Effects of Biodegradation of Starch-Nanocellulose Films Incorporated with Black Tea Extract on Soil Quality. *Sci Rep* 2024, *14* (1). https://doi.org/10.1038/s41598-024-69841-2.

(208) Lang, Q.; Liu, C.; Zhu, X.; Zhang, C.; Zhang, S.; Li, L.; Liu, S.; Chen, H. Fabrication and Characterization of Degradable Crop-Straw-Fiber Composite Film Using In Situ Polymerization with Melamine–Urea–Formaldehyde Prepolymer for Agricultural Film Mulching. *Materials* 2022, *15* (15). https://doi.org/10.3390/ma15155170.

(209) Venkateshaiah, A.; Padil, V. V. T.; Nagalakshmaiah, M.; Waclawek, S.; Černík, M.; Varma, R. S. Microscopic Techniques for the Analysis of Micro and Nanostructures of Biopolymers and Their Derivatives. *Polymers*. MDPI AG March 1, 2020. https://doi.org/10.3390/polym12030512.

(210) Lubkowski, K.; Smorowska, A.; Grzmil, B.; Kozłowska, A. Controlled-Release Fertilizer Prepared Using a Biodegradable Aliphatic Copolyester of Poly(Butylene Succinate) and Dimerized Fatty Acid. *J Agric Food Chem* 2015, *63* (10), 2597–2605. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00518.

(211) Ramesh, K.; Raghavan, V. Agricultural Waste-Derived Biochar-Based Nitrogenous Fertilizer for Slow-Release Applications. *ACS Omega* 2024, *9* (4), 4377–4385. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06687.

(212) Zhang, S.; Zhang, S.; Zhang, S.; Yang, Y.; Yang, Y.; Tong, Z.; Gao, B.; Gao, N.; Shen, T.; Wan, Y.; Yu, Z.; Liu, L.; Ma, X.; Guo, Y.; Fugice, J.; Li, Y. C. Self-Assembly of Hydrophobic and Self-Healing Bionanocomposite-Coated Controlled-Release Fertilizers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020, *12* (24), 27598–27606. https://doi.org/10.1021/acsami.0c06530.

(213) Essawy, H. A.; Ghazy, M. B. M.; El-Hai, F. A.; Mohamed, M. F. Superabsorbent Hydrogels via Graft Polymerization of Acrylic Acid from Chitosan-Cellulose Hybrid and Their Potential in Controlled Release of Soil Nutrients. *Int J Biol Macromol* 2016, *89*, 144–151. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.071.

(214) Scarcella, J. V.; Lopes, M. S.; Silva, E. K.; Andrade, G. S. S. Valorization of Okara By-Product for Obtaining Soluble Dietary Fibers and Their Use in Biodegradable Carboxymethyl Cellulose-Based Film. *Int J Biol Macromol* 2024, *280*. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136032.

(215) França, D.; Medina, Â. F.; Messa, L. L.; Souza, C. F.; Faez, R. Chitosan Spray-Dried Microcapsule and Microsphere as Fertilizer Host for Swellable − Controlled Release Materials. *Carbohydr Polym* 2018, *196*, 47–55. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.014.

(216) Pedraza-Segura, L. L.; Gutiérrez, C. A.; Maldonado-Ruiz-Esparza, K. G.; Quevedo, I. R. Plant Growth-Promoting Microorganisms (PGPMs): A Path to Sustainable Agriculture and Ecosystem Restoration. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2024. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95486-0.00094-6.

(217) Messa, L. L.; Souza, C. F.; Faez, R. Spray-Dried Potassium Nitrate-Containing Chitosan/Montmorillonite Microparticles as Potential Enhanced Efficiency Fertilizer. *Polym Test* 2020, *81*. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106196.

(218) Hamed, R.; Jodeh, S.; Alkowni, R. Nano Bio Fertilizer Capsules for Sustainable Agriculture. *Sci Rep* 2024, *14* (1). https://doi.org/10.1038/s41598-024-62973-5.

(219) Keshani, S.; Daud, W. R. W.; Nourouzi, M. M.; Namvar, F.; Ghasemi, M. Spray Drying: An Overview on Wall Deposition, Process and Modeling. *J Food Eng* 2015, *146*, 152–162. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.09.004.

(220) Schoebitz, M.; Belchí, M. D. L. Encapsulation Techniques for Plant Growth-Promoting Rhizobacteria. In *Bioformulations: For Sustainable Agriculture*; Springer International Publishing, 2016; pp 251–265. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2779-3_14.

(221) Liu, P.; Woo, M. W.; An, J.; Razmi, R.; Dang, X.; Shan, Z. Spray-Drying-Assisted Electrochemical Synthesis: A Facile and Green Strategy for the Fabrication and Functionalization of Cellulose-Gelatin Powders. *Ind Eng Chem Res* 2021, *60* (33), 12307–12315. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01871.

(222) Olivares, E. C.; Olivares-Romero, J. L.; Barrera-Méndez, F. Microencapsulation of Potassium Phosphate in Chitosan and the Effect of Spray Drying Operating Variables on the Particle Size. *J Mex Chem Soc* 2018, *62* (3), 67–74. https://doi.org/10.29356/jmcs.v62i3.452.

(223) Tokárová, V.; Kašpar, O.; Knejzlík, Z.; Ulbrich, P.; Štěpánek, F. Development of Spray-Dried Chitosan Microcarriers for Nanoparticle Delivery. *Powder Technol* 2013, *235*, 797–7805. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.005.

(224) Vargas, V.; Saldarriaga, S.; Sánchez, F. S.; Cuellar, L. N.; Paladines, G. M. Effects of the Spray-Drying Process Using Maltodextrin on Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of the Pulp of the Tropical Fruit Açai (Euterpe Oleracea Mart.). *Heliyon* 2024, *10* (13). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33544.

(225) Piñón-Balderrama, C. I.; Leyva-Porras, C.; Terán-Figueroa, Y.; Espinosa-Solís, V.; Álvarez-Salas, C.; Saavedra-Leos, M. Z. Encapsulation of Active Ingredients in Food Industry by Spray-Drying and Nano Spray-Drying Technologies. *Processes*. MDPI AG August 1, 2020. https://doi.org/10.3390/PR8080889.

(226) Ali, M.; Cybulska, J.; Frąc, M.; Zdunek, A. Application of Polysaccharides for the Encapsulation of Beneficial Microorganisms for Agricultural Purposes: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V. July 31, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125366.

(227) Riseh, R. S.; Tamanadar, E.; Pour, M. M.; Thakur, V. K. Novel Approaches for Encapsulation of Plant Probiotic Bacteria with Sustainable Polymer Gums: Application in the Management of Pests and Diseases. *Advances in Polymer Technology* 2022, *2022*. https://doi.org/10.1155/2022/4419409.

(228) Zheng, X. F.; Lian, Q.; Yang, H.; Wang, X. Surface Molecularly Imprinted Polymer of Chitosan Grafted Poly(Methyl Methacrylate) for 5-Fluorouracil and Controlled Release. *Sci Rep* 2016, *6*. https://doi.org/10.1038/srep21409.

(229) De la Torre González, F. J.; Avendaño, D. O. G.; Mathis, A. C. G.; Kirchmayr, M. R. Evaluation of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry for Differentiation of Pichia Kluyveri Strains Isolated from Traditional Fermentation Processes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2018, *32* (17), 1514–1520. https://doi.org/10.1002/rcm.8192.

(230) Radhakumary, C.; Damodaran Nair, P.; Mathew, S.; Nair, R. Biopolymer Composite of Chitosan and Methyl Methacrylate for Medical Applications. *Trends Biomater Artif Organs* 2005.

(231) Liu, Y.; Li, Y.; Lv, J.; Wu, G.; Li, J. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Chitosan Initiated by Potassium Ditelluratocuprate(III). *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* 2005, *42 A* (9), 1169–1180. https://doi.org/10.1080/10601320500189414.

(232) Guo, H.; Li, F.; Qiu, H.; Liu, J.; Qin, S.; Hou, Y.; Wang, C. Preparation and Characterization of Chitosan Nanoparticles for Chemotherapy of Melanoma Through Enhancing Tumor Penetration. *Front Pharmacol* 2020, *11*. https://doi.org/10.3389/fphar.2020.00317.

(233) Dini, E.; Alexandridou, S.; Kiparissides, C. Synthesis and Characterization of Cross-Linked Chitosan Microspheres for Drug Delivery Applications. *J Microencapsul* 2003, *20* (3), 375–385. https://doi.org/10.1080/0265204031000093078.

(234) El-Naggar, N. E. A.; Eltarahony, M.; Hafez, E. E.; Bashir, S. I. Green Fabrication of Chitosan Nanoparticles Using Lavendula Angustifolia, Optimization, Characterization and In-vitro Antibiofilm Activity. *Sci Rep* 2023, *13* (1). https://doi.org/10.1038/s41598-023-37660-6.

(235) Santos, B. R. Dos; Bacalhau, F. B.; Pereira, T. D. S.; Souza, C. F.; Faez, R. Chitosan-Montmorillonite Microspheres: A Sustainable Fertilizer Delivery System. *Carbohydr Polym* 2015, *127*, 340–346. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.064.

(236) Hanrahan, G. Soil Chemistry. In *Key Concepts in Environmental Chemistry*; Elsevier, 2012; pp 245–262. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374993-2.10008-1.

(237) Motasim, A. M.; Samsuri, Abd. W.; Nabayi, A.; Akter, A.; Haque, M. A.; Abdul Sukor, A. S.; Adibah, A. Mohd. Urea Application in Soil: Processes, Losses, and Alternatives—a Review. *Discover Agriculture* 2024, *2* (1). https://doi.org/10.1007/s44279-024-00060-z.

(238) Chi, Y.; Wang, D.; Jiang, M.; Chu, S.; Wang, B.; Zhi, Y.; Zhou, P.; Zhang, D. Microencapsulation of Bacillus Megaterium NCT-2 and Its Effect on Remediation of Secondary Salinization Soil. *J Microencapsul* 2020, *37* (2), 134–143. https://doi.org/10.1080/02652048.2019.1705409.

(239) Lopes, M. M.; Oliveira-Paiva, C. A. de; Farinas, C. S. Modification of Pectin/Starch-Based Beads with Additives to Improve Bacillus Subtilis Encapsulation for Agricultural Applications. *Int J Biol Macromol* 2023, *246*. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125646.

(240) Lodi, L. A.; Borges, R.; Lopes, M. M.; Graciano, V. A.; Bortoletto-Santos, R.; Barud, H. S.; Oliveira-Paiva, C. A. de; Ribeiro, C.; Farinas, C. S. Spray-Drying Microencapsulation of Bacillus Megaterium in PVA/Cationic Starch/Zinc Oxide for Promoting Growth and Zinc Availability in Soybean Plants. *ACS Agricultural Science and Technology* 2024. https://doi.org/10.1021/acsagscitech.4c00476.

(241) Raliya, R.; Saharan, V.; Dimkpa, C.; Biswas, P. Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture: Current State and Future Perspectives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society July 5, 2018, pp 6487–6503. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02178.

(242) Lawrencia, D.; Wong, S. K.; Low, D. Y. S.; Goh, B. H.; Goh, J. K.; Ruktanonchai, U. R.; Soottitantawat, A.; Lee, L. H.; Tang, S. Y. Controlled Release Fertilizers: A Review on

Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants* 2021, *10* (2), 1–26. https://doi.org/10.3390/plants10020238.

(243) Muñoz López, C. A.; Peeters, K.; Van Impe, J. Data-Driven Modeling of the Spray Drying Process. Process Monitoring and Prediction of the Particle Size in Pharmaceutical Production. *ACS Omega* 2024, *9* (24), 25678–25693. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08032.

(244) Cotabarren, I. M.; Bertín, D.; Razuc, M.; Ramírez-Rigo, M. V.; Piña, J. Modelling of the Spray Drying Process for Particle Design. *Chemical Engineering Research and Design* 2018, *132*, 1091–1104. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.012.

(245) Oakley, D. E. Spray Dryer Modeling in Theory and Practice. *Drying Technology* 2004, *22* (6), 1371–1402. https://doi.org/10.1081/DRT-120038734.

(246) Langrish, T. A. G. Multi-Scale Mathematical Modelling of Spray Dryers. *J Food Eng* 2009, *93* (2), 218–228. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.019.

(247) Kieviet, F. Modelling Quality in Spray Drying, Eindhoven University of Technology, 1997. https://doi.org/10.6100/IR477431.

(248) Mezhericher, M.; Levy, A.; Borde, I. Modeling of Droplet Drying in Spray Chambers Using 2D and 3D Computational Fluid Dynamics. *Drying Technology* 2009, *27* (3), 359–370. https://doi.org/10.1080/07373930802682940.

(249) Mezhericher, M.; Levy, A.; Borde, I. Spray Drying Modelling Based on Advanced Droplet Drying Kinetics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2010, *49* (11), 1205–1213. https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.09.002.

(250) *CFD Module User's Guide*; 1998. www.comsol.com/blogs.

(251) Longest, P. W.; Farkas, D.; Hassan, A.; Hindle, M. Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulations of Spray Drying: Linking Drying Parameters with Experimental Aerosolization Performance. *Pharm Res* 2020, *37* (6). https://doi.org/10.1007/s11095-020-02806-y.

(252) Zbiciński, I.; Li, X. Conditions for Accurate CFD Modeling of Spray-Drying Process. In *Drying Technology*; 2006; Vol. 24, pp 1109–1114. https://doi.org/10.1080/07373930600778221.

(253) Jubaer, H.; Afshar, S.; Xiao, J.; Chen, X. D.; Selomulya, C.; Woo, M. W. On the Effect of Turbulence Models on CFD Simulations of a Counter-Current Spray Drying Process. *Chemical Engineering Research and Design* 2019, *141*, 592–607. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.024.

(254) Langrish, T. A. G.; Fletcher, D. F. Spray Drying of Food Ingredients and Applications of CFD in Spray Drying. *Chemical Engineering and Processing* 2001, *40* (4), 345–354. https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00113-1.

(255) Hernandez, B.; Francia, V.; Crosby, M.; Ahmadian, H.; Gupta, P.; Martin De Juan, L.; Martin, M. The Use of Optimized Restitution Coefficients to Improve Residence Time Prediction in Computational Fluid Dynamics-Discrete Parcel Method Models for Counter-Current Spray Dryers. *Ind Eng Chem Res* 2021, *60* (47), 17091–17109. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02415.

(256) Zhou, Z.; Langrish, T. A. G.; Cai, S. Using Particle Residence Time Distributions as an Experimental Approach for Evaluating the Performance of Different Designs for a Pilot-Scale Spray Dryer. *Processes* 2022, *11* (1). https://doi.org/10.3390/pr11010040.

(257) Saleh, S. *CFD SIMULATION OF CO-CURRENT SPRAY DRYER Production of Monodisperse Prills View Project*. https://www.researchgate.net/publication/272179937.

(258) Ramírez Hermosa, P. E.; Sánchez-Sáenz, C. M. REDESIGN AND OPTIMIZATION OF A SPRAY-DRYER USING CFD. *Chilean Journal of Agricultural and Animal Sciences* 2023, *39* (2), 239–255. https://doi.org/10.29393/CHJAA39-21ROPC20021.

(259) Pfaff, T.; Thuerey, N.; Cohen, J.; Tariq, S.; Gross, M. Scalable Fluid Simulation Using Anisotropic Turbulence Particles. In *ACM Transactions on Graphics*; 2010; Vol. 29. https://doi.org/10.1145/1866158.1866196.

(260) Sundararajan, P.; Moser, J.; Williams, L.; Chiang, T.; Riordan, C.; Metzger, M.; Zhang-Plasket, F.; Wang, F.; Collins, J.; Williams, J. Driving Spray Drying towards Better Yield: Tackling a Problem That Sticks Around. *Pharmaceutics* 2023, *15* (8). https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15082137.

(261) Gutiérrez Suárez, J. A.; Galeano Urueña, C. H.; Gómez Mejía, A. Parametric CFD Study of Spray Drying Chamber Geometry: Part I—Effects on Airflow Dynamics. *ChemEngineering* 2025, *9* (1). https://doi.org/10.3390/chemengineering9010005.

(262) Tay, J. B. J.; Chua, X.; Ang, C.; Subramanian, G. S.; Tan, S. Y.; Lin, E. M. J.; Wu, W. Y.; Goh, K. K. T.; Lim, K. Effects of Spray-Drying Inlet Temperature on the Production of High-Quality Native Rice Starch. *Processes* 2021, *9* (9). https://doi.org/10.3390/pr9091557.

(263) Baker, C. G. J.; McKenzie, K. A. Energy Consumption of Industrial Spray Dryers. *Drying Technology* 2005, *23* (1-2 SPEC. ISS.), 365–386. https://doi.org/10.1081/DRT-200047665.

(264) Julklang, W.; Golman, B. Effect of Process Parameters on Energy Performance of Spray Drying with Exhaust Air Heat Recovery for Production of High Value Particles. *Appl Energy* 2015, *151*, 285–295. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.069.