

NANOFERTILIZANTES EN EL SUELO Y EMISIONES DE ÓXIDO NITROSO.

Producto 1: Documento de investigación que evidencie la producción de nanofertilizantes de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita utilizando el método de molienda con molino planetario o aleación mecánica.

Rogelio Ospina Ospina
Mónica Andrea Botero Londoño
Julián Mauricio Botero Londoño
Ezequiel Zamora Ledezma
Henry Antonio Pacheco Gil



Universidad
Industrial de
Santander



UNIVERSIDAD
TÉCNICA DE
MANABÍ
Fundada en 1952





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 Rogelio Ospina Ospina, Mónica Andrea Botero Londoño, Julián Mauricio Botero Londoño, Ezequiel Zamora Ledezma y Henry Antonio Pacheco Gil.

Copyright © 2022 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

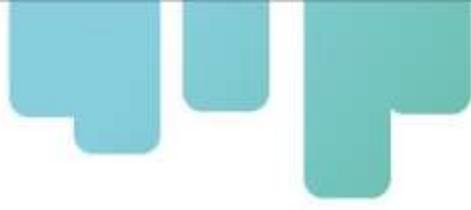
Correo electrónico: fontagro@fontagro.org

www.fontagro.org



Tabla de Contenido

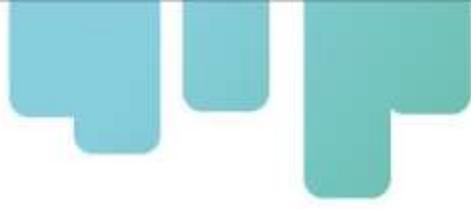
Resumen	4
Abstract	5
1. Introducción	6
2. Objetivos	7
3. Metodología	8
3.1. Equipos	8
3.2. Materiales e insumos	9
3.3. Nanoestructuración de los materiales comerciales.....	10
3.4. Etiquetado de las nanopartículas.....	12
3.5. Caracterización de las nanopartículas.....	12
4. Resultados	14
4.1 Nanoestructuración de materiales comerciales	14
4.1.1 Nanofertilizantes de óxido de zinc (ZnO)	14
4.1.2 Nanofertilizantes de dióxido de titanio (TiO ₂)	17
4.1.3 Nanofertilizantes de zeolita	20
5. Divulgación del conocimiento y articulación con el campo	23
6. Discusión	25
7. Conclusiones	26
Referencias Bibliográficas	27
Instituciones participantes	29



Resumen

El 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), tiene por objetivo sintetizar nanofertilizantes a base de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita, para proponer una alternativa más eficiente, que permita incrementar la eficiencia de los fertilizantes convencionales, a través de su interacción con las nanopartículas y el suelo. La síntesis se realizó mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía en seco (molienda en seco) empleando un molino planetario. Esta técnica permite sintetizar materiales en distintos rangos de nanómetros en corto tiempo, a bajo costo y no genera residuos. Durante la etapa inicial del proyecto, se obtuvieron nanopartículas con tamaños que oscilaron entre 100 y 300 y morfología esférica. Asimismo, se evidenció que los parámetros de factor de llenado (FRV), tiempo y velocidad de molienda son críticos para la producción de nanopartículas con tamaños y morfologías adecuados, que maximicen la interacción entre fertilizantes y suelo y mejoren la eficiencia en la producción agraria.

Palabras clave: nanopartículas, molino planetario de bolas, morfología, tamaño, diseño experimental.



Abstract

The “Nanofertilizers in the soil and nitrous oxide emissions” project, financed by FONTAGRO and executed by the Universidad Industrial de Santander (Colombia) and the Universidad Técnica de Manabí (Ecuador), aims to synthesize nanofertilizers based on titanium dioxide, zinc oxide and zeolite, to propose a more efficient alternative to increase the efficiency of conventional fertilizers through their interaction with nanoparticles and the soil. The synthesis was carried out by means of the high energy dry mechanical milling technique (dry milling) using a planetary mill. This technique allows synthesizing materials in different nanometer ranges in a short time, at low cost and does not generate waste. During the initial stage of the project, nanoparticles with sizes ranging from 100 to 300 and spherical morphology were obtained. It was also shown that the parameters of filling factor (FRV), time and milling speed are critical to produce nanoparticles with adequate sizes and morphologies, which maximize the interaction between fertilizers and soil and improve efficiency in agricultural production.

Keywords: nanoparticles, planetary ball mill, morphology, size, experimental design.

1. Introducción

En el presente documento se describen los resultados relacionados con la producción de nanofertilizantes, que corresponde al Producto del Conocimiento 1, comprometido en la matriz de resultados del proyecto “*Nanofertilizantes en el suelo y emisiones de óxido nitroso*”. Este se enmarca en el Componente 1 titulado Síntesis y caracterización de nanofertilizantes de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita, en la *Actividad 1.1. Síntesis de nanofertilizantes*, que tiene como resultado imágenes e histogramas con tamaños de partícula de los nanofertilizantes sintetizados.

Durante esta fase del proyecto se llevó a cabo la síntesis de nanofertilizantes de dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y zeolita, usando un molino planetario o de aleación mecánica. La mecánica en seco es un proceso flexible y directo empleado para fabricar nuevos materiales en estado sólido, en periodos de tiempo cortos y en ausencia de solvente; este proceso se realiza a temperatura ambiente y produce la deformación del polvo de manera repetitiva, continua y plástica, permitiendo crear nuevas aleaciones y/o microestructuras que conllevan a la reducción del tamaño de las partículas. Entre sus ventajas se encuentra su versatilidad, eficiencia, nula generación de residuos y obtención de nanomateriales con tamaño de partícula controlado. La actividad se desarrolló en laboratorios de la Universidad Industrial de Santander, tanto en la sede Bucaramanga como en el Parque Tecnológico Guatiguará.

Los objetivos definidos para esta etapa inicial del proyecto, así como, la metodología empleada para su cumplimiento, los resultados, discusión y conclusiones del trabajo se detallan en el cuerpo del documento.

2.Objetivos

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. 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.

La actividad que se detalla en el presente documento corresponde al objetivo: sintetizar nanofertilizantes buscando aumentar el área superficial de los fertilizantes para que tengan mayor interacción con el suelo. De este objetivo se obtuvo:

Producto 1: Documento de investigación que evidencia la producción de nanofertilizantes de dióxido de titanio, óxido de zinc y zeolita utilizando el método de molienda con molino planetario o aleación mecánica.

Resultado 1: Imágenes e histogramas con tamaños de partícula de los nanofertilizantes sintetizados.

3. Metodología

En el presente apartado se describen los bienes e insumos empleados y las actividades realizadas durante esta etapa del proyecto.

3.1. Equipos

En la Figura 1 se muestra el molino planetario marca RETSCH PM100 de una unidad de trituración. Este equipo se utilizó para la nanoestructuración de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂) y la zeolita. El molino planetario de bolas emplea fuerzas centrífugas que a través de colisiones y fuerzas de fricción Trituran el material que se desea nanoestructurar, permite variar tiempo de trituración y velocidad de giro que oscila entre 100 - 650 rpm. (Retsch, s.f). Para realizar un proceso de molienda eficiente es importante tener en cuenta el factor de capacidad, que hace referencia a la relación entre el recipiente, las bolas y el material. En la obtención de las nanopartículas de interés se emplearon vasos de molienda de diferentes materiales y capacidades: un vaso de acero inoxidable de 125 mL, un vaso de zirconio de 50 mL y un vaso de acero inoxidable de 25 mL; asimismo, se emplearon bolas de acero inoxidable y de zirconio de 2 y 3 mm de diámetro (Figura 2).



a)



b)

Figura 1. Molino planetario RETSCH PM100 Vistas a) Exterior b) Interior

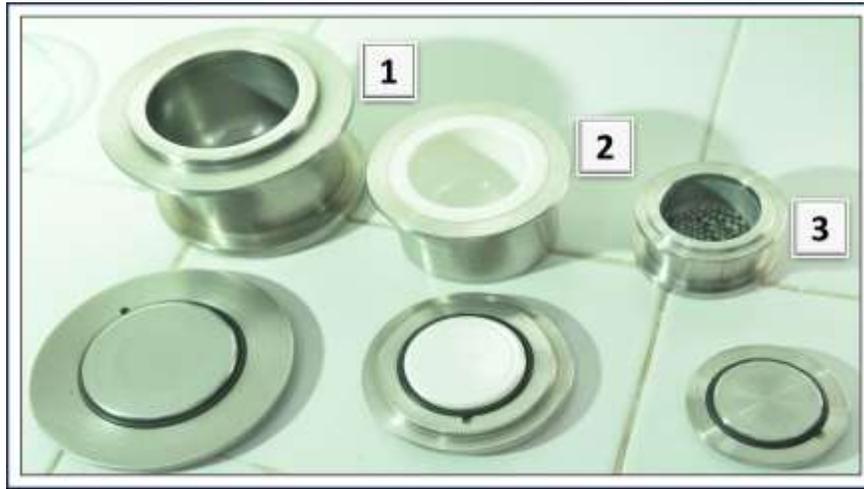
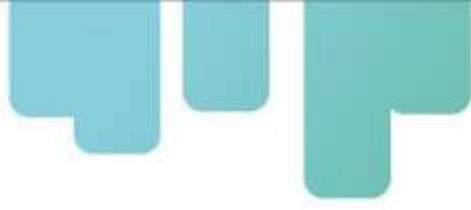


Figura 2. Vasos de molienda para Molino planetario RETSCH PM100 de diferentes materiales y tamaños. Nota: 1. Acero inoxidable de 125 mL, 2. Zirconio de 50 mL, 3. Acero inoxidable de 25 mL.

Estos vasos se encuentran ubicados de forma excéntrica sobre la rueda principal, la cual gira en sentido contrario de los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:2. El movimiento de las bolas dentro de los recipientes se ve afectado por un efecto Coriolis a causa del movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal. El diferencial de velocidad entre las bolas (cuerpos molidores) y los recipientes se evidencia como una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera energía dinámica (Retsch, s.f).

3.2. Materiales e insumos

Algunos elementos de laboratorio y de protección utilizados en el proceso de molienda fueron: Guantes, espátula, vasos de precipitado, bolas de molienda, colador, embudo, papel aluminio, agua destilada, jabón, vaso del molino, lápiz y papel, pipetas, frascos de vidrio, espátulas, viales, filtro, tubos de centrifuga, propanol, etanol, espátula combinada doble con cuchara y plana. Además, para etiquetar el material nanoestructurado y con el fin de tener los protocolos de laboratorio visibles para todo el personal se requirió el uso de una impresora.



Por otra parte, para la obtención de los materiales nanoestructurados se utilizaron los siguientes insumos comerciales: **Zeolita Natural**, granulado (0.5-0.8 mm), bulto de 50 kg; **Óxido de Titanio IV o dióxido de Titanio** grado industrial de 500 g y **Óxido de Zinc** grado industrial de 1 kg.

3.3. Nanoestructuración de los materiales comerciales

La nanoestructuración de los insumos comerciales (Zeolita natural, Titanio IV Óxido y Óxido de Zinc) se realizó en condiciones secas (molienda en seco) en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander en el Parque Tecnológico Guatiguará. Este proceso permite llevar los materiales empleados, es decir, la zeolita, el TiO_2 y el ZnO , a tamaños del orden de nanómetros (10^{-9} m).

Con el fin de realizar un proceso adecuado y eficiente se realizó un diseño experimental variando el factor de llenado (FRV) [%] y el tiempo [h] y velocidad de molienda [rpm], con el fin de determinar la relación que conlleva a obtener nanopartículas con tamaños y morfologías adecuados para lograr una mejor absorción de nutrientes por parte de la planta (Raliya, R. et al. 2016). Cabe resaltar que la morfología hace referencia a la forma de la nanopartícula, característica de gran importancia, ya que influye en las interacciones entre el fertilizante, el suelo y el cultivo (Xiang, L. et al. 2015).

A continuación, se describe el paso a paso llevado a cabo para nanoestructurar la zeolita natural y demás materiales. Es importante tener en cuenta que el material a nanoestructurar no debe estar húmedo, para evitar que se adhiera al vaso del molino, ni afecte la nanoestructuración.

En el caso de la zeolita natural, que es un material higroscópico, se realizó un proceso previo de secado en horno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h. Luego de la etapa de secado, se seleccionaron las bolas y los vasos del tamaño y material específico, dependiendo del diseño experimental. Se pesaron las bolas y se depositaron junto con la zeolita o el material a nanoestructurar en el vaso seleccionado. Posteriormente, se tapó el sistema y se pesó. Es importante recordar que para el funcionamiento adecuado del equipo se requiere de un contrapeso equivalente al peso del sistema anteriormente

pesado. Por último, se programaron las variables de tiempo y velocidad de molienda, teniendo en cuenta que debe hacerse una pausa cada cierto tiempo para invertir el sentido de giro del molino.

En la Figura 3, se representa gráficamente el proceso para fabricar las nanopartículas en condiciones secas empleando un Molino planetario RETSCH PM100.

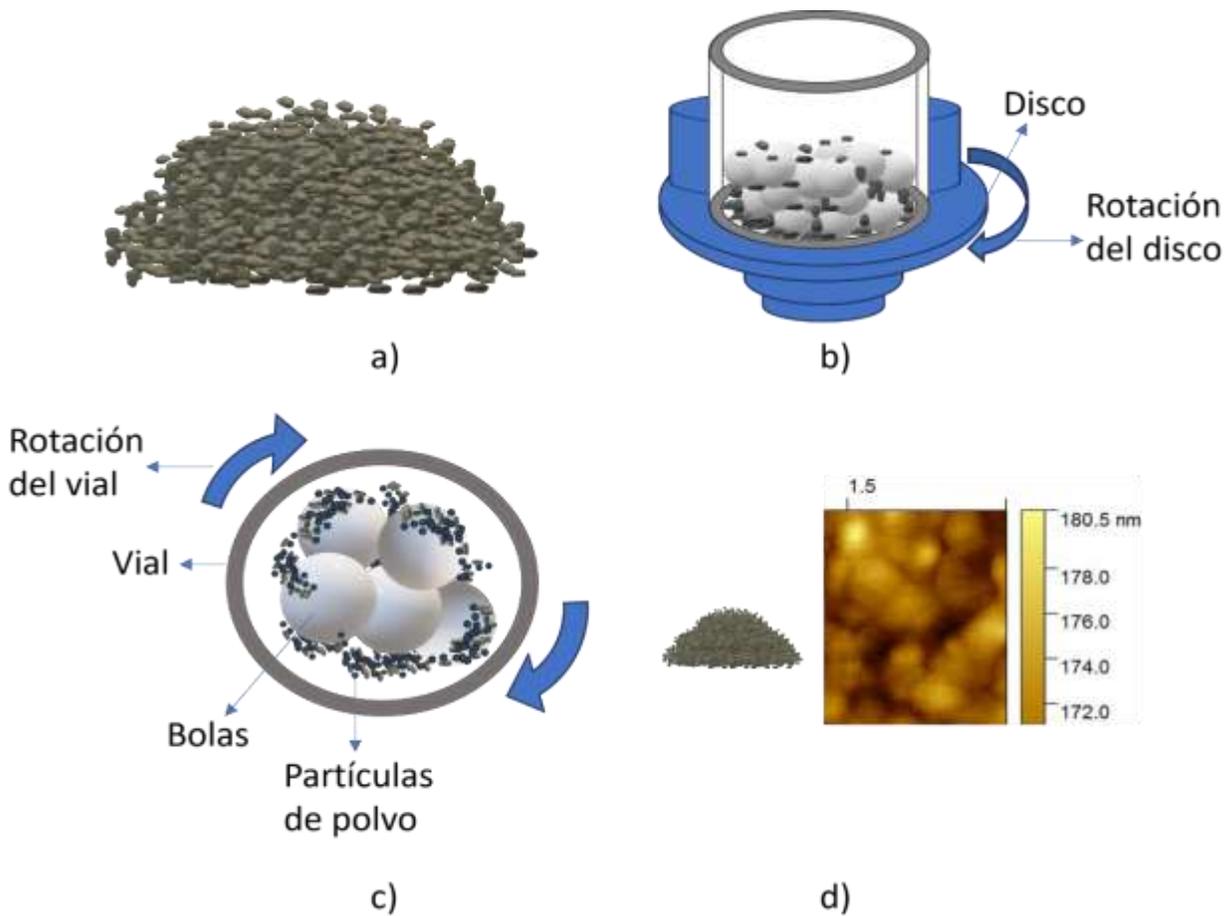


Figura 3. Esquema del proceso para fabricar nanofertilizantes empleando un Molino planetario. Nota: a). Material para sintetizar, b). Mecanismo de rotación del molino, c). Vista superior del mecanismo de rotación, d). Imagen de Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) del material sintetizado.

3.4. Etiquetado de las nanopartículas

Una vez obtenido el material nanoestructurado, se realizó el proceso de etiquetado y caracterización física.

La Figura 4, muestra una imagen de la etiqueta que se diseñó para mantener la trazabilidad de los procesos a los que han sido sometidos las materias primas e identificar las condiciones del proceso de molienda aplicadas.

Por otro lado, se está desarrollando una base de datos con acceso remoto con el fin de condensar la información relacionada con la nanoestructuración de los materiales, llevar un control automático sobre el gasto de insumos, uso de los equipos de laboratorio y que el equipo de los dos países tenga acceso a la información detallada y en tiempo real.



Figura 4. *Diseño de etiqueta para rotular recipientes*

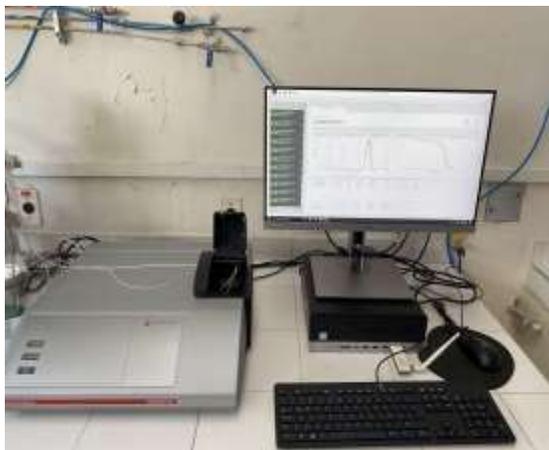
3.5. Caracterización de las nanopartículas

La morfología, el tamaño y la distribución del tamaño de las partículas se determinaron empleando las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) y Dispersión de Luz Dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS).

La primera aproximación al tamaño de partícula se realizó empleando el equipo de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) con el equipo Litesizer 500 de Anton Paar (Figura 5a), ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander; esta técnica permite calcular

el tamaño promedio de las partículas; para ello, el equipo por medio de un haz de láser atraviesa la muestra que se encuentra suspendida en un líquido, en el cual está en constante movimiento, donde la velocidad de las partículas se ve influenciada por el tamaño de estas. Una vez la luz atraviesa la muestra en movimiento, ésta se dispersa en diferentes intensidades. (Laboratorio de Técnicas Instrumentales, s.f) Después se analizan las variaciones de intensidad para obtener la velocidad del movimiento de las partículas y con esta información se logra calcular el tamaño promedio de las mismas (Anton-Paar, 2018).

Por otro lado, se obtuvieron imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con el equipo HITACHI de referencia AFM5100N, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Esta técnica permite caracterizar la superficie de muestras a una escala nanométrica o atómica; 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 fotodetector se van tomando los datos que permiten determinar las características topográficas de la muestra. (Universidad de Burgos, 2023). En la Figura 5b se presenta una foto del equipo empleado.



a)



b)

Figura 5. Foto de a) *Dispersión de Luz Dinámica (DLS)* y b) *Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)*

4.Resultados

En el presente apartado se muestran los resultados más relevantes sobre tamaños de partícula obtenidos para nanofertilizantes basados en ZnO, TiO₂ y zeolita de acuerdo con los parámetros que son tenidos en cuenta al momento de realizar la molienda.

4.1 Nanoestructuración de materiales comerciales

4.1.1 Nanofertilizantes de óxido de zinc (ZnO)

Para nanosestructurar el ZnO se empleó el molino planetario, un vaso de acero inoxidable de volumen de 25 ml y 125 ml, con bolas de acero de 2 mm y 3 mm de diámetro, y un vaso de zirconio de 50 ml de volumen con bolas del mismo material con un diámetro de 3 mm, se variaron el tiempo de molienda en horas [h], la velocidad en revoluciones por minuto [rpm] y el factor de llenado (%).

En las barras azules de la Figura 6 se observa la influencia del factor de llenado (FRV) en el tamaño de partícula; para este caso se tomaron muestras con tiempo de molienda efectiva de 4 h y velocidad de 400 rpm, obteniendo el menor tamaño de 239,30 nm cuando el factor de llenado fue de 36 %.

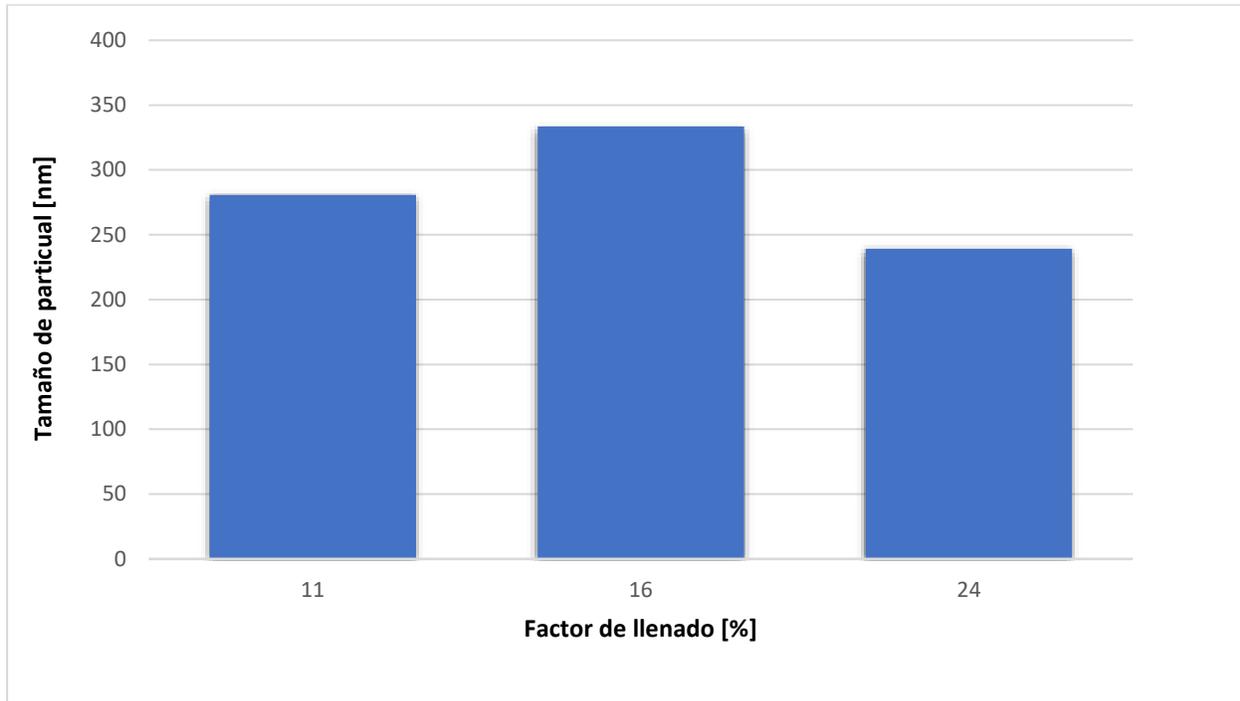


Figura 6. *Tamaño de las partículas de ZnO variando el factor de llenado con tiempo y velocidad de molienda de 4 horas y 400 rpm.*

En la Figura 7 se presenta la variación de los tamaños de partícula con respecto a la velocidad de molienda para un tiempo de molienda de 4 horas y FRV de 16 %. Se evidencia que para velocidades entre 350 y 500 rpm no se presenta una variación significativa en el tamaño de partícula; sin embargo, para una velocidad de 550 rpm se observa una reducción en el tamaño de partícula mayor a 100 nm.

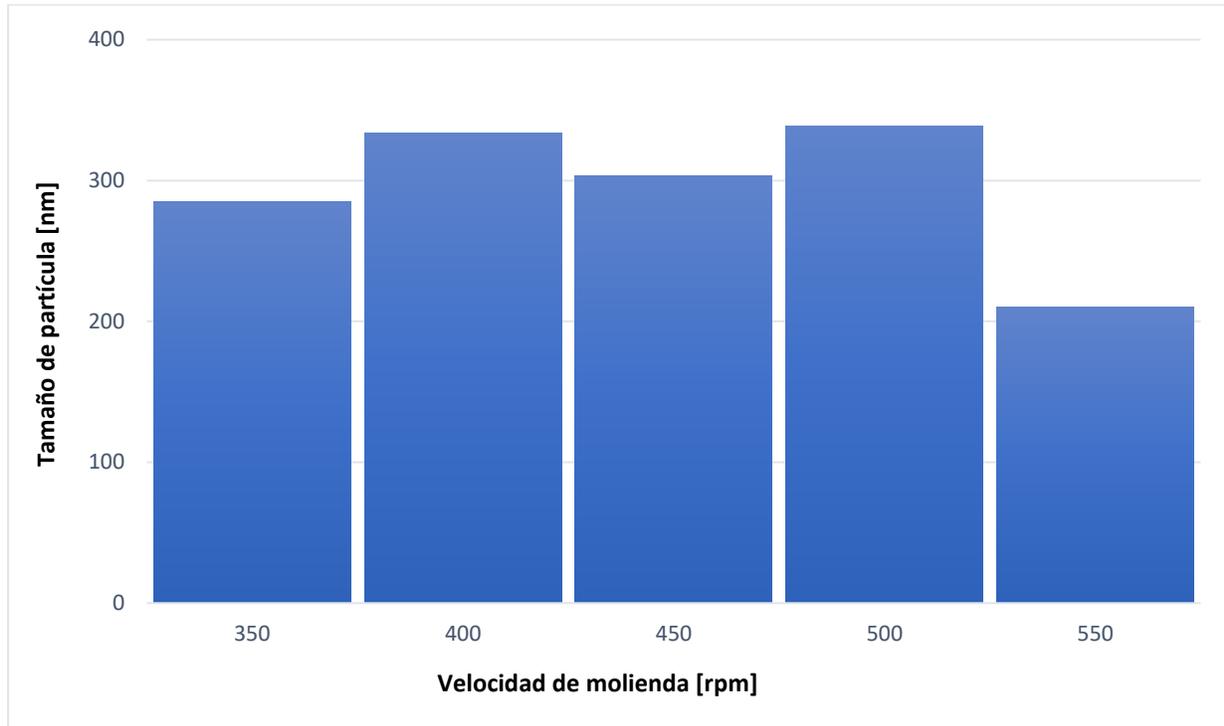


Figura 7. *Tamaño de las nanopartículas de ZnO en función de la velocidad de molienda para un tiempo de molienda efectiva de 4 horas y FRV del 16%*

Por último, se muestran datos del tamaño promedio de las partículas obtenidas variando el tiempo de molienda entre 4 h y 6 h, la velocidad rpm entre 350 rpm y 550 rpm y el FRV entre 11 % y 36 % (Figura 8). Hasta el momento se puede observar que los menores tamaños oscilan alrededor de 200 nm para un factor de llenado de 16 %, con un tiempo de molienda efectiva de 4 h a una velocidad de 550 rpm.

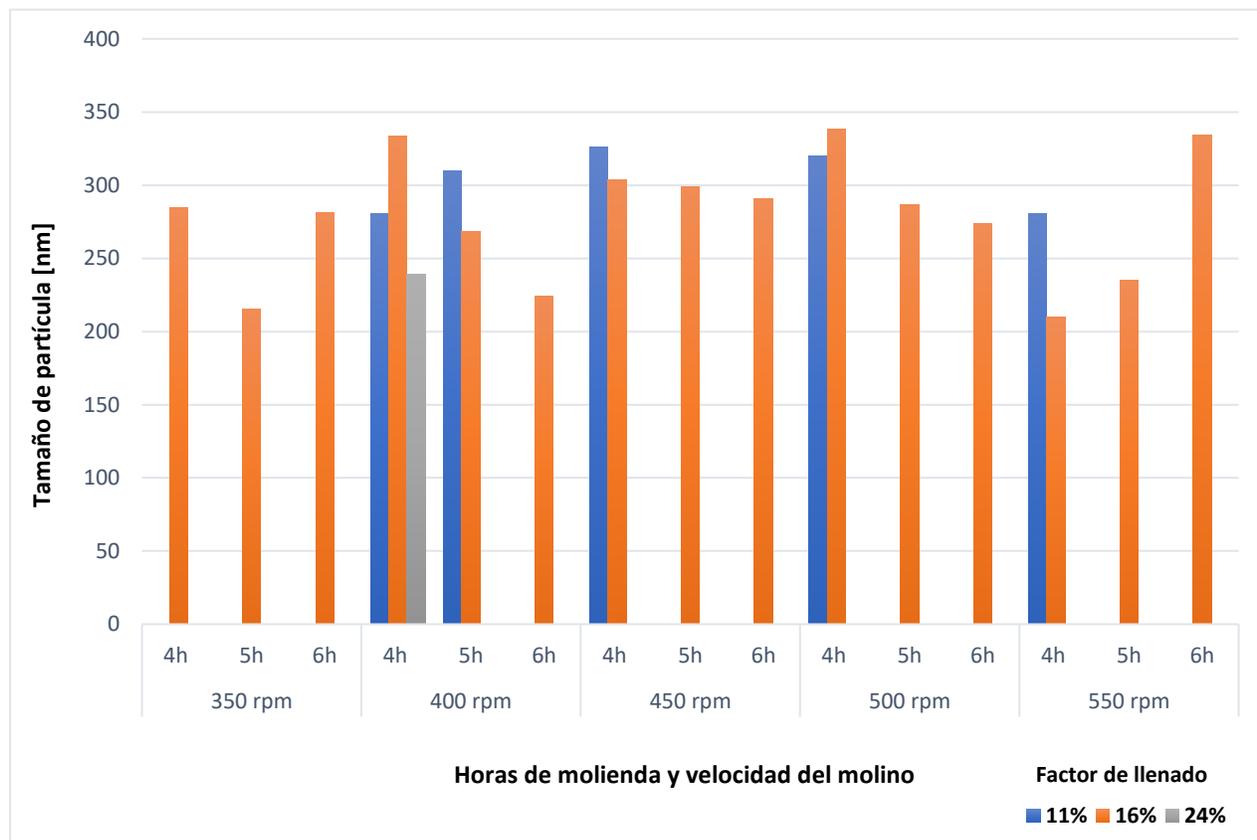


Figura 8. *Tamaño de las nanopartículas de ZnO variando tiempo y velocidad de molienda y factor de llenado*

4.1.2 Nanofertilizantes de dióxido de titanio (TiO₂)

Por otro lado, se fabricación nanofertilizantes de TiO₂ empleando un vaso y bolas de acero con un volumen de 125 ml y un diámetro de 3 mm respectivamente. En la Figura 9 se presenta el comportamiento de la partícula variando las horas de molienda entre 2 h y 4 h, la velocidad de molienda entre 200 rpm y 500 rpm y el FVR entre 15 % y 35 %, con base en el diseño experimental planteado. En general se observa que al aumentar la velocidad de molienda aumenta el tamaño de partícula; en este caso se debe ajustar el tiempo de molienda para reducir el tamaño de partícula. Para el caso de TiO₂ hasta el momento las nanopartículas con menor tamaño oscilan alrededor los 100 nm, los cuales se obtienen con un tiempo de molienda efectiva de 3 h a una

velocidad de 200 rpm y para un factor de llenado del 25 %.

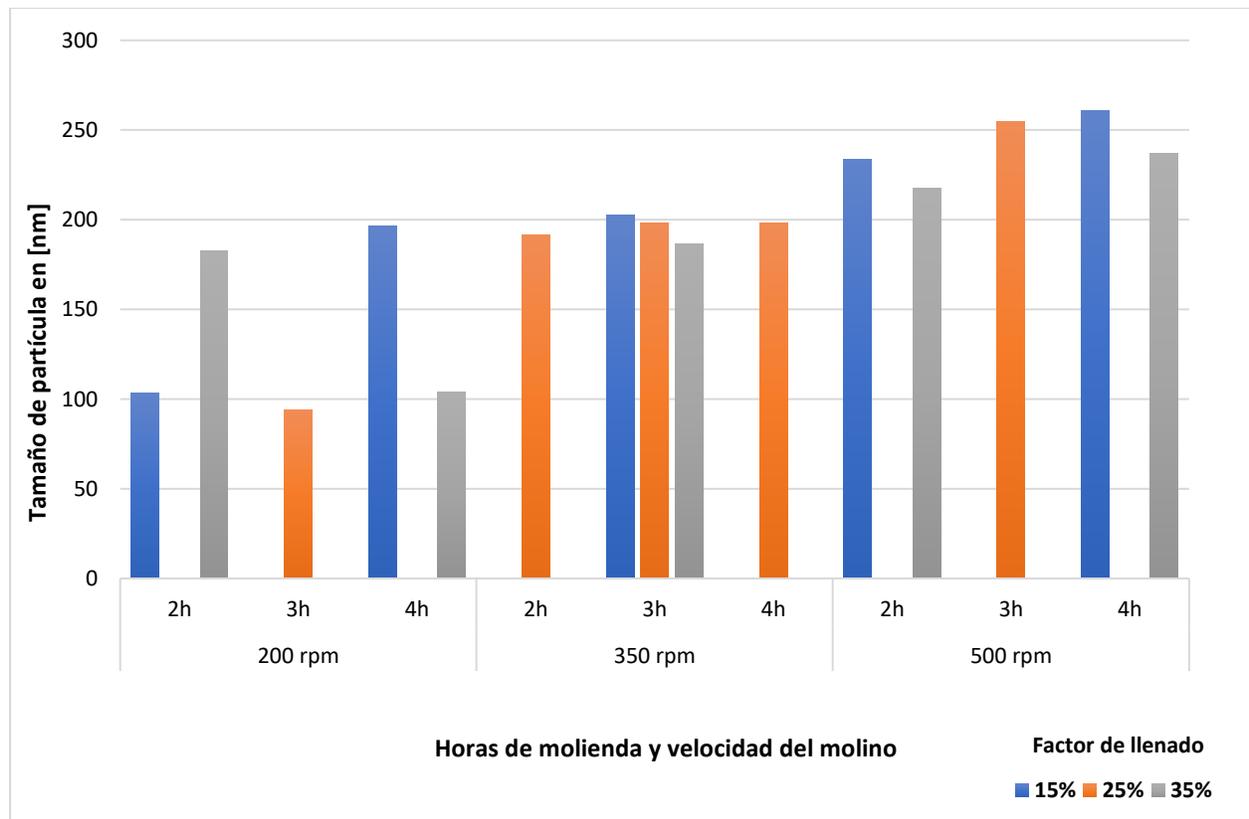


Figura 9. *Tamaño de las nanopartículas de TiO₂*

En la Figura 10 se muestran imágenes AFM de TiO₂ molida en un vaso de acero de 125 ml, FRV 25%, tiempo de molienda de 3 h, velocidad 200 rpm y tamaño de cuerpos molidores de 3 mm donde se pueden observar tamaños de partículas inferiores a 100 nm, estas pueden reconocerse ya sea como partículas individuales o en forma de aglomerados más grandes, además presentan forma redondeada, sin evidencia de puntas.

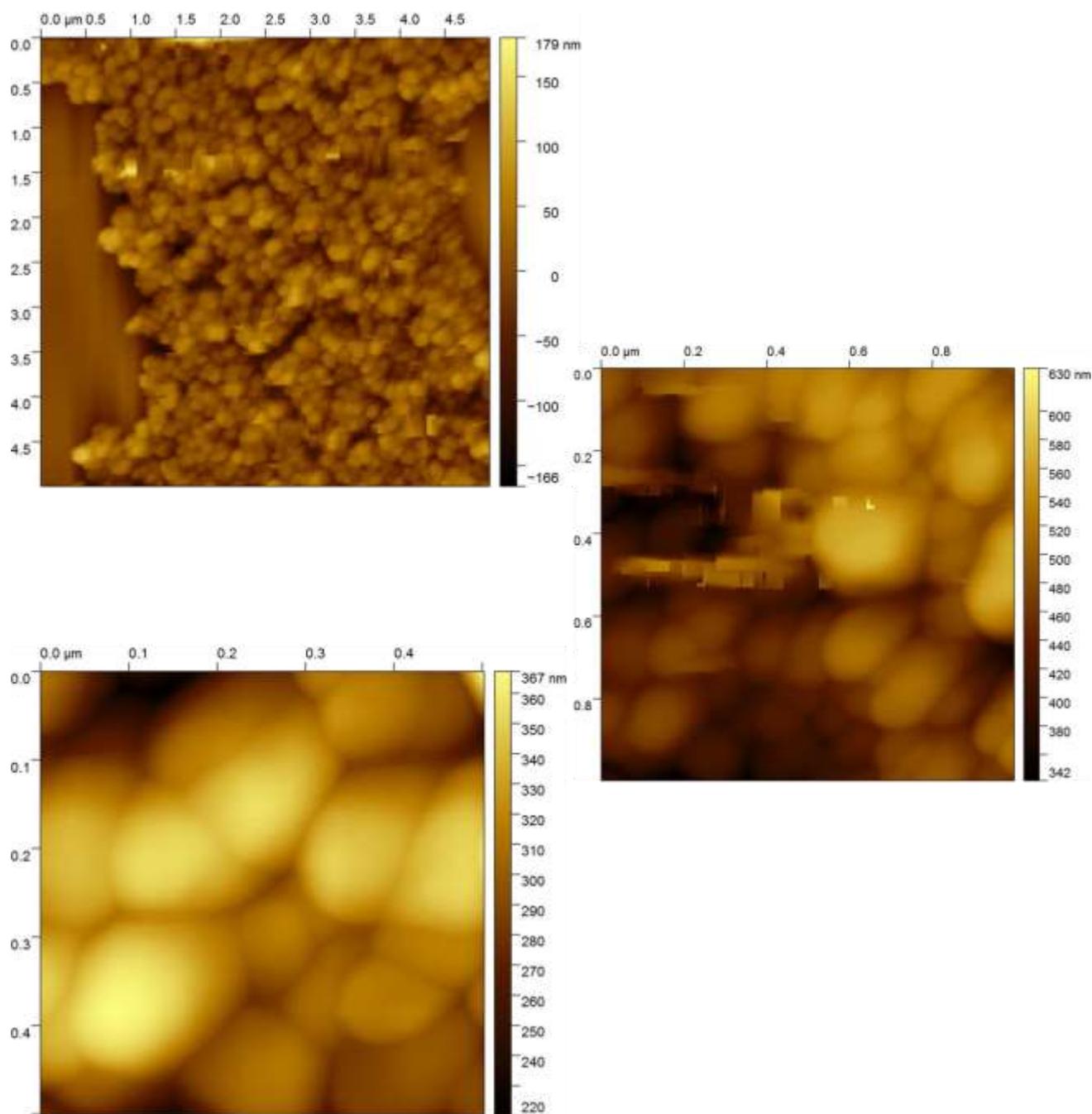


Figura 10. Imágenes AFM de TiO_2 molida en un vaso de acero de 125 ml, FRV 25%, tiempo de molienda de 3 h, velocidad 200 rpm y tamaño de cuerpos molidores de 3 mm.

4.1.3 Nanofertilizantes de zeolita

Para el caso de la zeolita se empleó un vaso de zirconio de 50 ml de volumen y bolas de igual material con un diámetro de 3 mm. De igual manera que en los casos anteriores se varió el FRV, la velocidad y el tiempo de molienda. En la Figura 11 se presenta la influencia del FRV en el tamaño de partícula, en este caso se tomaron muestras con tiempo de molienda efectiva de 3h y velocidad de 300 rpm, donde se evidencia que el tamaño de partícula disminuye con el aumento en el FRV, por tanto, son variables inversamente proporcionales. Hasta el momento se ha obtenido el menor tamaño de partícula con un factor de llenado de 40 %.

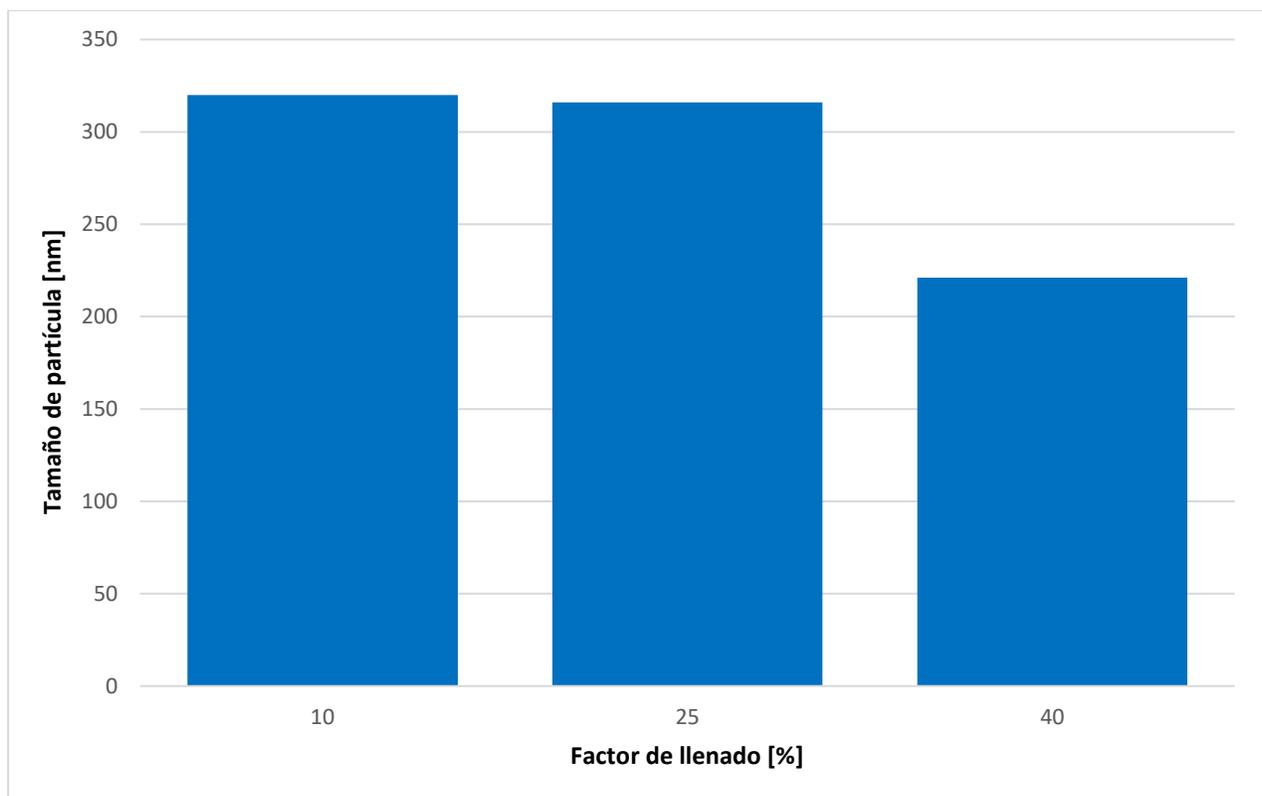


Figura 11. *Tamaño de las partículas de Zeolita variando el factor de llenado con tiempo y velocidad de molienda de 3 horas y 300 rpm.*

En la Figura 12 se presenta un resumen sobre el comportamiento de las partículas de Zeolita variando las horas de molienda entre 2 h y 4 h, la velocidad de molienda entre 200 rpm y 400 rpm y el FVR entre 10 % y 40 %, con base en el diseño experimental planteado. En el histograma se observa que el mejor valor obtenido hasta el momento oscila alrededor de los 200 nm y se logró con un factor de llenado 40%, a una velocidad de 300 rpm, con un tiempo de molienda efectiva de 3 h.

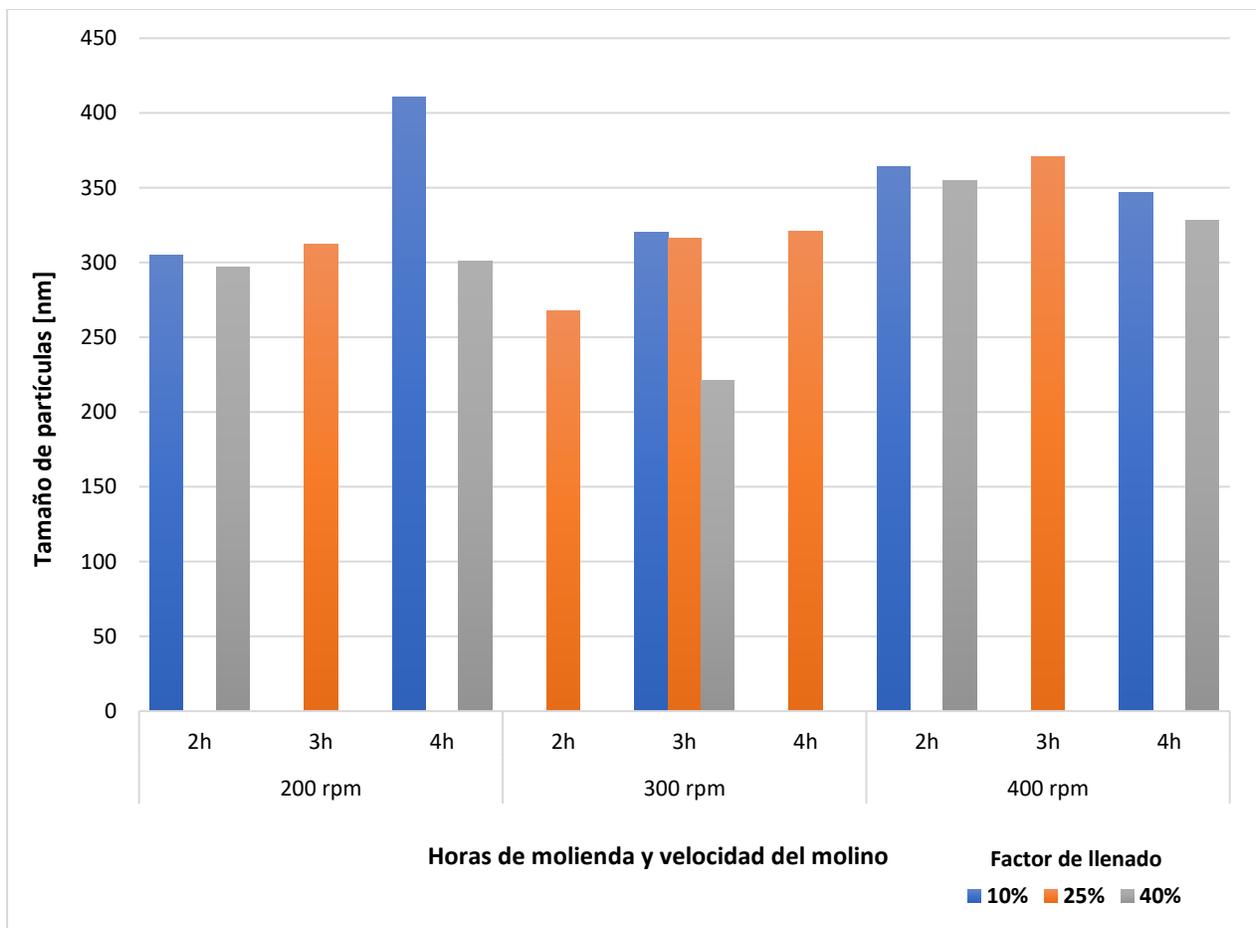


Figura 12. *Tamaño de las nanopartículas de Zeolita*

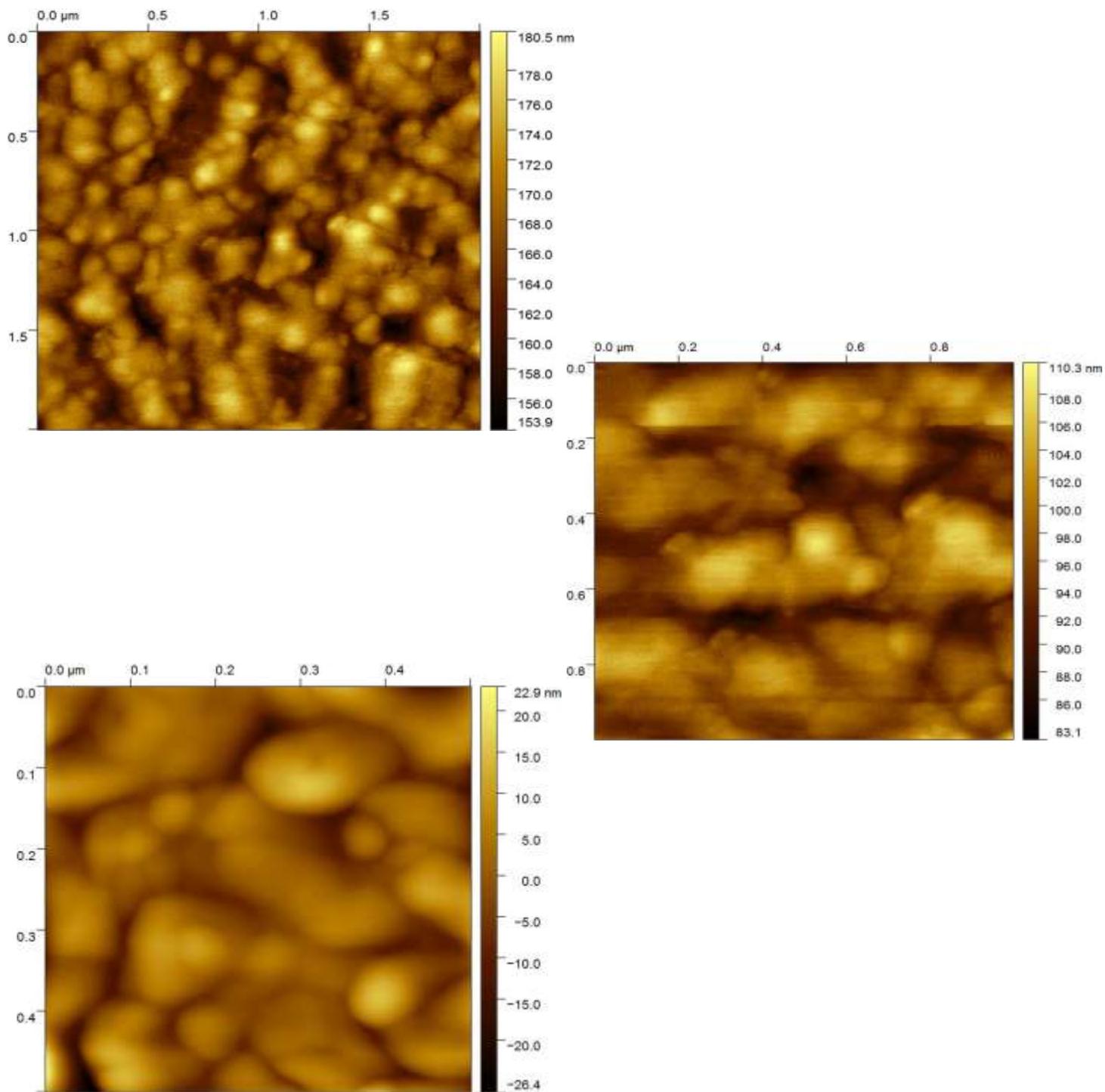
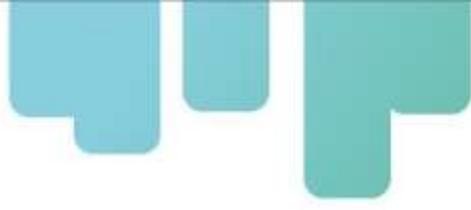


Figura 13. Imágenes AFM de Zeolita clinoptilolita molida en un Vaso de circonio de 50 ml, FRV 25%, tiempo de molienda de 2 h, velocidad 300 rpm y tamaño de cuerpos molidores de 3 mm.



En la Figura 13 se muestran imágenes AFM de Zeolita molida en un vaso de circonio de 50 ml, FRV 25%, tiempo de molienda de 2 h, velocidad 300 rpm y tamaño de cuerpos moledores de 3 mm donde se pueden observar tamaños de partículas inferiores a 100 nm, estas pueden reconocerse ya sea como partículas individuales o en forma de aglomerados más grandes, además presentan forma redondeada sin evidencia de puntas.

5.Divulgación del conocimiento y articulación con el campo

En la Figura 14 se presenta una foto del evento realizado con la Asociación Campesina Coexistiendo con el Cóndor (ACAMCO) que tuvo como objetivo guiar a los campesinos en temas relacionados con propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos de la región, sistemas de rotación de praderas, la importancia de realizar análisis de suelos y la toma de decisiones con base en su interpretación. Adicionalmente, se abordaron aspectos metodológicos, técnicos y logísticos para el correcto muestreo, manipulación y transporte de muestras de suelo, lo que supone una etapa medular para realizar un apropiado diagnóstico, y la sucesiva formulación-dosificación de fertilizantes.

De esta manera se espera que el efecto al tener claridad en estos conceptos teórico-prácticos, sea que los agricultores puedan beneficiarse al implementar procesos más eficientes que incluyan una correcta aplicación de enmiendas y fertilizantes balanceados, en función del aporte de nutrientes en el suelo, los requerimientos nutricionales de la planta y eficiencia estimada de los fertilizantes.



Figura 14. *Capacitación en Manejo de Suelos y Praderas a la Asociación ACAMCO.*

Por parte de la Universidad Técnica de Manabí en Ecuador se han realizado dos reuniones con la participación de más de 100 socios pertenecientes a la Asociación de Moradores San Lorenzo de Mapasingue, Cantón Portoviejo, Parroquia Colón, Provincia de Manabí. Se abordaron temas como: propiedades fisicoquímicas del suelo y necesidades de fertilización, ventajas de los nano fertilizantes en la producción agrícola. En la Figura 15, se pueden observar algunos de los momentos de la jornada de capacitaciones.



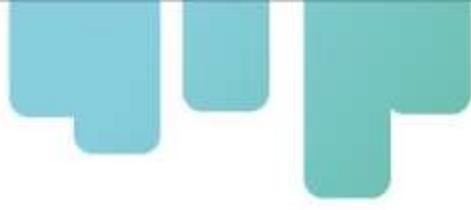
Figura 15. *Capacitación a la Asociación de Moradores San Lorenzo de Mapasingue - Ecuador.*

6. Discusión

Se adquirieron insumos respaldados por el Instituto Colombiano Agropecuario – I.C.A en el Reglamento Técnico de Fertilizantes y Acondicionadores de Suelos para Colombia (Resolución No.00150, 2003, Anexo 1) y por la literatura científica. A partir de estos, se fabricaron nanopartículas mediante el método de molienda mecánica; en los diseños experimentales aplicados se puede observar que la selección cuidadosa de las condiciones de factor de llenado, tiempo y velocidad de molienda incide en la reducción del tamaño de partícula de los insumos.

Los diseños experimentales empleados para cada insumo arrojaron resultados replicables para poder lograr control sobre el tamaño deseado de las nanopartículas y conseguir homogeneidad en la morfología o geometría de estas, que permite obtener efectos antibacterianos; como lo afirman Alavi y Nokhochi (2021) en su investigación.

Para el caso de la Zeolita, se puede observar que al aumentar la velocidad de rotación del molino se presenta reducción en el tamaño de las partículas, igualmente se evidencia que los tamaños de partícula vuelven a aumentar cuando se incrementa una vez más la velocidad de rotación. Este fenómeno también se puede observar en los resultados de la investigación realizada por Charkhi,



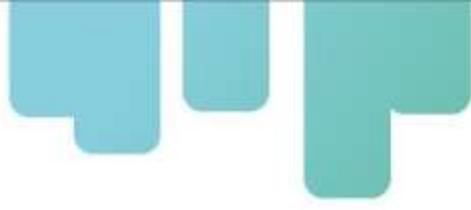
et al. (2010), donde logró disminuir el tamaño medio de la zeolita al hacer variaciones en la velocidad en condiciones de molienda en seco.

Como se puede observar en los resultados obtenidos para el TiO_2 la mayor reducción en el tamaño de partícula se presenta a 200 rpm y a un tiempo de molienda efectiva de 3 h, fenómeno que se asemeja a los resultados reportados por la investigación de Omerovic, et al. (2018), donde el tamaño disminuyó considerablemente a 3 h de molienda y 250 rpm. Por otro parte, los resultados presentados para ZnO, varían con los obtenidos en esta investigación, ya que los menores tamaños de nanopartículas se obtienen en tiempos de molienda de 4 h y a 550 rpm.

Finalmente, la obtención de nanopartículas con formas redondeadas como se muestra en las imágenes AFM de Zeolita y TiO_2 , es favorable al momento de realizar aplicaciones biológicas (González, E. et al. 2023) y son más eficientes en términos de transporte y absorción por ejemplo en la raíz de una planta de sandía comparada con otras geometrías (Raliya, R. et al. 2016). Además, se ha demostrado que el tamaño y la morfología de las nanopartículas son importantes a la hora de hacer aplicaciones antibacteriales o medicinales, como es el caso de las nanopartículas de canela cassia donde se ha demostrado que la efectividad antibacteriana está relacionada con la forma y el tamaño, siendo más efectivas aquellas con forma esférica (Salim, A. et al. 2018). Así mismo, un estudio frente a los efectos de las nanopartículas de óxido de zinc en la germinación de semillas de col en China sugiere que la morfología y el tamaño influye en la toxicidad, encontrando la mayor toxicidad al inhibir el alargamiento de raíces y brotes en tamaños de 30 nm y menor toxicidad en tamaños de 150 nm (Xiang, L. et al. 2015).

7. Conclusiones

Se puede concluir que, empleando un molino planetario en condiciones secas, controlando la velocidad, el tiempo de molienda y el factor de llenado, se puede reducir el tamaño de partícula de la zeolita, el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) logrando tamaños menores a 300 nm e incluso en algunos casos tamaños menores a 100 nm.



Además, los resultados que nos arroja el proceso de molienda para el ZnO, indica que hay una reducción significativa de tamaño de partículas a velocidades de 550 rpm y con pocas horas de molienda efectiva.

Finalmente, los diseños experimentales ejecutados para la zeolita, con un tiempo de molienda de 3 h, una velocidad de molienda de 300 rpm y un factor de llenado de 40 % han dado los tamaños más pequeños, presentando hasta el momento valores del orden de 221 nm. Así mismo, estos diseños y las condiciones ejecutadas para obtener las nanopartículas de TiO₂, ZnO y zeolita, han permitido obtener morfologías esféricas y tamaños por el orden de los 200 nm, siendo esto asertivo según la literatura científica.

Referencias Bibliográficas

Alavi, M., Nokhodchi, A. (2021). Synthesis and modification of bio-derived antibacterial Ag and ZnO nanoparticles by plants, fungi, and bacteria. *Drug Discovery Today*, volume 26, number 8. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.03.030>

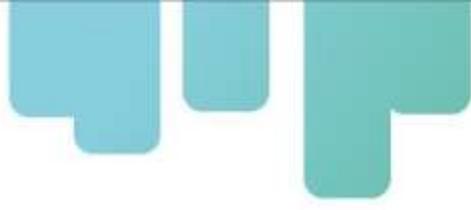
Anton Paar (s.f). *Analizador del tamaño de partícula: Litesizer*. <https://www.anton-paar.com/co-es/productos/detalles/litesizer/>

Bhardwaj, A. K., Arya, G., Kumar, R., Hamed, L., Pirasteh-Anosheh, H., Jasrotia, P., ... & Singh, G. P. (2022). Switching to nanonutrients for sustaining agroecosystems and environment: The challenges and benefits in moving up from ionic to particle feeding. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 19.

Charkhi, E., Kasemian, H., Kazemeini, M. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology* 203 (2010) 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034>

Gonzalez, E. D., Ospina, R., Gonzalez-Estrada, O. A., Botero, J., & Botero, M. A. (2023). Influence of the filling ratio of vial in chemical surface and physicochemical properties of ZnO nanoparticles obtained by planetary ball milling process. *Surface and Interface Analysis*, 55(4), 263-269.

Laboratorio de Técnicas Instrumentales UVa (s.f). *Dispersión de luz dinámica (DLS)*. <https://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-qumicos/dispersin-de-luz->



dinamica-dls

Omerović, N., Radović, M., Savić, S., Katona, J. (2018). Preparation of TiO₂ and ZnO dispersions for inkjet printing of flexible sensing devices. *Processing and Application of Ceramics* 12 [4] (2018) 326–334. <https://doi.org/10.2298/PAC1804326O>

Raliya, R., Franke, C., Chavalmane, S., Nair, R., Reed, N., & Biswas, P. (2016). Quantitative understanding of nanoparticle uptake in watermelon plants. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1288.

Resolución No.00150 de 2003 [Instituto Colombiano Agropecuario]. Anexo 1. Por la cual se adopta el Reglamento Técnico de Fertilizantes y Acondicionadores de Suelos para Colombia. 21 de enero de 2003.

Retsch (Milling Sieving Assisting). (2022). Molino planetario de bolas PM 100. <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/funcionamiento-caracteristicas/>.

Salim, A. A., Bidin, N., & Ghoshal, S. K. (2018). Growth and characterization of spherical cinnamon nanoparticles: Evaluation of antibacterial efficacy. *LWT - Food Science and Technology*, 90, 346-353.

Universidad de Burgos. (5 de febrero de 2023). Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). <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%B3n.>

Xiang, L., Zhao, H. M., Li, Y. W., Huang, X. P., Wu, X. L., Zhai, T., ... & Mo, C. H. (2015). Effects of the size and morphology of zinc oxide nanoparticles on the germination of Chinese cabbage seeds. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 10452-10462.

Instituciones participantes



**UNIVERSIDAD
TÉCNICA DE
MANABÍ**
Fundada en 1952

Secretaría Técnica Administrativa



Con el apoyo de:



www.fontagro.org

Correo electrónico: fontagro@fontagro.org