

## **NANOFERTILIZANTES EN EL SUELO Y EMISIONES DE ÓXIDO NITROSO**

**Producto 3: Documento de investigación con la caracterización de los nanofertilizantes obtenidos mediante el método de molienda con molino planetario o aleación mecánica.**

**Karen Amorocho, Angélica Niño Gómez, Nathalia Guerrero Pacheco, Fabián Alexis Velandia Ramírez, Rogelio Ospina Ospina, Mónica Andrea Botero Londoño, Julián Mauricio Botero Londoño**

**2025**





Códigos JEL: Q16

FONTAGRO (Fondo Regional de Tecnología Agropecuaria) es un mecanismo único de cooperación técnica entre países de América Latina, el Caribe y España, que promueve la competitividad y la seguridad alimentaria. Las opiniones expresadas en esta publicación son de los autores y no necesariamente reflejan el punto de vista del Banco Interamericano de Desarrollo (BID), del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), FONTAGRO, de sus directorios ejecutivos ni de los países que representan.

El presente documento ha sido preparado por Mónica Andrea Botero Londoño, Julián Mauricio Botero Londoño y Rogelio Ospina Ospina, tomando como base tres tesis de grado realizadas por estudiantes de la Universidad Industrial de Santander: estudiante de maestría Karen Viviana Amoroch Cubides, proyecto titulado “Obtención de nanomateriales por molienda de alta energía para su evaluación en la producción de biomasa y absorción de nitrógeno en cultivos de Ray grass”. Estudiantes Angélica María Niño Gómez y Nathalia Isabel Guerrero Pacheco, proyecto titulado “Producción de nanopartículas de dióxido de titanio por molienda de alta energía para su uso en la agricultura”. Estudiante Fabián Alexis Velandia Ramírez, proyecto titulado “Fabricación y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc (Fabrinano ZnO)”.

Copyright © 2025 Banco Interamericano de Desarrollo. Esta obra se encuentra sujeta a una licencia Creative Commons IGO 3.0 Reconocimiento-NoComercial- SinObrasDerivadas (CC-IGO 3.0 BY-NC-ND) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/igo/legalcode>) y puede ser reproducida para cualquier uso no comercial otorgando el reconocimiento respectivo al BID. No se permiten obras derivadas. Cualquier disputa relacionada con el uso de las obras del BID que no pueda resolverse amistosamente se someterá a arbitraje de conformidad con las reglas de la CNUDMI (UNCITRAL). El uso del nombre del BID para cualquier fin distinto al reconocimiento respectivo y el uso del logotipo del BID no están autorizados por esta licencia CC-IGO y requieren de un acuerdo de licencia adicional. Note que el enlace URL incluye términos y condiciones adicionales de esta licencia.

Esta publicación puede solicitarse a:

**FONTAGRO**

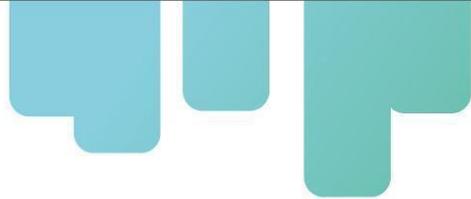
Correo electrónico: [fontagro@fontagro.org](mailto:fontagro@fontagro.org)

[www.fontagro.org](http://www.fontagro.org)



# Tabla de Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>RESUMEN EJECUTIVO</b> .....	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>8</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>8</b>
Caracterización de propiedades morfológicas.....	8
Microscopio de barrido por sonda (AFM) .....	8
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	9
Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	9
Caracterización de propiedades estructurales .....	10
Difracción de Rayos X (XRD).....	10
Caracterización de la composición químicas .....	12
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	12
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>13</b>
Caracterización de nanozeolita.....	13
Microscopio electrónico de barrido (SEM) .....	13
Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	14
Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	15
Difracción de Rayos X (XRD).....	16
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	17
Caracterización de TiO <sub>2</sub> .....	18
Dispersión de luz dinámica (DLS) .....	18
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	20
Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	20
Difracción de Rayos X (XRD).....	21
Caracterizaciones de ZnO .....	21
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	21
Difracción de Luz Dinámica (DLS).....	22
Difracción de Rayos X (XRD).....	23
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>24</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>25</b>
<b>INSTITUCIONES PARTICIPANTES</b> .....	<b>28</b>

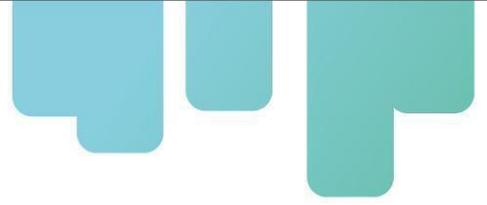


## ÍNDICE CUADROS

Cuadro 1. Significancia asociada al Valor-p de cada variable .....	19
--	----

## ÍNDICE GRÁFICOS

Gráfico 1. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de la Universidad Industrial de Santander .....	9
Gráfico 2. Foto del Equipo de dispersión de luz dinámica de la Universidad Industrial de Santander.....	10
Gráfico 3. Material cristalino .....	11
Gráfico 4. Equipo de difracción de rayos X - XRD (D8 ADVANCE) de la Universidad Industrial de Santander.....	11
Gráfico 5. Equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de la Universidad Industrial de Santander (XPS) .....	12
Gráfico 6. Micrografías SEM de nanopartículas de Zeolita .....	14
Gráfico 7. Micrografías AFM de nanopartículas de Zeolita.....	15
Gráfico 8. Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de muestras de nanoestructuradas bajo las diferentes condiciones estudiadas comparada con zeolita comercial.....	16
Gráfico 9. Difractograma de Rayos X de las nanopartículas de zeolita en comparación con la zeolita sin nanoparticular (ZC) .....	17
Gráfico 10. Cuantificación elemental en superficie a partir de XPS (% atómico).....	18
Gráfico 11. Efecto de la velocidad y el FRV sobre el tamaño de partícula.....	19
Gráfico 12. Migrografías SEM de TiO <sub>2</sub> antes y después de la molienda .....	20
Gráfico 13. Imágenes AFM de nano-TiO <sub>2</sub> obtenidas mediante molienda en seco a 200 rpm durante 2 horas, con un factor de llenado del 15 %.....	20
Gráfico 14. Difractograma de Rayos X de los nanofertilizantes de TiO <sub>2</sub> en comparación con TiO <sub>2</sub> sin nanoestructurar .....	21
Gráfico 15. Imagen AFM de nanofertilizante ZnO (molienda de alta energía, 5 horas, 550 rpm)	22
Gráfico 16. Distribución de tamaño de partícula .....	23
Gráfico 17. Picos de difracción de ZnO .....	24

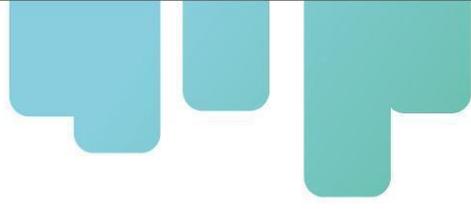


## RESUMEN

Este documento presenta la caracterización de nanofertilizantes de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y zeolita en el marco del proyecto *Nanofertilizantes en el suelo y emisiones de óxido nitroso*, financiado por FONTAGRO y ejecutado por la Universidad Industrial de Santander (Colombia) y la Universidad Técnica de Manabí (Ecuador). Esta nota técnica corresponde al producto 3, relacionado con la caracterización de nanofertilizantes de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Dispersión de Luz dinámica (DLS), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS). Esta caracterización de los nanofertilizantes obtenidos con el método de molienda de alta energía con molino planetario, permitió definir las propiedades morfológicas, estructurales y químicas de los nanomateriales.

## ABSTRACT

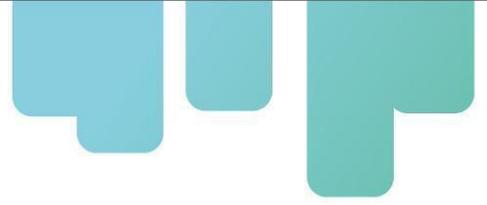
This paper presents the characterization of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), and zeolite nanofertilizers within the framework of the project *Nanofertilizantes en el suelo y emisiones de óxido nitroso*, funded by FONTAGRO and executed by the Universidad Industrial de Santander (Colombia) and the Universidad Técnica de Manabí (Ecuador). This technical note corresponds to product 3, related to the characterization of titanium dioxide, zinc oxide, and zeolite nanofertilizers using Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Dynamic Light Scattering (DLS), X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). This characterization of the nanofertilizers obtained with the high-energy grinding method with a planetary mill allowed us to define the morphological, structural, and chemical properties of the nanomaterials.



## RESUMEN EJECUTIVO

Este documento presenta la caracterización de nanofertilizantes de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y zeolita. Para ello, se utilizaron una variedad de técnicas avanzadas tales como: la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para evaluar la morfología de las nanopartículas, la Difracción de Rayos X (XRD) para determinar la estructura cristalina, la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para evaluar cambios en la composición química del material, la Dispersión de Luz Dinámica (DLS) para evaluar el tamaño, la distribución y el comportamiento de las nanopartículas en suspensión líquida, y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para obtener información adicional sobre la topografía y el tamaño de las partículas. Los resultados indican que el tamaño de las partículas de Zeolita disminuyó de manera significativa presentando cambios notables en su morfología según las condiciones específicas de la molienda; los resultados de DLS indican que la molienda de alta energía, especialmente bajo condiciones controladas de molienda en húmedo como es efectiva para generar nanopartículas con un tamaño reducido y una dispersión adecuada en medios líquidos. La caracterización de  $\text{TiO}_2$  reveló que las nanopartículas fabricadas con menores tamaños tienen una morfología esférica, una cristalinidad mayoritariamente de fase anatasa y no se presentaron cambios químicos en el material de molienda. Se identificó que, a menores velocidades de rotación, el tamaño de partícula medido por DLS disminuyó. Mediante la caracterización de las nanopartículas por XRD se determinó que no hubo cambio en la estructura cristalina del material al ser sometido a la molienda. También se evidenció una disminución en la intensidad de los picos de difracción debido a la reducción en el número de átomos que contribuyen al patrón de difracción después de la molienda. Finalmente, en el caso de  $\text{ZnO}$  se determinó un tamaño de partícula alrededor de 100nm, y una estructura cristalina tipo wurzita.

**Palabras clave:** Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

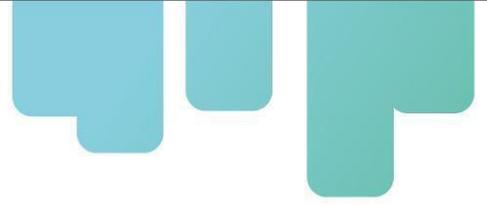


## INTRODUCCIÓN

El presente documento de investigación detalla la caracterización de nanofertilizantes con base en dióxido titanio, óxido de zinc y zeolita fabricados mediante el método de molienda con molino planetario de alta energía utilizado para reducir el tamaño de partícula de materiales sólidos. Por tanto, este documento corresponde al Producto de Conocimiento No. 3 enmarcado en el Componente 1 titulado Síntesis y caracterización de nanofertilizantes de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita, Actividad 1.2, comprometido en la matriz de resultados del proyecto “Nanofertilizantes en el suelo y emisiones de óxido nitroso”.

Para la caracterización de los nanomateriales resulta importante el uso de técnicas, tales como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) que permiten estudiar la morfológica en tamaño y superficie de la partícula. La dispersión de luz dinámica (DLS) permite determinar el tamaño de las partículas suspendidas en soluciones mediante el análisis de la intensidad de la luz dispersada. La Difracción de Rayos X (XRD) da información sobre la estructura cristalina de los materiales sólidos. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) estudia la composición y el estado químico (oxidación) de las superficies de los materiales.

En las siguientes secciones se exponen los objetivos, metodología, resultados y conclusiones del trabajo realizado en la etapa de caracterización de los nanofertilizantes obtenida mediante los trabajos de grado de estudiantes de la Universidad Industrial de Santander.



## OBJETIVO

El objetivo del proyecto es cuantificar el efecto del uso de nanofertilizantes en la eficiencia de fertilización y en la mitigación de emisiones de óxido nitroso, para ello, se sintetizaron y caracterizaron tres formulaciones de nanofertilizantes a base de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita, como propuesta alternativa y más eficiente en comparación con la fertilización convencional.

El objetivo de la actividad que se detalla en el presente documento corresponde a:

1. Caracterizar nanofertilizantes para conocer y estudiar la composición fisicoquímica del material nanoestructurado.

## METODOLOGÍA

En este apartado se presentan las técnicas y los equipos empleados para la caracterización de los nanofertilizantes. Para la caracterización referente a las propiedades morfológicas se utilizó Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Dispersión de Luz Dinámica (DLS). Para determinar las propiedades estructurales se utilizó Difracción de Rayos X (XRD); y para la composición química se utilizó Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

### Caracterización de propiedades morfológicas

#### Microscopio de barrido por sonda (AFM)

Esta técnica de caracterización permite el análisis superficial de muestras a una escala nanométrica, se basa en la fuerza de interacción entre la muestra y una pequeña punta de un par de micras, la cual se encarga de hacer un barrido sobre la superficie de la muestra y por medio de un foto-detector se van tomando los datos que permiten determinar las características morfológica de la muestra (Castroviejo Fernández, 2023) (ver Gráfico 1).

Algunas de las ventajas del AFM son que es una técnica no destructiva, la muestra no requiere preparación, se pueden evaluar propiedades morfológicas a escala nanométrica con una resolución adecuada, el tamaño y la forma de la partícula se puede determinar directamente sin requerir cálculos matemáticos adicionales (Sarkar & Sonawane, 2023).



**Gráfico 1. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de la Universidad Industrial de Santander**

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), un haz de electrones recorre la superficie de una muestra e interactúa con ella para generar señales que representan detalles topográficos de la superficie a analizar. Mediante esta técnica se generan imágenes de alta resolución que revelan características en el orden de 1-5 nm (Haider et al., 2023). En algunos casos se requiere recubrir con un material conductor la muestra a analizar para mejorar la imagen.

### Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Todas las muestras resultantes del proceso de molienda se caracterizaron mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) utilizando un equipo Litesizer 500 (Anton Paar), siguiendo la norma ISO 22412 (ver Gráfico 2). Esta técnica permite no solo determinar el tamaño hidrodinámico promedio de las partículas, sino también analizar la distribución del tamaño de partícula en un medio líquido, lo cual proporciona información indirecta sobre su grado de dispersión y tendencia a la aglomeración en solución.

Para el análisis de la zeolita y  $\text{TiO}_2$ , se prepararon dispersiones de cada muestra en agua tipo I (empleada como solvente) con una concentración de 1 ppm. Las mediciones se realizaron en celdas desechables, efectuando tres lecturas por muestra para asegurar la reproducibilidad de los resultados. El objetivo de este procedimiento fue evaluar el comportamiento de las nanozeolitas en solución, dado que su aplicación en cultivos se realiza en un medio acuoso. Esto permitió determinar con precisión los tamaños de las partículas en suspensión.

Por su parte, para ZnO se preparó una solución de 20 ppm para cada una de las muestras nanoestructuradas. Este proceso fue llevado a cabo utilizando como solvente agua desionizada y un período de sonificación de treinta minutos a  $30^\circ\text{C}$ .

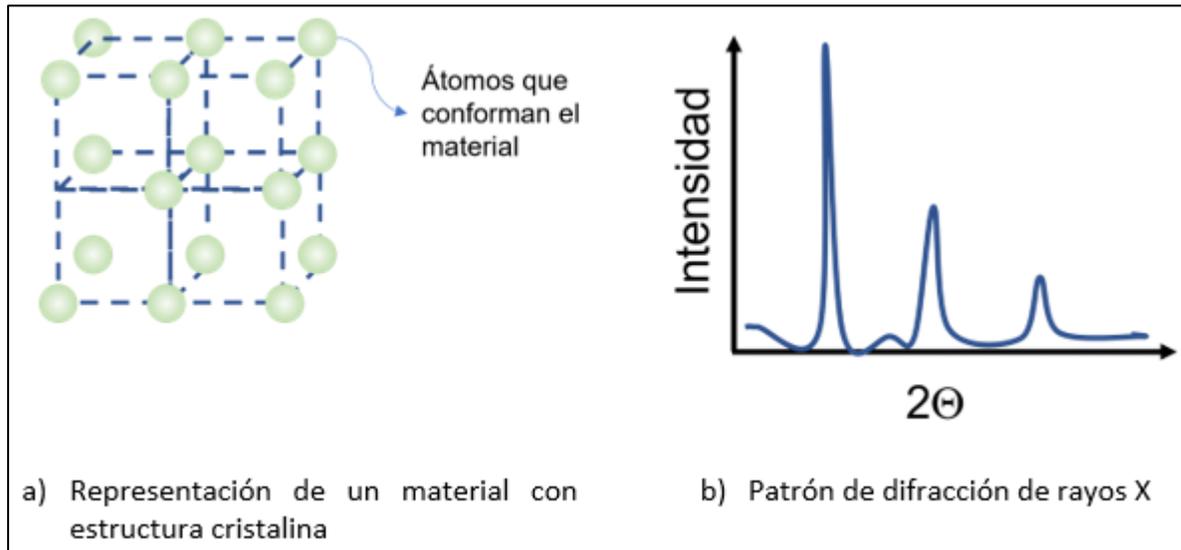


**Gráfico 2. Foto del Equipo de dispersión de luz dinámica de la Universidad Industrial de Santander**

## **Caracterización de propiedades estructurales**

### **Difracción de Rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es una de las formas más empleadas para determinar propiedades estructurales en materiales cristalinos. Un material cristalino es aquel en el cual los átomos se encuentran en posiciones bien establecidas, con una estructura regular y repetitiva como se muestra en la parte izquierda del Gráfico 3(a). En la parte derecha del Gráfico 3(b) se muestra el patrón de difracción, es decir, la respuesta que entrega el equipo, donde se presentan datos de intensidad con base en el ángulo de difracción ( $2\theta$ ), lo que da lugar a una serie de picos (Askeland & Phulé, 2016).



**Gráfico 3. Material cristalino**

En este proyecto se empleó el equipo de difracción de rayos X, BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci  $\theta/2\theta$  (ver Gráfico 4) que se encuentra ubicado en el Laboratorio de rayos X del Parque Tecnológico Guatiguara de la Universidad Industrial de Santander.



**Gráfico 4. Equipo de difracción de rayos X - XRD (D8 ADVANCE) de la Universidad Industrial de Santander**

Por otra parte, para analizar los resultados de XRD, es decir el patrón de difracción, se comparan las posiciones  $2\theta$  de los picos con datos reportados en bases de datos especializadas, esta

información permite determinar propiedades de las nanopartículas, tales como el tipo de material, la forma en que se organizan los átomos y la distancia entre átomos.

## Caracterización de la composición químicas

### Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En el campo de los materiales esta técnica es muy utilizada por la información que se obtiene de las superficies a estudiar, donde por medio de un haz de rayos X, se irradia la muestra a evaluar con el fin de excitar los electrones de los átomos. Cuando la energía de los rayos X que inciden en la muestra son mayores a la energía de los orbitales electrónicos internos, se puede generar un fotoelectrón debido a la transferencia de energía que se genera. Es de resaltar, que solo aquellos fotoelectrones que son producidos sobre la superficie entre 10 y 100 angstroms de profundidad logran salir al vacío, donde un detector analiza la energía, la cual se compara con la energía de los rayos incidentes lo que da lugar a un espectro, del cual se extrae información de cada átomo del material analizando su composición elemental y entorno químico (Faraldos & Goberna, 2011; Teixeira Mendes, 2011).

Esta técnica se realiza utilizando el sistema de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS ACenteno, fabricado por SPECS, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguara (ver Gráfico 5). En el proceso se empleó una fuente monocromática de rayos X Al K $\alpha$  (FOCUS 500) operando a 100 W. Los espectros adquiridos se analizaron con el software CasaXPS (Casa Software Ltd), utilizando la biblioteca SPECS Prodigy ACenteno, que incluye factores de sensibilidad relativa (RSF) proporcionados por el fabricante.



**Gráfico 5. Equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de la Universidad Industrial de Santander (XPS)**

## RESULTADOS

### Caracterización de nanozeolita

Para iniciar el proceso experimental, la zeolita comercial se sometió a un tamizado utilizando una malla de 75 micras, con el objetivo de eliminar las partículas de mayor tamaño y asegurar que solo aquellas con dimensiones inferiores fueran seleccionadas como material de partida. Este paso se realizó para garantizar cierta homogeneidad en el tamaño inicial del material.

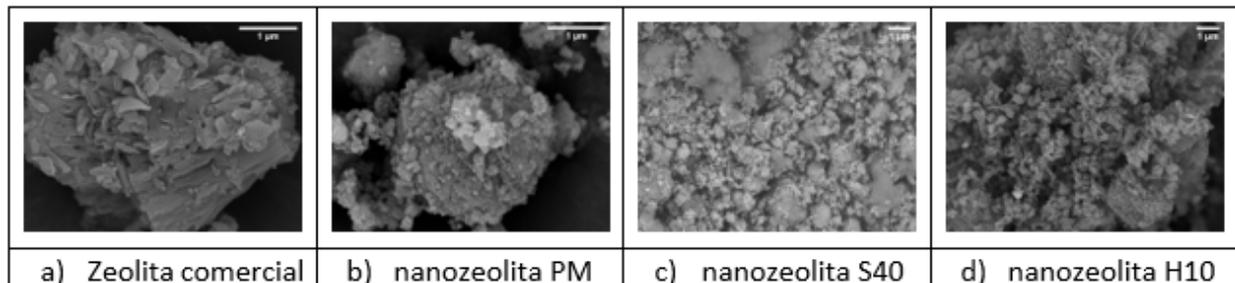
Se seleccionaron tres nanozeolitas para evaluar su impacto en los cultivos. Dos de las muestras fueron preparadas en seco. La primera, se sintetizó con bolas de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) de 3 mm de diámetro, con un factor de llenado del 40 %, mediante una molienda efectiva de tres horas a 300 rpm (denominada S40). La segunda muestra, con las mismas bolas, un factor de llenado de 40 %, incluyó una etapa adicional de premolienda durante una hora a 100 rpm, seguida por una molienda efectiva de tres horas a 300 rpm (denominada PM). La tercera muestra fue preparada en condiciones húmedas, utilizando agua tipo I y un factor de llenado (FRV) de 10 %. En este caso, se empleó una mezcla de bolas de óxido de circonio compuesta por un 70 % de bolas de 3 mm y un 30 % de bolas de 0,5 mm. La molienda se llevó a cabo durante cuatro horas a una velocidad de 200 rpm (denominada H10). Finalizado este proceso, se realizó una centrifugación a 4000 rpm durante 30 minutos, y posteriormente el material se secó en horno a 70 °C durante 24 horas.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización para las nanopartículas seleccionadas.

### Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las muestras fueron recubiertas con una película de Au/Pd (60/40) para mejorar la imagen. Estas diferencias inciden directamente en la efectividad de las nanopartículas cuando se emplean como nanofertilizantes. En el Gráfico 6a se aprecia que la zeolita comercial, utilizada como material base, se observa una estructura compuesta por láminas delgadas y un tamaño promedio de 356 nm. Este tamaño y su morfología laminar, limita la superficie específica del material, lo que a su vez disminuye su eficiencia en aplicaciones agrícolas, especialmente en términos de adsorción y liberación controlada de nutrientes (Jarosz et al., 2022; Mukhtar et al., 2013).

Asimismo, en el Gráfico 6 (b, c y d) se pueden observar imágenes para las nanopartículas denominada PM, 40S y H10 dónde se evidencia que el cambio en las condiciones de fabricación presenta variaciones en el tamaño de la partícula y la morfología con respecto a la zeolita comercial y en todos los casos se observa una disminución notable en el tamaño de partícula, estas variaciones influyen en la respuesta de los cultivos.



**Gráfico 6. Micrografías SEM de nanopartículas de Zeolita**

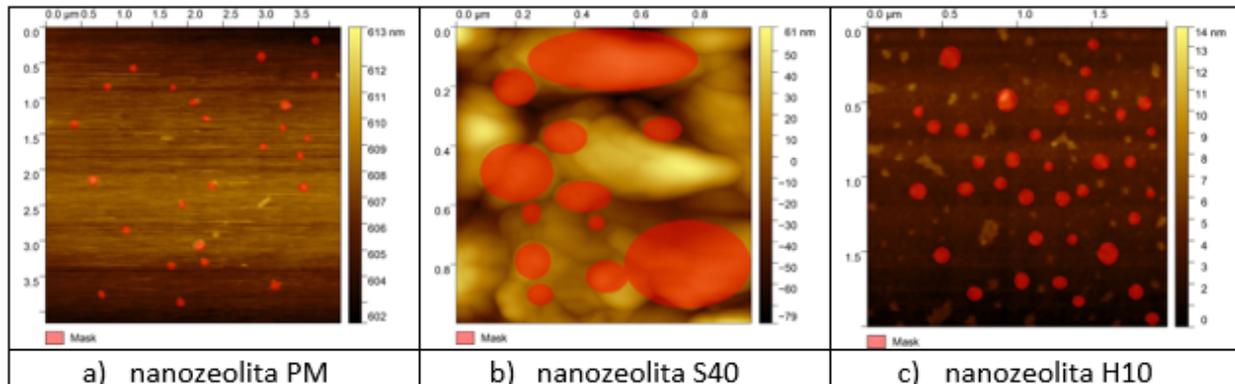
En el gráfico 6b, donde se presenta la nanozeolita denominada PM que se fabricó con una etapa de premolienda se observan partículas con morfología redondeada y un tamaño promedio de 116 nm, lo que representa una disminución del 66 % en comparación con la zeolita comercial. La morfología esférica y el menor tamaño de partícula favorecen una mayor interacción con el sistema radicular de las plantas, lo que potencia su efecto como fertilizante (Mukhtar et al., 2013).

La nanozeolita denominada S40 (Gráfico 6c) presenta un tamaño de partícula promedio de 141 nm, lo que representa una reducción del 60% en comparación con la zeolita comercial. Aunque se ha logrado disminuir el tamaño, la morfología que se observa revela partículas menos uniformes y con una tendencia más marcada a aglomerarse. Esta aglomeración podría limitar la eficacia del material en aplicaciones agrícolas, ya que reduce la cantidad de superficie disponible para interactuar con el suelo y las plantas (Broseghini et al., 2016).

La nanopartícula 10H, fabricada por molienda en húmedo presentó un tamaño promedio de partícula de 132 nm y una morfología mixta (partículas redondeadas y láminas delgadas que tienden a aglomerarse, según se observada en el Gráfico 6d). La aglomeración y la morfología mixta podría contribuir a la formación de poros en el suelo, mejorando la retención de agua y nutrientes (Ng et al., 2022; Zaarour et al., 2014).

#### Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La nanozeolita fabricada con una premolienda, llamada PM, con un tamaño promedio de partícula de 107 nm, se muestra en Gráfico 7a, reveló una estructura superficial que sugiere una buena dispersión de las nanopartículas, lo cual es esencial para asegurar una liberación uniforme de nutrientes en aplicaciones agrícolas (Fuoco, 2012; Srinivasan et al., 2010).



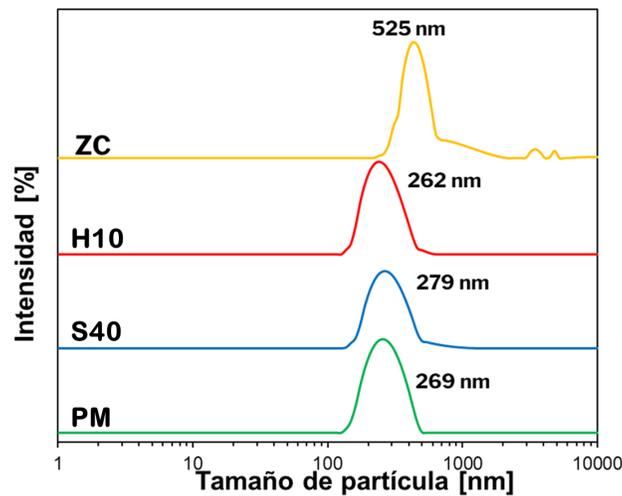
**Gráfico 7. Micrografías AFM de nanopartículas de Zeolita**

En el gráfico 7b se presenta la imagen AFM del nanofertilizante llamado S40, se observa un tamaño promedio de partícula de 144 nm, presentó una tendencia a mayor aglomeración de partículas, lo que podría limitar su efectividad en aplicaciones agrícolas. Esta aglomeración disminuye la superficie específica disponible para interactuar con el suelo y las plantas, lo que podría resultar en una menor eficiencia en la liberación de nutrientes (Ji et al., 2017; Yamamoto et al., 2010).

El material H10, con un tamaño de partícula promedio de 84 nm, mostrado en la parte c del Gráfico 7c y menor tendencia a la aglomeración. Estas partículas más pequeñas ofrecen una mayor superficie específica, lo que mejora la absorción de nutrientes y permite una liberación más controlada en el suelo. Esto es particularmente relevante para iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que desempeñan un papel esencial en la osmorregulación, la integridad de la pared celular, la señalización intracelular y la fotosíntesis en las plantas (Fuoco, 2012; Srinivasan et al., 2010).

### Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

En el Gráfico 8 se presentan los resultados de la caracterización mediante DLS, donde se observa que la zeolita comercial, sin nanoestructurar, presenta un tamaño hidrodinámico promedio de 525 nm. Este resultado sugiere que el material experimenta un comportamiento distinto al encontrarse en suspensión acuosa, posiblemente debido a la formación de aglomerados.



**Gráfico 8. Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de muestras de nanoestructuradas bajo las diferentes condiciones estudiadas comparada con zeolita comercial**

El material H10, obtenido mediante molienda en húmedo a 200 rpm con un factor de llenado del 10%, presentó un tamaño promedio de partícula de 262 nm en DLS, como se muestra en el Gráfico 8. Este tamaño reducido, en comparación con otros materiales, resalta la efectividad de la molienda en húmedo no solo para disminuir el tamaño de las partículas, sino también para garantizar una dispersión más uniforme en el medio acuoso. Investigaciones como la de (Charkhi et al., 2010) han demostrado que la molienda en húmedo contribuye a mantener la cristalinidad del material y evita la formación de grandes aglomerados, lo que se traduce en una mejor funcionalidad del fertilizante en aplicaciones prácticas.

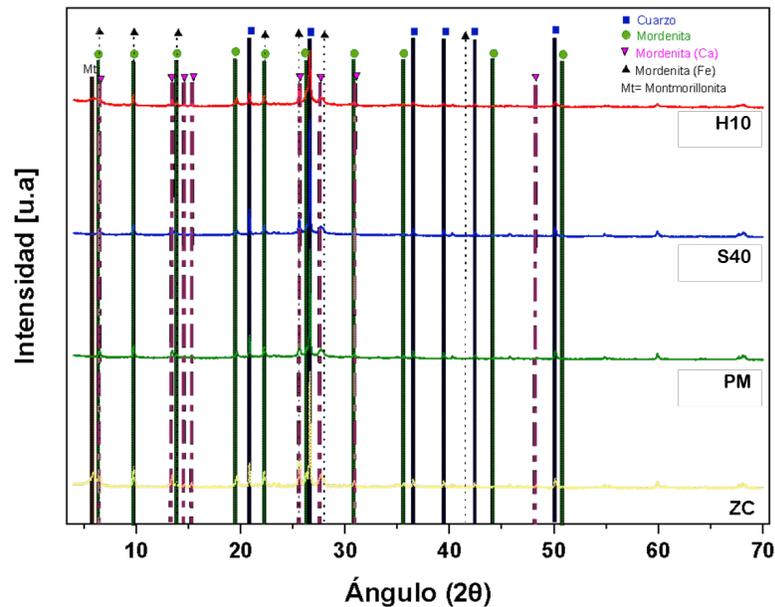
Por otro lado, los materiales S40 y PM, mostraron tamaños de partícula en DLS de 279 nm y 269 nm, respectivamente, como se observa en el Gráfico 8. A pesar de las diferencias en el procedimiento de molienda, donde la muestra PM incluyó una etapa de premolienda a 100 rpm durante una hora, los tamaños obtenidos fueron muy cercanos, lo que sugiere que la premolienda no generó una reducción significativa en el tamaño de partícula bajo las condiciones evaluadas.

### Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de los difractogramas de rayos X (ver Gráfico 9) revela que las muestras analizadas contienen principalmente cuarzo, mordenita (en sus formas sódica, cálcica y férrica) y montmorillonita. La zeolita comercial (ZC) presenta una mayor proporción de montmorillonita y menor cristalinidad general, lo que sugiere un material con mayor contenido de arcillas y menor grado de tratamiento.

En contraste, las muestras sometidas a procesos de molienda (S40, PM y H10) muestran una reducción progresiva en la intensidad de los picos de montmorillonita y una mayor definición en los picos correspondientes a cuarzo y mordenita, particularmente en la muestra H10. Esto indica que la nanoestructuración favorece la organización estructural del material y la disminución de

fases amorfas, mejorando potencialmente sus propiedades fisicoquímicas para aplicaciones agrícolas.

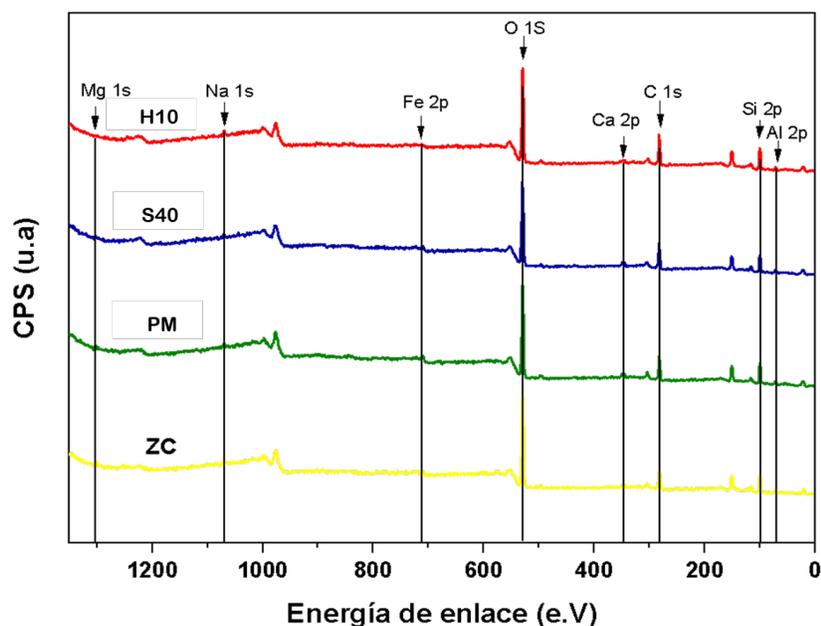


**Gráfico 9. Diffractograma de Rayos X de las nanopartículas de zeolita en comparación con la zeolita sin nanoparticular (ZC)**

Los difractogramas mostraron la presencia de mordenita con hierro (Fe) en las muestras, aunque no se pudo cuantificar con precisión. La inclusión de hierro en la mordenita podría tener un impacto positivo en la disponibilidad de este micronutriente en el suelo, lo cual es fundamental para funciones vitales en las plantas, como la síntesis de clorofila, la respiración celular y la fotosíntesis, tal como señala (El-Sonbaty et al., 2022).

#### Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis de XPS (ver Gráfico 10) permitió identificar la presencia de elementos como Si, Al, O, Ca, Fe, Na, Mg y C en las muestras analizadas. Además, los resultados indican que a pesar de la alta energía aplicada durante la molienda no hubo cambios significativos en la composición superficial de los elementos principales (O, C, Ca, Si, Mg, y Na) en comparación con el material sin nanoestructurar (Zeolita Comercial).



**Gráfico 10. Cuantificación elemental en superficie a partir de XPS (% atómico)**

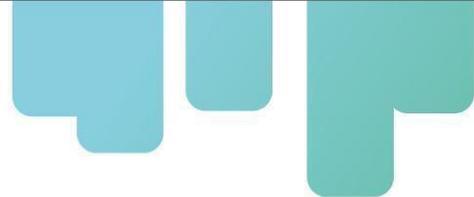
Todas las muestras analizadas revelaron la presencia de silicio, oxígeno, calcio, hierro y magnesio, elementos que no solo forman parte de la estructura de la zeolita, sino que también representan nutrientes esenciales en la formulación de nanofertilizantes, al influir en la capacidad de intercambio iónico, la disponibilidad de nutrientes y la eficiencia de liberación en el entorno agrícola.

### Caracterización de $\text{TiO}_2$

La molienda se llevó a cabo en medio seco, utilizando un contenedor de 125 mL y cuerpos molidores de acero inoxidable de 3 mm de diámetro, con una relación de 10:1 entre los cuerpos molidores y la carga. El FRV se evaluó entre 15 % y 35 %, y se establecieron velocidades de rotación de 200, 350 y 500 rpm, con tiempos de molienda efectiva entre 2 y 4 horas. Las condiciones que resultaron en nanopartículas de menor tamaño fueron 200 rpm, 2 horas de molienda y un factor de llenado del 15 %, logrando una reducción de tamaño del 66,3 % respecto al material inicial y un porcentaje de recuperación del 93 % del material procesado.

### Dispersión de luz dinámica (DLS)

Todas las muestras, luego del proceso de molienda, fueron caracterizadas mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) con el objetivo de estimar el tamaño hidrodinámico de las partículas e identificar las condiciones de procesamiento que permitieron alcanzar menores tamaños. Esta información fue utilizada como criterio para seleccionar las muestras a evaluar en las siguientes etapas de caracterización y definir las muestras que se enviaron a los cultivos.

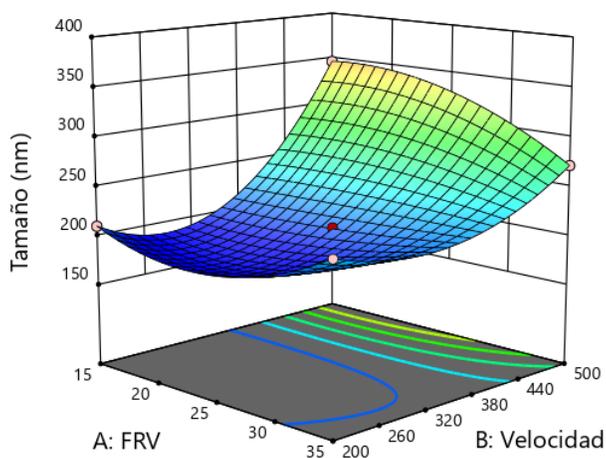


Los resultados presentados en el Cuadro 1 revelaron un efecto significativo de la velocidad de rotación y su combinación con el FRV, en el tamaño de partícula, al realizar un análisis estadístico ANOVA con una confiabilidad del 95% y utilizando una ecuación cuadrática para describir la tendencia de los datos con un R2 de 0,9994.

**Cuadro 1. Significancia asociada al Valor-p de cada variable**

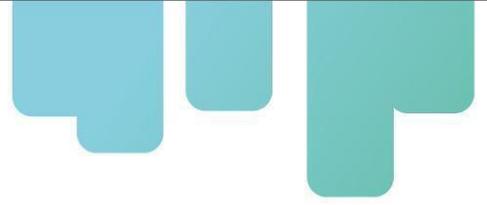
Variable	A: FRV	B: Velocidad	C: Tiempo	AB	AC	BC
Valor-p	0,9000	0,0354	0,8279	0,0330	0,1465	0,3308

En el Gráfico 11 se muestra la superficie de respuesta que relaciona la velocidad de rotación y el FRV con el tamaño hidrodinámico de las partículas. Se observa que, en general, velocidades de rotación más altas tienden a incrementar el tamaño de partícula, especialmente cuando el FRV es bajo. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor energía generada, que favorece la aglomeración de partículas, como lo reportan Asari et al. (2023). Sin embargo, cuando el FRV es elevado, este efecto se reduce, permitiendo alcanzar tamaños más pequeños incluso a velocidades intermedias. Bajo estas condiciones, se obtuvieron tamaños inferiores a los reportados por Septevani et al. (2021), quienes lograron 358,9 nm con 400 rpm y 4 horas de molienda en medio seco.



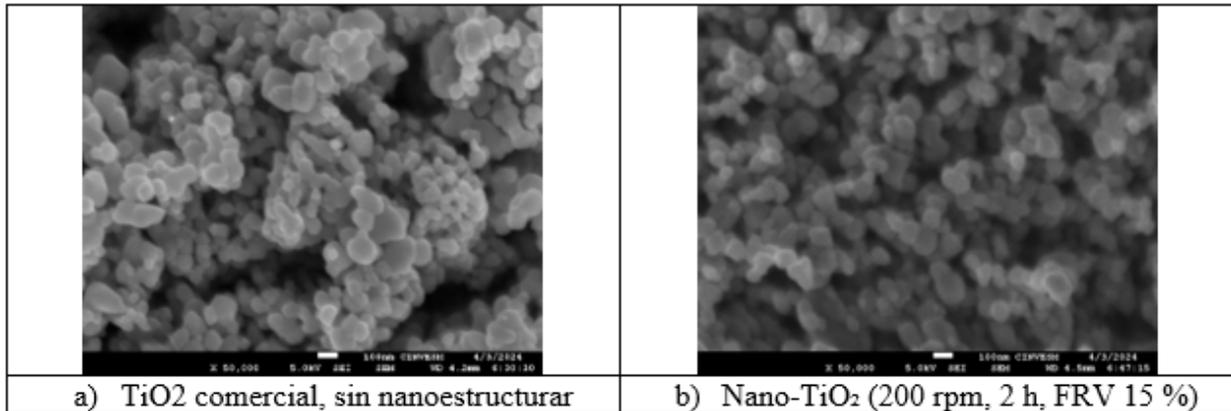
**Gráfico 11. Efecto de la velocidad y el FRV sobre el tamaño de partícula**

De acuerdo con la caracterización realizada por DLS, las condiciones de molienda que resultaron en nanopartículas de menor tamaño fueron una velocidad de rotación de 200 rpm, un tiempo de molienda de 3 h y un FRV de 25%, resultando en un tamaño de partícula promedio de 191,5 nm, lo que se traduce en una reducción de tamaño del 62,8% partiendo de un tamaño hidrodinámico de partícula promedio de 514,7 nm.



### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

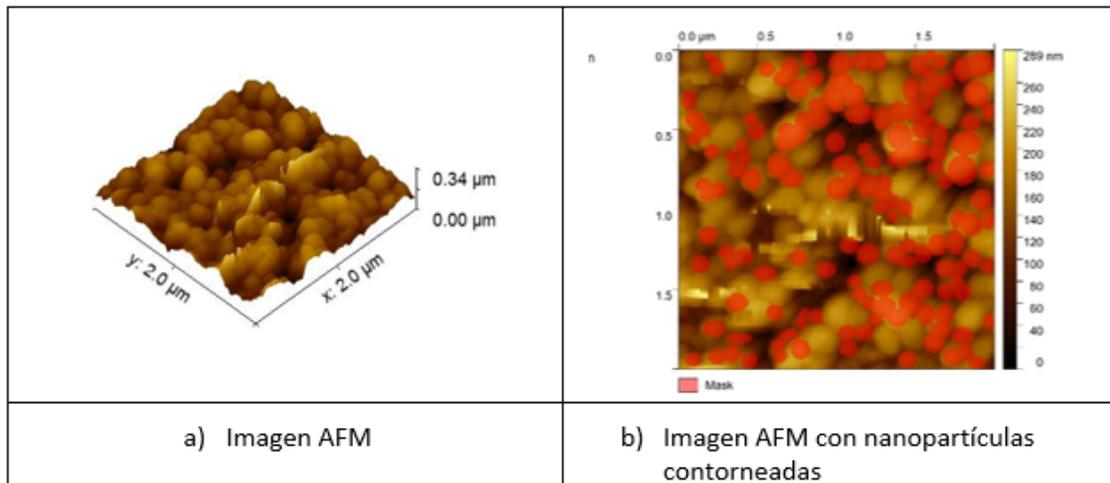
La caracterización de las nanopartículas SEM permitió observar una morfología esférica y más uniforme en comparación al polvo comercial sin nanoestructurar, como se muestra en el Gráfico 12. Se identificó un tamaño promedio de las partículas de 95,2 nm, lo que representa una reducción de tamaño del 66,3%, partiendo de un tamaño de partícula de 282,9 nm.



**Gráfico 12. Micrografías SEM de TiO<sub>2</sub> antes y después de la molienda**

### Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La caracterización por AFM confirmó lo observado en SEM, la morfología esférica de las nanopartículas (ver Gráfico 13). Además, permitió determinar un tamaño aproximado de las nanopartículas entre 151,3 nm y 117,0 nm. En algunos casos se evidencia la aglomeración entre las nanopartículas, dando la apariencia de una sola partícula de mayor tamaño, lo que concuerda con lo registrado por otros estudios (Petrović et al., 2019), donde se reporta que, a mayor velocidad, las partículas pequeñas tienden a unirse y formar aglomerados.

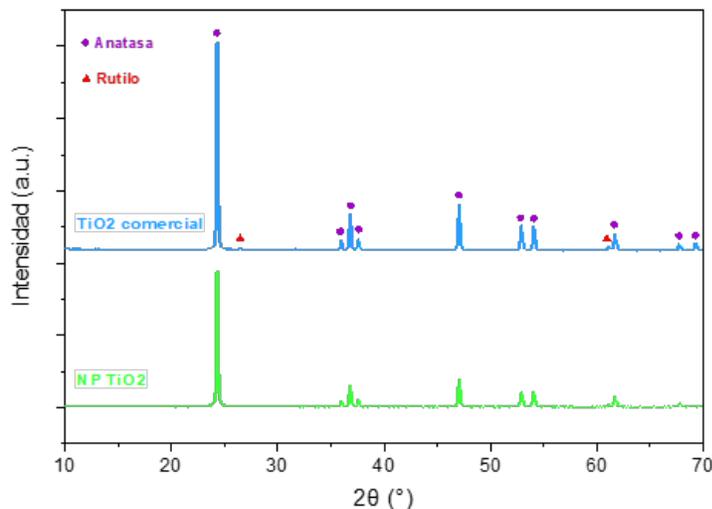


**Gráfico 13. Imágenes AFM de nano-TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante molienda en seco a 200 rpm**

**durante 2 horas, con un factor de llenado del 15 %**

### Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización estructural mediante XRD permitió identificar que las fases cristalinas de anatasa y rutilo presentes en el TiO<sub>2</sub> comercial se conservan tras el proceso de molienda, como se observa en el Gráfico 14. Los patrones de difracción muestran que los picos característicos de anatasa y rutilo se mantienen en las nanopartículas, lo que indica que no hubo transformación de fase significativa. Sin embargo, se evidencia una disminución en la intensidad de difracción en el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, este comportamiento es consistente con lo reportado por Hernández Enríquez et al. (2008), quienes observaron una disminución de la intensidad a medida que el tamaño de partícula se reduce.



**Gráfico 14. Difractograma de Rayos X de los nanofertilizantes de TiO<sub>2</sub> en comparación con TiO<sub>2</sub> sin nanoestructurar**

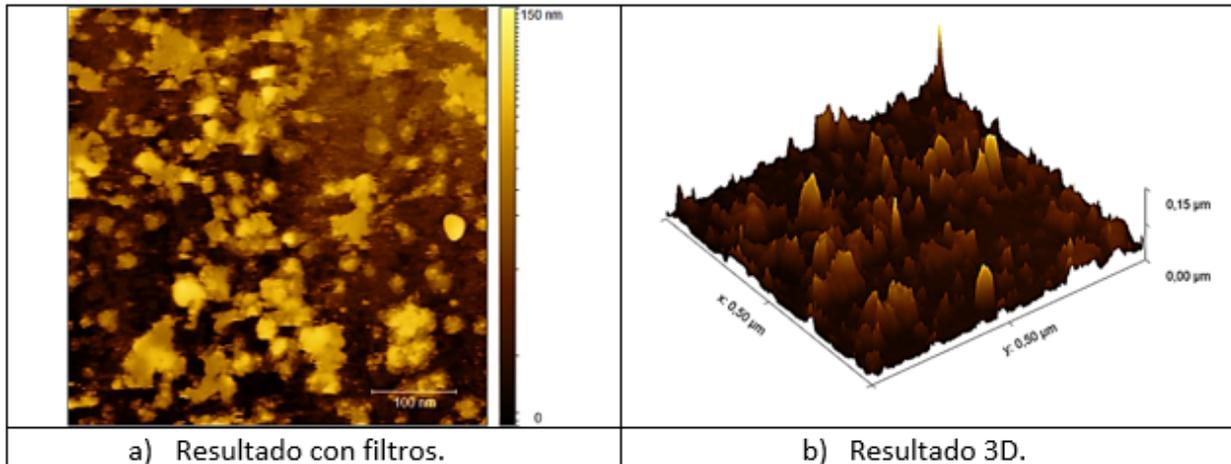
### Caracterizaciones de ZnO

El diseño experimental para la fabricación del nanofertilizante de ZnO consistió en la evaluación de velocidades de molienda entre 350 y 550 rpm, con incrementos de 50 rpm, y tiempos de molienda efectiva de 4, 5, 6 y 12 horas. En todos los ensayos se mantuvo una relación masa bola:carga de 10:1, utilizando cuerpos molidores de acero inoxidable. Esta combinación de variables permitió analizar el efecto de los parámetros de molienda sobre las propiedades del material nanoestructurado.

### Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante AFM se caracterizó la muestra preparada durante 5 horas de molienda a 550 rpm. En el Gráfico 15 se observa una morfología superficial heterogénea con evidencia de aglomeración,

conformada por partículas de formas redondeadas con bordes poco definidos. Estas estructuras presentan tamaños variables, con dimensiones que oscilan entre menos de 100 nm y hasta 150 nm.

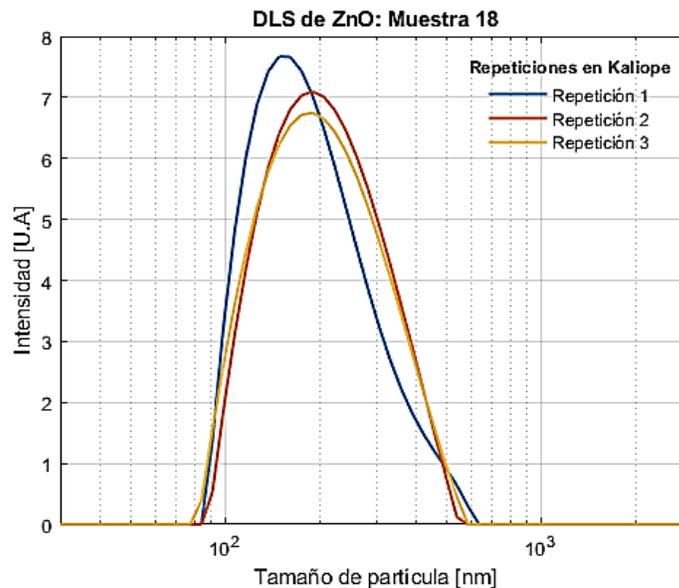


**Gráfico 15. Imagen AFM de nanofertilizante ZnO (molienda de alta energía, 5 horas, 550 rpm)**

Por otro lado, en la imagen tridimensional obtenida mediante AFM (Gráfico 15b) se analiza un área de  $0,50 \times 0,50 \mu\text{m}$ , en la cual las alturas alcanzan hasta 150 nm. Se observa una topografía irregular caracterizada por picos y valles distribuidos de manera no uniforme, lo que concuerda con la morfología heterogénea mostrada en la imagen 2D. Esta rugosidad superficial podría estar asociada al grado de aglomeración de las nanopartículas y a la eficiencia del proceso de molienda.

#### Difracción de Luz Dinámica (DLS)

Con el objetivo de validar la reproducibilidad del método de síntesis y mejorar la precisión en la determinación del tamaño hidrodinámico, se realizaron tres mediciones independientes mediante DLS para las nanopartículas de ZnO obtenidas tras 12 horas de molienda efectiva a 450 rpm. Los resultados se presentan en el Gráfico 16, donde las tres curvas exhiben una distribución monomodal con un único pico bien definido, centrado en un rango de tamaño de partícula entre 150 y 200 nm. La similitud entre las curvas indica reproducibilidad en los datos, con variaciones mínimas en la intensidad máxima y el ancho a media altura, lo que respalda la confiabilidad del procedimiento de molienda empleado. Esta consistencia en las mediciones sugiere una distribución de tamaño homogénea y estable para las condiciones evaluadas.

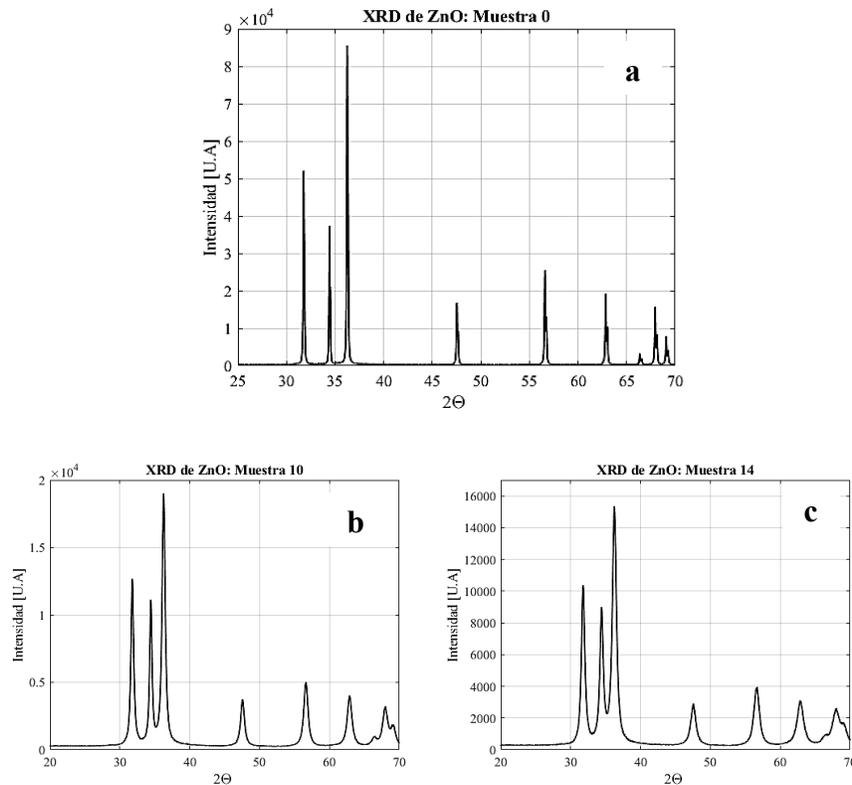


**Gráfico 16. Distribución de tamaño de partícula**

### Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X (XRD) se aplicó para comparar la estructura cristalina del óxido de zinc sin procesar (muestra 0) con las nanopartículas obtenidas tras 5 horas de molienda a 550 rpm (muestra 10) y 6 horas a 500 rpm (muestra 14), como se presenta en el Gráfico 17.

Los resultados revelan que todas las muestras presentan una estructura cristalina tipo wurtzita, característica del ZnO, lo que indica que el proceso de nanoestructuración no altera la fase cristalina del material. Sin embargo, se observa una disminución en la intensidad y ensanchamiento de los picos en las muestras sometidas a molienda, esto indica una reducción en el tamaño de las partículas y que el proceso de molienda introdujo cambios en la organización del material.

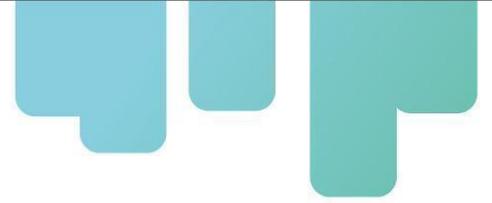


**Gráfico 17. Picos de difracción de ZnO**

## CONCLUSIONES

Se caracterizaron nanofertilizantes a base de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y zeolita fabricados mediante molienda mecánica de alta energía. Las nanopartículas fueron analizadas utilizando Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estas técnicas permitieron evaluar el tamaño hidrodinámico de partícula, la reproducibilidad del método de fabricación, así como las propiedades morfológicas, estructurales y composición de los materiales obtenidos. Los experimentos se realizaron en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander, variando parámetros clave como el tiempo de molienda, la velocidad de rotación y el factor de llenado.

En particular, para el caso de la nanozeolita, los análisis revelaron cambios en la morfología del material. El estudio por SEM de las nanopartículas fabricadas en medio húmedo, con un 10 % de FRV, a 200 rpm durante 4 horas, mostró una mezcla de partículas redondeadas y láminas delgadas. Complementariamente, la técnica DLS indicó un tamaño promedio de partícula de 262 nm en suspensión acuosa. Por su parte, el análisis químico mediante XPS confirmó que la molienda de alta energía no alteró la composición elemental del material.

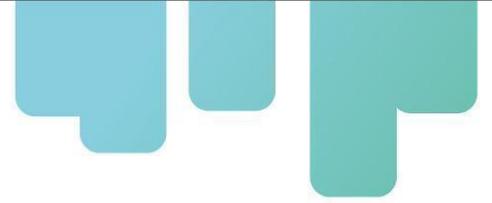


La caracterización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante DLS, XRD, SEM y AFM evidenció que las condiciones de molienda de 200 rpm, 2 horas y un factor de llenado del 15 % resultaron en partículas con un tamaño promedio de 95 nm, lo que representa una reducción del 66,3 % respecto al tamaño inicial de 282,9 nm. Las imágenes obtenidas mostraron una morfología predominantemente esférica y homogénea. Asimismo, los análisis de difracción de rayos X confirmaron la conservación de la fase cristalina anatasa tras la nanoestructuración, lo cual sugiere que el proceso de molienda no alteró significativamente la estructura cristalina del material.

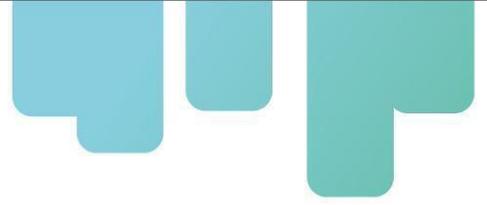
La caracterización del ZnO mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS) confirmó que la molienda de alta energía es una técnica reproducible, ya que las muestras fabricadas tras 12 horas de molienda efectiva a 450 rpm presentaron tamaños hidrodinámicos de partícula consistentes, entre aproximadamente 150 y 200 nm. Por su parte, los análisis de Difracción de Rayos X (XRD) revelaron que todas las muestras conservaron la estructura cristalina tipo wurtzita, característica del óxido de zinc, lo que indica que el proceso de nanoestructuración no alteró la fase cristalina del material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asari, S. A. M., Yusoff, M., Masri, M. N., Jaafar, H., Razali, M. H., & Nik, W. M. N. W. (2023). Influence of Milling Parameters on the Characteristics of Alumina-Titania Nanocomposite Prepared by High-Energy Ball Milling. In *Proceeding of 5th International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 25–32). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-9509-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-19-9509-5_4)
- Askeland, D., & Phulé, P. P. (2016). *The science and engineering of materials*. (4 ed.). Cengage learning.
- Broseghini, M., Gelisio, L., D’Incau, M., Azanza Ricardo, C. L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2016). Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(9), 2205–2212. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.032>
- Castroviejo Fernández, M. P. (2023). Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). In *Universidad de Burgos*. <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-de-fuerza-atmica-afm#:~:text=La%20Microscop%C3%ADa%20de%20Fuerza%20At%C3%B3mica,una%20peque%C3%B1a%20fuerza%20de%20interacci%C3%B3>
- Charkhi, A., Kazemian, H., & Kazemini, M. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, 203(2), 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034>
- El-Sonbaty, A. E., Farouk, S., Al-Yasi, H. M., Ali, E. F., Abdel-Kader, A. A. S., & El-Gamal, S. M. A. (2022). Enhancement of Rose Scented Geranium Plant Growth, Secondary Metabolites, and



- Essential Oil Components through Foliar Applications of Iron (Nano, Sulfur and Chelate) in Alkaline Soils. *Agronomy*, 12(9), 2164. <https://doi.org/10.3390/agronomy12092164>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales de obras de arte que conforman el paisaje urbano en capillas, hornacinas humilladeros y retablos callejeros* (2a ed.). DiScript Preimpresión, S. L.
- Fuoco, D. (2012). A New Method for Characterization of Natural Zeolites and Organic Nanostructure Using Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials*, 2(1), 79–91. <https://doi.org/10.3390/nano2010079>
- Haider, A., Ikram, M., & Rafiq, A. (2023). Characterization of Nanomaterials. In *Green Nanomaterials as Potential Antimicrobials* (pp. 61–86). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-18720-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-031-18720-9_4)
- Hernández Enríquez, J. M., García Serrano, L. A., Zeifert Soares, B. H., García Alamilla, R., Zermeño Resendiz, B. B., Del Angel Sánchez, T., & Cueto Hernández, A. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>-Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1–5.
- Jarosz, R., Szerement, J., Gondek, K., & Mierzwa-Hersztek, M. (2022). The use of zeolites as an addition to fertilisers – A review. *Catena*, 213, 106125. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106125>
- Ji, S. H., Cho, J. H., Jeong, Y. H., Yun, J. Do, & Yun, J. S. (2017). The synthesis of flexible zeolite nanofibers by a polymer surface thermal etching process. *Applied Surface Science*, 416, 178–182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.077>
- Mukhtar, N. Z. F., Borhan, M. Z., Rusop, M., & Abdullah, S. (2013). Effect of Milling Time on Particle Size and Surface Morphology of Commercial Zeolite by Planetary Ball Mill. *Advanced Materials Research*, 795, 711–715. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.711>
- Ng, L. Y. F., Ariffin, H., Yasim-Anuar, T. A. T., Farid, M. A. A., & Hassan, M. A. (2022). High-Energy Ball Milling for High Productivity of Nanobiochar from Oil Palm Biomass. *Nanomaterials*, 12(18), 3251. <https://doi.org/10.3390/nano12183251>
- Petrović, S., Rožić, L., Grbić, B., Radić, N., Stefanov, P., Stojadinović, S., Jović, V., & Lamovec, J. (2019). Effect of high energy ball milling on the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxide and its photocatalytic behavior in the oxidation reaction. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 127(1), 175–186. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01564-2>
- Sarkar, B., & Sonawane, A. (2023). *Biological Applications of Nanoparticles* (B. Sarkar & A. Sonawane, Eds.). Springer Nature Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-99-3629-8>
- Septevani, A. A., Devy, Y. A., Khaerudini, D. S., Septiyanti, M., & Sampora, Y. (2021). Facile and low-cost production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using high-energy milling for dye degradation. *AIP Conference Proceedings*, 080002. <https://doi.org/10.1063/5.0060035>
- Srinivasan, S. S., Kislov, N., Emirov, Yu., Goswami, D. Y., & Stefanakos, E. K. (2010). Investigation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by High Energy Milling. *Volume 12: Micro and Nano Systems, Parts A and B*, 843–847. <https://doi.org/10.1115/IMECE2009-11573>
- Teixeira Mendes, F. (2011). *Introducao a tecnica de espectroscopia fotoelectronica por raios X (XPS)*. Synergia Editora.



- Yamamoto, T., Harada, Y., Fukui, K., & Yoshida, H. (2010). AFM investigation of the surface properties of silica particles dispersed by bead milling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362(1–3), 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.046>
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., & Mintova, S. (2014). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>

## INSTITUCIONES PARTICIPANTES



UNIVERSIDAD  
TÉCNICA DE  
MANABÍ  
Fundada en 1952

Secretaría Técnica Administrativa



Con el apoyo de:



[www.fontagro.org](http://www.fontagro.org)

Correo electrónico: [fontagro@fontagro.org](mailto:fontagro@fontagro.org)