

Obtención de nanozeolitas por molienda de alta energía para su evaluación en la  
producción de biomasa y absorción de nitrógeno en cultivos de *Ray grass*

Karen Viviana Amorocho Cubides

Trabajo de grado presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería Química

Directora

Mónica Andrea Botero Londoño

Doctora en Ciencias-Física

Codirector

Julián Mauricio Botero Londoño

Doctor en Ciencias Agrarias

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Ingeniería química  
Bucaramanga

2025

**Dedicatoria**

*A Dios, primero que todo, por ser guía, fortaleza y luz en cada paso de este camino.*

*A mi madre, Edith Cubides, por su amor incondicional, por estar siempre presente en cada uno de mis logros y por apoyarme con generosidad en cada momento.*

*A mi padre, Raúl Amorocho, por creer en mí incluso en los momentos más difíciles y brindarme siempre su respaldo.*

*A mi hermano, Raúl Amorocho, por sus consejos sinceros y por ser una fuente constante de apoyo.*

*A Sergio Rincón, por estar a mi lado cuando más lo necesitaba, por creer en mí cuando ni yo misma lo hacía, y por enseñarme lecciones valiosas que quedarán en mí para siempre.*

*Gracias, por tanto. Este logro también es de ustedes.*

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	10
1.1 Objetivo general .....	14
1.2 Objetivos específicos.....	14
2. Sección experimental .....	15
2.1 Tamizado de zeolita comercial.....	15
2.2 Caracterización de zeolita comercial.....	15
2.3 Nanoestructuración de zeolita comercial .....	16
2.4 Caracterización de nanozeolitas .....	17
2.4.1 Propiedades morfológicas .....	17
2.4.2 Propiedades estructurales .....	18
2.4.3 Composición química.....	19
2.4.4 Propiedades texturales.....	19
2.5 Evaluación en cultivos .....	20
2.5.1 Establecimiento del cultivo .....	20
2.5.2 Cuantificación de producción de biomasa.....	21
2.5.3 Cuantificación de absorción de nitrógeno .....	22
2.5.4 Cuantificación de otras características nutricionales.....	22
3. Resultados .....	24
3.1 Caracterización de zeolita comercial.....	24
3.2 Nanoestructuración de zeolita.....	24
3.3 Propiedades morfológicas .....	25
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	25
3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	27
3.3.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	28

Nanozeolitas para uso en la Agricultura	4
3.4 Propiedades estructurales .....	30
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	30
3.5 Composición química.....	32
3.5.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	32
3.5.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	35
3.6 Propiedades texturales.....	37
3.6.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	37
3.7 Evaluación en cultivos de <i>Ray grass</i> de zeolitas nanoestructuradas en invernadero .....	38
3.7.1 Cuantificación de producción de biomasa.....	38
3.7.2. Eficiencia en recuperación de nitrógeno y absorción de nitrógeno.....	40
3.7.3 Cuantificación de otras características nutricionales.....	42
4. Conclusiones .....	44
5. Recomendaciones.....	46
6. Agradecimientos.....	47
7. Referencias Bibliográficas .....	48

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Variación de los parámetros de molienda respecto a cada nivel.....	16
Tabla 2. Diseño experimental.....	17
Tabla 3. <i>Tratamientos experimentales empleados en cultivos</i> .....	21
Tabla 4. Resultados del análisis ANOVA para el modelo cuadrático.....	24
Tabla 5. Resumen de las condiciones de molienda para la obtención de nanozeolitas .....	25
Tabla 6. Identificación de fases de DRX de los diferentes tratamientos comparada con la zeolita comercial.....	31
Tabla 7. Cuantificación elemental en superficie a partir de XPS (% atómico).....	33
Tabla 8. Cuantificación elemental por EDS (% atómico).....	36
Tabla 9. Resultados de %Ceniza, %Carbono, %Hidrógeno, %Proteína y %Energía en Pastos de Ray Grass bajo Diferentes Tratamientos. ....	43

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Dinámica del nitrógeno en el suelo: (a) fertilizantes convencionales, (b) fertilizantes mejorados con nanopartículas. ....	10
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología.....	15
Figura 3. Micrografías SEM de nanopartículas de Zeolita a) y e) Zeolita comercial (ZC) previamente tamizada b) y f) 40% FRV, 300rpm, premolienda (40ZPM) c) y g) 40% FRV, 300rpm (40Z) d) y h) 10%FRV,200rpm (10Z) .....	26
Figura 4. Micrografías AFM de nanozeolita a) y e) 40% FRV, 300rpm, premolienda (40ZPM) b) y e) 40% FRV, 300rpm (40Z) c) y f) 10%FRV,200rpm (10Z).....	27
Figura 5. Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de muestras nanoestructuradas bajo las diferentes condiciones estudiadas comparada con zeolita comercial.....	29
Figura 6. Difractograma de Rayos X de las nanozeolita en comparación con la zeolita sin nanoestructurar (ZC) .....	30
Figura 7. Difractograma de Rayos X de las nanozeolita en comparación con la zeolita sin nanoestructurar (ZC) .....	32
Figura 8. Espectros de alta resolución de 10Z a) Espectro de alta resolución de C 1s b) Espectro de alta resolución O 1s c) Espectro de alta resolución Mg 1s d) Espectro de alta resolución Na1s e) Espectro de alta resolución Al 2p f) Espectro de alta resolución Fe 2p .....	34
Figura 9. Isotermas de adsorción - desorción de N <sub>2</sub> de zeolitas bajo diferentes condiciones estudiadas. ....	37
Figura 10. a) Producción promedio de biomasa en base fresca b) Producción de biomasa promedio en base seca de cada uno de los tratamientos.....	39
Figura 11. a) %Eficiencia en recuperación de nitrógeno b) Absorción de Nitrógeno.....	40

**Lista de Anexos**

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Condiciones experimentales del diseño factorial $2^3$ con puntos centrales y de cara (DDC).....	53
Anexo B. Experimentos modificados posteriores al diseño factorial inicial.....	54

## Resumen

**Título:** Obtención de nanozeolitas por molienda de alta energía para su evaluación en la producción de biomasa y absorción de nitrógeno en cultivos de *Ray grass*<sup>1\*</sup>

**Autor:** Karen Viviana Amorocho Cubides\*\*

**Palabras Clave:** Nanozeolita, molienda de alta energía, *Ray grass*, absorción de nitrógeno, producción de biomasa, caracterización de nanomateriales.

**Descripción:** En un panorama global donde garantizar la seguridad alimentaria y la sostenibilidad agrícola se ha convertido en una necesidad apremiante, este estudio se centra en la fabricación y aplicación de nanozeolitas como una solución innovadora para optimizar el uso de fertilizantes en cultivos de *Ray grass* (*Lolium spp.*). A través de un proceso de molienda de alta energía, se sintetizaron nanozeolitas con un tamaño de partícula notablemente reducido, lo que mejora su capacidad para absorber y liberar nutrientes de manera controlada y eficiente. Estas nanozeolitas fueron sometidas a un análisis detallado utilizando una variedad de técnicas avanzadas: la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostró mejoras en la morfología de las partículas, la Difracción de Rayos X (XRD) evidenció una disminución en el tamaño del cristalito, y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) confirmó la estabilidad química del material. Además, la Dispersión de Luz Dinámica (DLS) permitió evaluar el comportamiento de las partículas en suspensión acuosa, mientras que la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) proporcionó información adicional sobre la topografía y el tamaño de las partículas. Finalmente, la Fisisorción de Nitrógeno (BET) se empleó para analizar propiedades texturales, como el área superficial específica, lo que es fundamental para comprender la eficacia de las nanozeolitas en aplicaciones agrícolas. En los ensayos de invernadero, la aplicación de estas nanozeolitas resultó en un incremento del 41,1% en la producción de biomasa fresca y una mejora del 47,16% en la eficiencia de recuperación de nitrógeno, en comparación con el uso de fertilizantes convencionales. Estos hallazgos sugieren que las nanozeolitas, especialmente las obtenidas mediante molienda en húmedo, tienen un gran potencial para transformar las prácticas de fertilización, ofreciendo una alternativa más eficiente y sostenible para la agricultura de precisión. Esta investigación subraya la importancia de las nanozeolitas como una herramienta prometedora para enfrentar los desafíos actuales en la producción agrícola, al promover un uso más eficiente de los recursos y reducir el impacto ambiental asociado a la fertilización tradicional.

---

<sup>1\*</sup> Trabajo de Maestría

<sup>\*\*</sup> Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Ingeniería química. Directora: Mónica Andrea Botero Londoño. Doctora en Ciencias-Física. Codirector: Julian Mauricio Botero Londoño. Doctor en ciencias agrarias.

## Resumen

**Title: Synthesis of nanozeolite via High-Energy Milling for Evaluation in Biomass Production and Nitrogen Absorption in *Ray Grass* Cultivation<sup>2\*</sup>**

**Author(s): Karen Viviana Amorocho Cubides<sup>3</sup>**

**Key Words:** Nanozeolite, high-energy milling, *Ray grass*, nitrogen absorption, biomass production, nanomaterial characterization.

**Description:** In a global landscape where ensuring food security and agricultural sustainability has become an urgent necessity, this study focuses on the fabrication and application of nanozeolites as an innovative solution to optimize fertilizer use in *Ray grass* (*Lolium spp.*) cultivation. Through a high-energy milling process, nanozeolites were synthesized with a significantly reduced particle size, which enhances their ability to absorb and release nutrients in a controlled and efficient manner. These nanozeolites underwent detailed analysis using a variety of advanced techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM) demonstrated improvements in particle morphology, X-Ray Diffraction (XRD) revealed a decrease in crystallite size, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) confirmed the chemical stability of the material. Additionally, Dynamic Light Scattering (DLS) was used to evaluate the behavior of particles in aqueous suspension, while Atomic Force Microscopy (AFM) provided further insights into particle topography and size. Finally, Nitrogen Physisorption (BET) was employed to analyze textural properties such as specific surface area, which is crucial for understanding the effectiveness of nanozeolites in agricultural applications. In greenhouse trials, the application of these nanozeolites resulted in a 41,1% increase in fresh biomass production and a 47,16% improvement in nitrogen recovery efficiency compared to conventional fertilizers. These findings suggest that nanozeolites, particularly those obtained through wet milling, hold great potential to transform fertilization practices, offering a more efficient and sustainable alternative for modern agriculture. This research highlights the importance of nanozeolites as a promising tool to address current challenges in agricultural production by promoting more efficient resource use and reducing the environmental impact associated with traditional fertilization methods.

---

<sup>2\*</sup> Master's Thesis

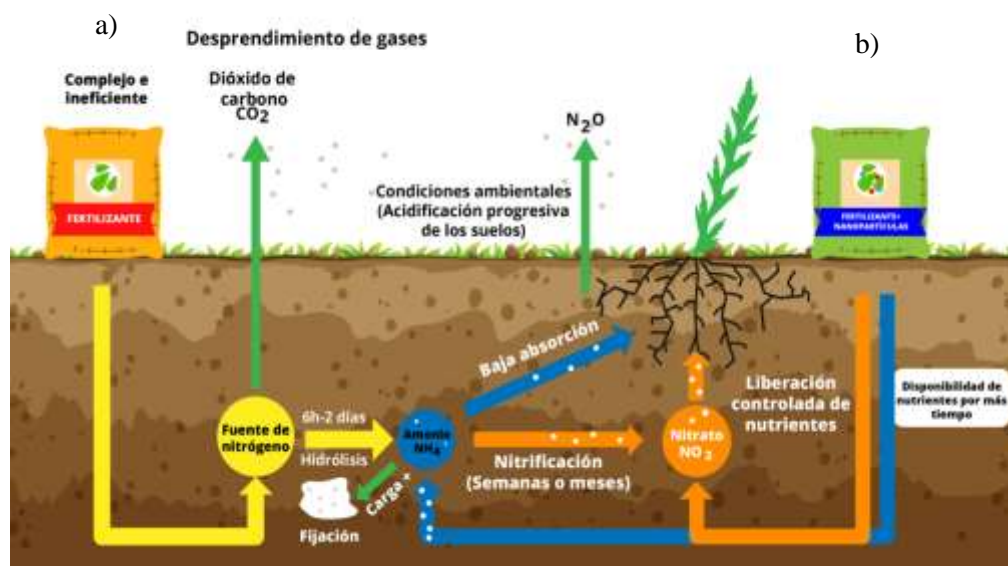
<sup>3</sup> Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Chemical Engineering. Director: Mónica Andrea Botero Londoño, Ph.D. in Science-Physics. Co-director: Julian Mauricio Botero Londoño, Ph.D. in Agricultural Sciences.

## Introducción

La fertilización agrícola ha sido un elemento esencial para mejorar la productividad de los cultivos, ayudando a satisfacer la creciente demanda de alimentos impulsada por el rápido aumento de la población mundial, que se espera alcance los 9,7 mil millones de personas para el año 2050 (Naciones Unidas, Departamento de Asuntos Económicos y Sociales, 2022). Este incremento poblacional no solo implica más demanda de cultivos, sino también una creciente necesidad de productos pecuarios como carne y leche, lo cual hace que la producción forrajera —base alimenticia del ganado— dependa aún más de una fertilización eficiente.

No obstante, la efectividad de los fertilizantes tradicionales, en particular aquellos que contienen nitrógeno, es considerablemente limitada. Se estima que hasta el 70 % del nitrógeno aplicado en los sistemas agrícolas se pierde debido a la volatilización y lixiviación. Esto no solo incrementa los costos de producción, sino que también genera serios problemas ambientales, como la contaminación del agua y la degradación del suelo (Botero Londoño et al., 2019; Duan et al., 2023; Dubey & Mailpalli, 2016). Este problema no es exclusivo de la agricultura intensiva; también afecta directamente a los sistemas ganaderos, especialmente aquellos basados en pastos forrajeros como el *Ray Grass*, cuya productividad depende de una fertilización eficiente (Rowlings et al., 2016).

**Figura 1.** Dinámica del nitrógeno en el suelo: (a) fertilizantes convencionales, (b) fertilizantes mejorados con nanopartículas.



Nota: Imagen desarrollada con base en (Grzyb et al., 2021).

El ciclo del nitrógeno, fundamental para la fertilidad del suelo y el desarrollo de los cultivos, suele ser ineficiente en los sistemas agrícolas convencionales. En la Figura 1 se presentan dos posibles rutas del ciclo del nitrógeno. La ruta (a) muestra cómo, en el caso de los fertilizantes tradicionales, una porción significativa del nitrógeno se pierde antes de ser absorbida por las plantas, lo cual disminuye la efectividad del fertilizante y contribuye a la contaminación ambiental. Por otro lado, la ruta (b) ilustra el proceso cuando se emplean nanofertilizantes como las nanozeolitas y las nanoarcillas, que permiten una liberación controlada de los nutrientes. En esta ruta, el nitrógeno se retiene de manera más eficiente, reduciendo las pérdidas por volatilización y lixiviación, y aumentando su absorción por las plantas. Este enfoque no solo optimiza la eficiencia de los fertilizantes, sino que también disminuye el impacto ambiental al reducir la cantidad de nitrógeno liberado al entorno (Botero Londoño et al., 2019).

En el contexto colombiano, este desafío cobra especial relevancia debido a la estructura del uso del suelo y la dinámica de producción ganadera. En Colombia, la ganadería extensiva es la actividad que más superficie de tierra utiliza, cubriendo más del 75 % de las áreas agrícolas disponibles. Aunque este sector es fundamental para la economía del país, su manejo ineficiente de los recursos, en particular el uso de fertilizantes ha generado problemas como la degradación del suelo, la baja productividad de los pastos y la expansión no controlada de la frontera agrícola hacia zonas vulnerables, como los páramos. La baja eficiencia en la nutrición de los pastos forrajeros —agudizada por las pérdidas de nitrógeno— contribuye a una presión constante por ampliar las áreas de pastoreo, lo que agrava la problemática ambiental. Estos factores resaltan la necesidad urgente de optimizar la gestión de la fertilización en la ganadería extensiva, mitigando de manera eficaz su impacto ambiental y económico (Zuluaga et al., 2021).

Una opción prometedora para abordar estos problemas es el uso de nanofertilizantes, como las nanozeolitas y las nanoarcillas, que han mostrado ser efectivas para aumentar la eficiencia de los fertilizantes y disminuir las pérdidas de nutrientes. Las zeolitas, aluminosilicatos con una estructura cristalina, se han utilizado durante décadas en la agricultura debido a su capacidad para adsorber nutrientes como el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y el potasio ( $\text{K}^+$ ). Estas estructuras permiten la retención y liberación controlada de nutrientes, minimizando las pérdidas por volatilización y lixiviación, y mejorando la disponibilidad de nutrientes en el suelo. Además, su habilidad para retener agua mejora las propiedades físicas del suelo, beneficiando a los cultivos en situaciones de estrés hídrico (Jarosz et al., 2022; Ming & Allen, 2018; Mukhtar et al., 2013).

Las nanozeolitas, gracias a su alta capacidad de intercambio iónico y su gran área superficial, son altamente eficaces para mejorar la absorción de nutrientes por las plantas, optimizando la

disponibilidad de estos en suelos adversos (Sharma et al., 2022). La síntesis de nanozeolitas a través de la molienda de alta energía ha permitido obtener partículas más pequeñas con características morfológicas controladas, lo que incrementa su efectividad como nanofertilizantes. Además, esta técnica es considerada una opción verde y sostenible, fundamental para su uso en la agricultura.

Estudios recientes muestran que el uso de nanozeolitas en combinación con fertilizantes convencionales ha mejorado notablemente la eficiencia en el uso del nitrógeno en cultivos como la lechuga, aumentando la disponibilidad de nutrientes y optimizando la retención de agua en el suelo. En particular, cuando se incorporaron nanozeolitas con macronutrientes en cultivos de lechuga formando un nanofertilizante, se observó una mejora en la disposición de nutrientes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{NO}_2^-$ , con una liberación sostenida entre 1 a 14 días, lo que indica un suministro continuo de nutrientes a las plantas; además, se incrementó la capacidad de retención de agua en un 27%. Asimismo, al aplicar nanozeolitas combinadas con nitrógeno en cultivos de salvia (*Salvia officinalis*), se observaron mejoras significativas en el desarrollo vegetal, con incrementos del 72% en altura, 162% en número de ramas, 156% en peso fresco y 133% en peso seco (Khan et al., 2021a; Mahmoud & Swaefy, 2020).

Además de las nanozeolitas, otros nanomateriales como las nanoarcillas han sido explorados por su potencial en la agricultura sostenible. Aunque su estructura y mecanismo de acción difieren, comparten con las nanozeolitas la capacidad de mejorar la retención y liberación controlada de nutrientes. Las nanoarcillas, por su parte, se caracterizan por su alta capacidad de intercambio catiónico y su habilidad para modificar las propiedades fisicoquímicas del suelo, especialmente en términos de estructura y humedad. Si bien su aplicación ha sido menos estudiada en sistemas forrajeros, investigaciones preliminares sugieren que, en combinación con las nanozeolitas, podrían generar efectos sinérgicos, aumentando la eficiencia del uso de fertilizantes y reduciendo el impacto ambiental en sistemas agrícolas y ganaderos (Eroglu et al., 2017; Singh et al., 2022). Esta complementariedad plantea oportunidades interesantes para futuros desarrollos tecnológicos en fertilización inteligente.

Para garantizar que los nanomateriales sean funcionales y efectivas en campo, es fundamental caracterizarlas mediante diversas técnicas analíticas que permitan comprender sus propiedades fisicoquímicas. En este estudio, se emplearon herramientas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología y distribución de las partículas, y la dispersión dinámica de luz (DLS) para determinar su tamaño promedio y su distribución en medios líquidos. Asimismo, se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM) para evaluar la topografía superficial, mientras que la difracción de rayos X (XRD) confirmó la estructura cristalina, asegurando que la molienda de alta

energía no comprometiera la integridad del material. Finalmente, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) permitió identificar la composición superficial de las nanozeolitas y los estados de oxidación de los elementos presentes. Estos análisis proporcionan información clave sobre la capacidad de las nanozeolitas para adsorber, retener y liberar nutrientes de forma controlada en el suelo, aspecto esencial para su aplicación en sistemas agrícolas y ganaderos sostenibles (Lateef et al., 2016).

En este contexto, el uso de nanofertilizantes como las nanozeolitas y nanoarcillas puede ser una solución efectiva para enfrentar los desafíos de la ganadería extensiva en Colombia. Al optimizar la fertilización de los pastos, es posible aumentar la productividad sin la necesidad de expandir la frontera agrícola, ayudando a mitigar la degradación del suelo y reducir la presión sobre ecosistemas sensibles. Este enfoque no solo facilita que la agricultura y la ganadería en Colombia avancen hacia prácticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente, sino que también impulsa avances globales en la implementación de soluciones agrícolas sostenibles (Khan et al., 2021a; Zuluaga et al., 2021).

La investigación tiene como objetivo evaluar el impacto de las nanozeolitas sintetizadas mediante molienda de alta energía en la producción de biomasa y la eficiencia en la absorción de nitrógeno en cultivos de *Ray grass* (*Lolium spp.*), un pasto comúnmente utilizado en zonas frías de Colombia para la alimentación de ganado debido a su rápida germinación y capacidad de adaptación a diferentes tipos de suelo. Estas características lo convierten en un modelo adecuado para analizar los efectos de los nanofertilizante. El estudio se llevó a cabo en el invernadero de la UIS, sede Málaga, Santander, una región con condiciones climáticas favorables para este tipo de cultivos forrajeros. Este proyecto forma parte de la investigación "Nanofertilizantes en el suelo y emisiones de óxido nitroso", financiada por el Fondo Regional de Tecnología Agropecuaria (FONTAGRO), en colaboración con la Universidad Industrial de Santander (UIS) y la Universidad Técnica de Manabí. En este marco, se plantea que la obtención de nanozeolitas mediante molienda de alta energía permite mejorar significativamente la eficiencia de absorción de nitrógeno y la producción de biomasa en Ray Grass, gracias a su estructura optimizada para la liberación controlada de nutrientes y su capacidad para reducir las pérdidas por lixiviación. Este enfoque representa una innovación frente a los métodos de fertilización convencionales, al integrar una tecnología limpia, de bajo costo y alto potencial de aplicación en la ganadería sostenible.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Obtener nanozeolitas mediante molienda de alta energía y evaluar su impacto en la producción de biomasa y la eficiencia en la absorción de nitrógeno en cultivos de *Ray grass* bajo condiciones de invernadero.

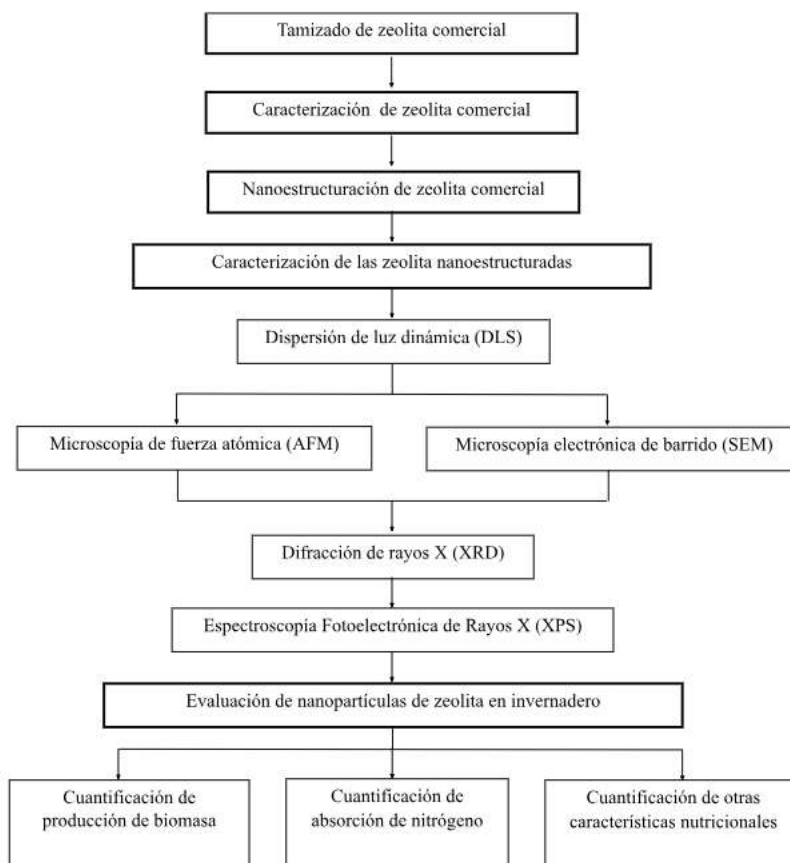
### 1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanozeolitas mediante molienda de alta energía, variando parámetros como el nivel de llenado del molino y los tiempos de molienda.
- Caracterizar las nanozeolitas utilizando técnicas como Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), con el propósito de determinar su microestructura, área superficial, tamaño de partícula y morfología.
- Evaluar el efecto de la adición de nanozeolitas en cultivos de *Ray grass* bajo condiciones de invernadero, considerando su impacto en la producción de biomasa y la eficiencia en el uso del nitrógeno.

## 2. Sección experimental

El diagrama de flujo general que resume la metodología empleada en el proyecto se ve reflejado en la Figura 2.

**Figura 2.** Diagrama de flujo de la metodología.



### 2.1 Tamizado de zeolita comercial

Para iniciar el proceso experimental, la zeolita comercial se sometió a un tamizado utilizando una malla de 75 micras. Este procedimiento tuvo como objetivo separar las partículas de mayor tamaño del material, asegurando que solo aquellas con dimensiones inferiores a 75 micras fueran seleccionadas como material de partida. Este paso es esencial para garantizar la homogeneidad en el tamaño de las partículas, lo que facilita su posterior nanoestructuración y caracterización. Además, el tamizado inicial mejora la eficiencia de las etapas de molienda al eliminar la interferencia de partículas más grandes que podrían dificultar una reducción uniforme del tamaño durante el proceso.

### 2.2 Caracterización de zeolita comercial

La caracterización de la zeolita comercial se llevó a cabo utilizando diversas técnicas analíticas para determinar sus propiedades iniciales. Se empleó Difracción de Rayos X (XRD) para identificar

las fases cristalinas presentes y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para analizar su composición química superficial. Asimismo, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para evaluar su morfología y fisisorción de nitrógeno (BET) para determinar su área superficial específica y la distribución de poros. Estos análisis proporcionaron una referencia fundamental para comparar los cambios producidos durante las etapas de molienda y síntesis.

### 2.3 Nanoestructuración de zeolita comercial

La nanoestructuración de la zeolita comercial se llevó a cabo mediante un método mecanofísico que utiliza molienda de alta energía. Este proceso, realizado en un molino planetario RETSCH PM100, empleó un vial de óxido de circonio de 50 ml y cuerpos molidores de óxido de circonio de 3 mm y 0,5 mm, manteniendo una relación de 10:1 entre los cuerpos molidores y la carga (Charkhi et al., 2010; Petrović et al., 2019). Durante esta etapa, se establecieron parámetros clave como el tiempo efectivo de molienda, la velocidad de rotación y el grado de llenado (FRV), con el propósito de obtener partículas con tamaños adecuados para su posterior evaluación en cultivos de *Ray grass*. Este enfoque permitió explorar cómo la reducción del tamaño de partícula influye en la producción de biomasa y la eficiencia en la absorción de nitrógeno bajo condiciones controladas de invernadero.

Los parámetros evaluados incluyeron la velocidad de rotación, el tiempo efectivo de molienda y el grado de llenado (FRV (Ec.1)), que determinó el volumen de los cuerpos molidores y la carga utilizada en cada experimento. Todos los procesos de obtención incluyeron un descanso de 20 minutos por cada hora de molienda efectiva.

$$FRV = \frac{V_{\text{cuerpos molidores}} + V_{\text{carga}}}{V_{\text{Total vaso}}} \quad (1)$$

Con base en la literatura, se llevó a cabo un diseño experimental inicial, seleccionando como variables de entrada el tiempo de molienda, la velocidad de molienda y el factor de llenado (FRV) (Tabla 1). La tabla 2 muestra el diseño experimental factorial  $2^3$  ampliado a central compuesto centrado en las caras (DDC). Geométricamente, este diseño es un cubo que consta de 15 combinaciones: 8 vértices, 6 centros de las caras y el centro del cubo (Montgomery, 2020).

**Tabla 1.** Variación de los parámetros de molienda respecto a cada nivel

Variable	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
FRV [%]	10	25	40
Tiempo [h]	2	3	4
Velocidad [rpm]	200	300	400

**Tabla 2.** *Diseño experimental*

No. Experimento	Factor de llenado (FRV) [%]	Tiempo de molienda [h]	Velocidad de molienda [rpm]
1	10	2	400
2	10	4	400
3	10	3	300
4	10	2	200
5	10	4	200
6	25	3	400
7	25	2	300
8	25	4	300
9	25	3	300
10	25	3	200
11	40	2	400
12	40	4	400
13	40	3	300
14	40	2	200
15	40	4	200

Cada una de estas combinaciones fue evaluada en términos de la variable de respuesta: el tamaño de partícula, determinado mediante análisis de dispersión de luz dinámica (DLS) en nanómetros (nm). Esta técnica permitió estimar el tamaño promedio y la distribución de partículas obtenidas tras cada ensayo de molienda. Los resultados experimentales fueron organizados en una tabla que recoge, para cada combinación, las condiciones experimentales y el tamaño de partícula medido (ver anexo A, Tabla A1).

Para el análisis estadístico, se construyó un modelo cuadrático con interacciones, el cual incluyó efectos lineales, términos cuadráticos e interacciones de segundo orden entre los factores. Este modelo se formuló sobre las variables codificadas y fue evaluado mediante análisis de varianza (ANOVA), utilizando un nivel de significancia del 5% ( $p = 0.05$ ).

## 2.4 Caracterización de nanozeolitas

### 2.4.1 Propiedades morfológicas

#### 2.4.1.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La morfología de las nanopartículas antes y después de la molienda se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-7600F, ubicado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, sede Mérida, México. El análisis se llevó

a cabo en condiciones de alto vacío, con un voltaje de aceleración de 5 kV para la adquisición de electrones secundarios. Se obtuvieron micrografías a aumentos de 25,000x y 10,000x.

Previo a la observación, las muestras fueron recubiertas con una capa de Au/Pd (60/40) para mejorar su conductividad y reducir la carga superficial, lo que permitió una visualización óptima de los detalles finos a altos aumentos. Posteriormente, el software ImageJ se utilizó para analizar y determinar con mayor precisión los rangos de tamaño de las nanopartículas.

#### **2.4.1.2 Microscopio de fuerza atómica (AFM)**

Se utilizó la técnica de AFM para caracterizar las muestras, empleando un equipo Hitachi AFM5100N en modo contacto, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará. Para el análisis, se depositó una dispersión de las muestras en agua tipo I, con una concentración de 20 ppm, sobre una placa de silicio. La lectura se realizó en un área de 20  $\mu\text{m}$ .

Este procedimiento tuvo como objetivo obtener una imagen preliminar de las muestras y una aproximación a su posible morfología, permitiendo posteriormente comparar los resultados con los obtenidos mediante SEM. Los datos obtenidos fueron analizados con el software Gwyddion (Gwyddion, n.d.), lo que permitió determinar con mayor precisión los rangos de tamaño de las nanopartículas.

#### **2.4.1.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

Las muestras obtenidas tras el proceso de molienda fueron caracterizadas mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), utilizando un equipo Litesizer 500 (Anton Paar) conforme a la norma ISO 22412. Para el análisis, 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, con tres lecturas por muestra para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

El propósito de este procedimiento fue evaluar el comportamiento de las nanozeolitas en solución, dado que su aplicación en cultivos se lleva a cabo en un medio acuoso.

### **2.4.2 Propiedades estructurales**

#### **2.4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)**

La caracterización mediante difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo utilizando un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE, con geometría DaVinci  $\theta/2\theta$ . Las mediciones se realizaron en un rango de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ , con una velocidad de barrido de 0,6 s/step.

El objetivo principal de este análisis fue determinar si la cristalinidad del material se vio afectada por el proceso de molienda, lo que podría haber reducido el tamaño de los cristales. Adicionalmente,

se buscó identificar posibles cambios en la fase cristalina del material y evaluar su impacto potencial en aplicaciones agrícolas.

### **2.4.3 Composición química**

#### **2.4.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Los espectros XPS de las nanopartículas de zeolita se obtuvieron utilizando un sistema de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS ACenteno, fabricado por SPECS, en la Universidad Industrial de Santander. Para el análisis, se empleó una fuente monocromática de rayos X Al K $\alpha$  (FOCUS 500), operando a 100 W.

Los espectros adquiridos fueron analizados mediante el software CasaXPS (Casa Software Ltd., n.d.), especializado en el tratamiento de datos XPS, utilizando la biblioteca SPECS Prodigy ACenteno. Esta biblioteca incluye factores de sensibilidad relativa (RSF) proporcionados por el fabricante, lo que permitió realizar un análisis cuantitativo preciso de los elementos presentes en las nanopartículas.

#### **2.4.3.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

Las caracterizaciones mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se llevaron a cabo utilizando el sistema Helios 5 PFIB CXe, ubicado en la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Este equipo cuenta con una columna de electrones Elstar con tecnología UC+, con una resolución de 0,6 nm a 2-15 keV, y una columna de haz de iones de xenón de plasma enfocado. Además, incluye una platina eucéntrica de 110 x 110 mm.

El sistema está equipado con un detector *In-lens* TLD, que opera en modos SE y BSE, un detector SED y un detector ICE en la cámara de muestras. También incluye un detector retráctil STEM 3+ con una resolución de 0,6 nm a 30 kV. El sistema EDS Pathfinder Alpine está dotado de un detector UltraDry de 100 mm<sup>2</sup> con una resolución de 129 eV y cuenta con un sistema EBSD LUMIS, además de sistemas de deposición de tungsteno (W) y platino (Pt).

### **2.4.4 Propiedades texturales**

#### **2.4.4.1 Fisorción de N<sub>2</sub>**

El área superficial y las propiedades texturales de las muestras se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>), utilizando un equipo 3Flex (Micromeritics) a 77 K. Para el análisis, se emplearon aproximadamente 0,15 g de muestra, cubriendo un rango de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) desde  $\sim 8 \times 10^{-6}$  hasta 0,99, con un tiempo de equilibrio de 10 segundos.

Las muestras se desgasificaron previamente en un sistema VacPrep 061 (Micromeritics) bajo vacío ( $\sim 7$  Pa) a  $120$  °C durante 2 horas y luego a  $300$  °C durante 6 horas. La superficie específica se calculó mediante el método BET (Brunauer et al., 1938), optimizando el parámetro CBET según los criterios de coherencia de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). Los tamaños de poro se estimaron utilizando los métodos NLDFT y BJH.

El análisis de los datos se realizó con los softwares MicroActive y 3Flex V.4.03 (Micromeritics Instrument Corporation, n.d.), asegurando un tratamiento preciso de las isotermas y parámetros texturales.

## 2.5 Evaluación en cultivos

### 2.5.1 Establecimiento del cultivo

Se realizó una evaluación en cultivos de *Ray grass* para determinar el efecto de las características de las nanozeolitas sobre la producción de biomasa, la eficiencia en el uso del nitrógeno y la composición química de la planta. Se seleccionaron ensayos en invernadero para asegurar condiciones controladas, lo que permitió una evaluación precisa del impacto de las nanozeolitas en el desarrollo del cultivo.

El establecimiento del cultivo de *Ray grass* se realizó en el invernadero de la Universidad Industrial de Santander, sede Málaga, mientras que las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo en el Laboratorio de Reconversión Ganadera y Agroforestal de la misma sede. Para la investigación, se utilizaron 18 bandejas con dimensiones de  $44$  cm  $\times$   $29$  cm y  $20$  cm de profundidad, cada una llenada con  $14$  kg de suelo Inceptisol, con un pH de  $5,61$ , materia orgánica de  $5,2\%$ , potasio  $0,16$  cmol<sub>(+)</sub>kg<sup>-1</sup>, magnesio  $0,51$  cmol<sub>(+)</sub>kg<sup>-1</sup>, calcio  $3,98$  cmol<sub>(+)</sub>kg<sup>-1</sup>, fósforo  $16,7$  mg kg<sup>-1</sup>, azufre  $8,22$  mg kg<sup>-1</sup>, hierro  $152$  mg kg<sup>-1</sup>, manganeso  $6,22$  mg kg<sup>-1</sup>, zinc  $1,69$  mg kg<sup>-1</sup>, cobre  $1,63$  mg kg<sup>-1</sup>, boro  $0,32$  mg kg<sup>-1</sup> y una textura franco-arcillosa, la cual fue mezclada de forma homogénea. Para el establecimiento de los cultivos, se sembraron  $4$  g de semillas de *Ray grass* por bandeja.

Se utilizó un diseño experimental completamente aleatorizado, con tres repeticiones o unidades experimentales por tratamiento y cuatro repeticiones en el tiempo. Se emplearon seis tratamientos experimentales. Los tratamientos consistieron en la aplicación de  $6$  g de fertilizante balanceado con  $0,1$  g de material CZ, 40Z, 40ZPM y 10Z, un tratamiento con solo fertilizante y uno sin aplicación de fertilizante nanopartículas (Tabla 3). Los tratamientos se mezclaron con  $500$  mL de agua y se aplicaron uniformemente a cada unidad experimental al día siguiente de cada corte. Una vez establecido el cultivo, se realizó un corte de uniformidad a los  $30$  días, seguido de la primera aplicación de los tratamientos, y posteriormente se efectuaron cuatro cortes experimentales de

biomasa aérea, uno cada 15 días. El fertilizante fue formulado con base en la disponibilidad de nutrientes del suelo y los requerimientos nutricionales de la planta. Su composición incluía urea (56,99%), fosfato diamónico (DAP) (17,60%), KCl (12,57%), MgSO<sub>4</sub> (11,73%) y azufre (1,11%). La dosis de aplicación del fertilizante fue determinada de acuerdo con el potencial de producción de biomasa, mientras que la proporción de nanozeolita se estableció con base en estudios previos que identificaron un nivel óptimo de inclusión de aproximadamente 1,5%. Las plantas se irrigaron a las 6:00 a. m. y a las 5:00 p. m. durante dos minutos mediante microaspersores distribuidos uniformemente sobre las bandejas experimentales.

**Tabla 3.** *Tratamientos experimentales empleados en cultivos*

Tratamiento 1	Sin fertilizante - Sin nanomaterial
Tratamiento 2	Fertilizante - Sin nanomateriales
Tratamiento 3	Fertilizante + ZC
Tratamiento 4	Fertilizante + 40Z
Tratamiento 5	Fertilizante + 40ZPM
Tratamiento 6	Fertilizante + 10Z

Se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) para determinar si existían diferencias significativas entre los tratamientos en variables como biomasa fresca y seca, absorción de nutrientes y propiedades del suelo. El ANOVA, una técnica estadística para comparar las medias de varios grupos, permitió identificar diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). Posteriormente, se aplicó la prueba de rango múltiple de Tukey (DMRT) para comparar las medias entre tratamientos, estableciendo qué tratamientos presentaban diferencias significativas.

Finalmente, los análisis bromatológicos se realizaron siguiendo los protocolos establecidos por el Laboratorio de Reconversión Ganadera y Agroforestal de la Universidad Industrial de Santander, sede Málaga.

### **2.5.2 Cuantificación de producción de biomasa**

En cada uno de los cortes realizados, se recolectaron todas las muestras, efectuando el corte a 5 cm de la superficie del suelo. Las muestras se colocaron en sobres de manila identificados según el tratamiento correspondiente y luego se pesaron para determinar su biomasa en base fresca.

Para calcular las variables de interés, cada muestra se deshidrató a 60 °C hasta alcanzar un peso constante. Las muestras fueron sometidas a un proceso de molienda y tamizado, seguidos de un empacado y etiquetado adecuados.

Posteriormente, las muestras se trasladaron al laboratorio, donde se cuantificó el contenido de materia seca mediante estimación gravimétrica, deshidratando las muestras en un horno a 105 °C durante 24 hora para eliminar toda la humedad presente. Finalmente, se determinó la producción de biomasa en base fresca y seca al comparar el peso de la muestra antes y después del proceso de deshidratación.

### 2.5.3 Cuantificación de absorción de nitrógeno

Para cuantificar la concentración de nitrógeno en cada muestra, se utilizó un analizador elemental CHNS/O ubicado en el Laboratorio de Reconversión Ganadera y Agroforestal de la sede Málaga de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Se pesaron entre 2 y 3 mg de muestra en cápsulas de estaño de 0,5 cm de diámetro, que posteriormente fueron analizadas en el equipo elemental para determinar los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno presentes. El valor de nitrógeno obtenido fue multiplicado por un factor de 6,25, según las especificaciones del software del equipo, para calcular el contenido de proteína bruta.

La eficiencia de recuperación de nitrógeno (ERN) se calculó mediante la ecuación (2), donde:

- 

Este enfoque para calcular la eficiencia de recuperación de nitrógeno está respaldado por estudios recientes que destacan su utilidad para evaluar la eficacia de la fertilización en términos de rendimiento y posibles impactos ambientales (Lu & Yang, 2021).

$$ERN = \frac{(NTf - NTt)}{(NTa)} \quad (2)$$

Finalmente, los resultados obtenidos se relacionaron con la producción de biomasa en base seca previamente cuantificada, para calcular la absorción de nitrógeno en el cultivo de *Ray grass*.

### 2.5.4 Cuantificación de otras características nutricionales

El contenido mineral se determinó mediante una estimación por diferencia gravimétrica, sometiendo las muestras previamente cuantificadas en materia seca a calcinación en una mufla a 550 °C durante 7 horas.

La determinación de la energía bruta se realizó utilizando aproximadamente 1,3 gramos de muestra seca, a las cuales se les incorporó un hilo de celulosa y una pastilla de ácido benzoico como estándar. Este análisis se efectuó con un calorímetro Parr 6200, y los resultados se expresaron en Kcal/kg.

Se realizó un análisis de varianza de una vía (ANOVA) para determinar diferencias significativas entre tratamientos en las variables analizadas. Una vez identificadas las diferencias ( $p < 0,05$ ), se aplicó la prueba de rango múltiple de Tukey (HSD) como análisis post hoc para evaluar diferencias significativas entre tratamientos en cuanto a producción de biomasa, eficiencia de recuperación de nitrógeno y composición química de la planta. Las medias que comparten la misma letra no presentan diferencias significativas, mientras que aquellas con letras diferentes sí las muestran (Kubavat et al., 2020).

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterización de zeolita comercial

La caracterización inicial de la zeolita comercial reveló una composición de fases identificadas mediante análisis cuantitativo y cualitativo, que incluye cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) con una concentración del 43,58%, mordenita sódica ( $\text{Na}_{3.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{19.44}$ ) con un 38,08%, mordenita cálcica ( $\text{Ca}_{3.4}(\text{Al}_{7.4}\text{Si}_{40.6}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{31}$ ) con un 18,58 %, y mordenita férrica ( $\text{Fe}_{20.0024}\text{Si}_{3.378}\text{Al}_{0.617}\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_{1.081}$ ), la cual fue identificada pero no cuantificable. Además, se detectó la presencia de montmorillonita, también identificada pero no cuantificable.

#### 3.2 Nanoestructuración de zeolita

Tras la ejecución de los 15 ensayos, los resultados del modelo cuadrático mostraron que ninguna de las variables ni sus combinaciones tuvo un efecto estadísticamente significativo sobre el tamaño de partícula. El análisis de varianza (ANOVA) arrojó valores  $p$  superiores a 0.05 para todos los efectos lineales, cuadráticos e interacciones, como se resume en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados del análisis ANOVA para el modelo cuadrático.

Fuente	Valor- $p$	Significancia
FRV (lineal)	0.725	No significativa
Tiempo de molienda	0.682	No significativa
Velocidad de molienda	0.100	No significativa
FRV <sup>2</sup>	0.244	No significativa
Tiempo <sup>2</sup>	0.592	No significativa
Velocidad <sup>2</sup>	0.768	No significativa
FRV $\times$ Tiempo	0.955	No significativa
FRV $\times$ Velocidad	0.729	No significativa
Tiempo $\times$ Velocidad	0.929	No significativa

Estos resultados sugieren que el sistema de molienda, dentro del rango experimental definido, no responde significativamente a los cambios en las variables de proceso. Por lo tanto, se concluyó que el diseño experimental inicial no era suficiente para optimizar la reducción de tamaño de partícula, lo que motivó la exploración de nuevas estrategias experimentales. Entre estas se incluyeron la molienda húmeda, el uso de mezclas de bolas de diferente tamaño y la implementación de una etapa de premolienda. Estas nuevas condiciones fueron seleccionadas racionalmente, con base en la experiencia acumulada y los resultados individuales de DLS, y permitieron obtener materiales con mejores características para su evaluación en condiciones agronómicas (ver anexo B, Tabla B1).

A partir de estas nuevas estrategias, se seleccionaron tres muestras para su evaluación en cultivos, las cuales fueron obtenidas bajo distintas condiciones experimentales (Tabla 5). Dos de ellas fueron

preparadas en seco. La primera muestra, con un 40% de FRV, fue procesada utilizando bolas de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) de 3 mm y sometida a una molienda efectiva durante tres horas a una velocidad de 300 rpm (40Z). La segunda muestra, también con un 40% de FRV y el mismo tamaño de bolas, incluyó una etapa de premolienda durante una hora a 100 rpm, seguida de una molienda efectiva durante tres horas a 300 rpm (40ZPM). La tercera muestra se preparó en condiciones húmedas, empleando agua tipo I y con un 10% de FRV. Para esta muestra, se utilizó 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, realizándose la molienda durante cuatro horas a 200 rpm (10Z). Posteriormente, se realizó una centrifugación a 4000 rpm durante 30 minutos, y luego el material se introdujo en un horno a 70 °C durante 24 horas.

**Tabla 5.** Resumen de las condiciones de molienda para la obtención de nanozeolitas

Condiciones/ Material	Tipo de molienda	% Factor de llenado (FRV)	Velocidad [rpm]	Tiempo [h]	Premolienda	Tamaño de cuerpos moleadores
ZC	-	-	-	-	-	-
40Z	Seco	40	300	3	No	3mm
40ZPM	Seco	40	300	3	Si	3mm
10Z	Húmedo	10	200	4	No	3mm (70%) 0,5 mm (30%)

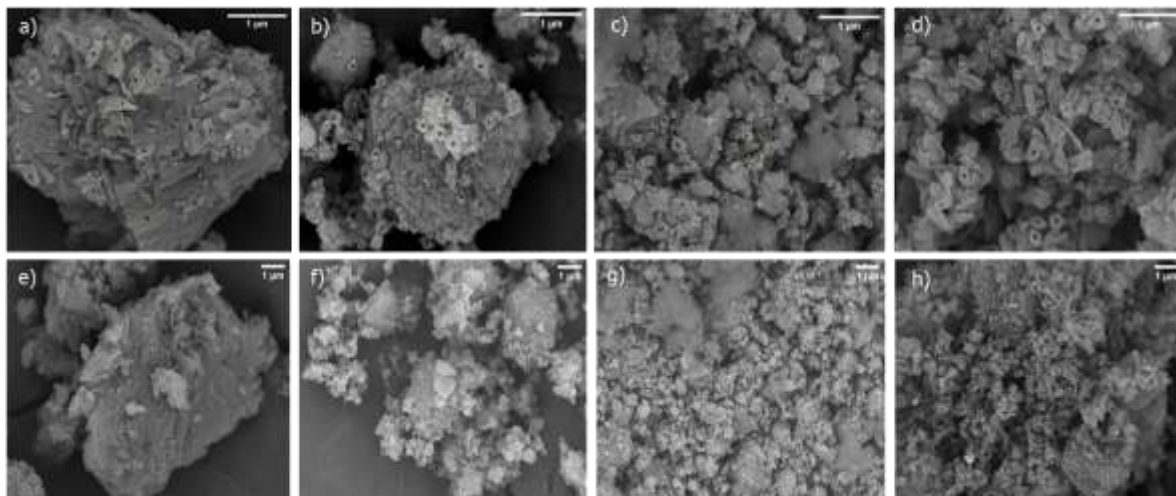
### 3.3 Propiedades morfológicas

#### 3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 3 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizadas para caracterizar las nanopartículas de zeolita sintetizadas mediante molienda de alta energía. Los resultados muestran una reducción significativa en el tamaño de las partículas y cambios en su morfología, directamente relacionados con las condiciones de síntesis descritas en la Metodología.

En las Figuras 3a y 3e, correspondientes a la zeolita comercial (ZC), se observa una estructura amorfa con láminas delgadas y un tamaño promedio de  $356 \pm 140$  nm. Esta morfología y tamaño limitan la superficie específica, reduciendo la capacidad de adsorción y liberación controlada de nutrientes en aplicaciones agrícolas (Jarosz et al., 2022).

**Figura 3.** Micrografías SEM de nanopartículas de Zeolita a) y e) Zeolita comercial (ZC) previamente tamizada b) y f) 40% FRV, 300rpm, premolienda (40ZPM) c) y g) 40% FRV, 300rpm (40Z) d) y h) 10%FRV,200rpm (10Z)



El material 40ZPM, sintetizado mediante premolienda a 100 rpm seguida de molienda a 300 rpm con un 40% de FRV, presenta partículas redondeadas con un tamaño promedio de  $116 \pm 55$  nm (Figuras 3b y 3f), lo que representa una reducción del 66%. Este cambio en tamaño y morfología sugiere un aumento en la superficie específica, favoreciendo la adsorción y la eficiencia en la liberación de nutrientes. Además, la forma esférica mejora la interacción con las raíces de las plantas, aumentando su efectividad como fertilizante (Mukhtar et al., 2013).

Por su parte, el material 40Z, obtenido mediante molienda directa a 300 rpm con un 40% de FRV, muestra partículas con un tamaño promedio de  $141 \pm 53$  nm (Figuras 3c y 3g), lo que representa una reducción del 60%. Aunque el tamaño se redujo significativamente, las partículas presentan una morfología menos uniforme y mayor tendencia a la aglomeración, lo que podría limitar su superficie disponible para interactuar con el suelo y las plantas (Broseghini et al., 2016). Sin embargo, la mejora en la homogeneidad respecto a la ZC sugiere un rendimiento superior en comparación con el material no tratado.

El material 10Z, sintetizado mediante molienda húmeda a 200 rpm con un 10% de FRV, presenta una morfología mixta que combina partículas redondeadas con láminas delgadas y un tamaño promedio de  $132 \pm 53$  nm (Figuras 3d y 3h). Aunque se observa cierta aglomeración, este material demostró ser más efectivo en pruebas de cultivos, probablemente debido a la combinación de morfologías que facilita una liberación controlada y sostenida de nutrientes. Además, la aglomeración

podría contribuir a la formación de estructuras porosas en el suelo, favoreciendo la retención de agua y nutrientes, lo que mejora la eficiencia del fertilizante (Zaarour et al., 2013).

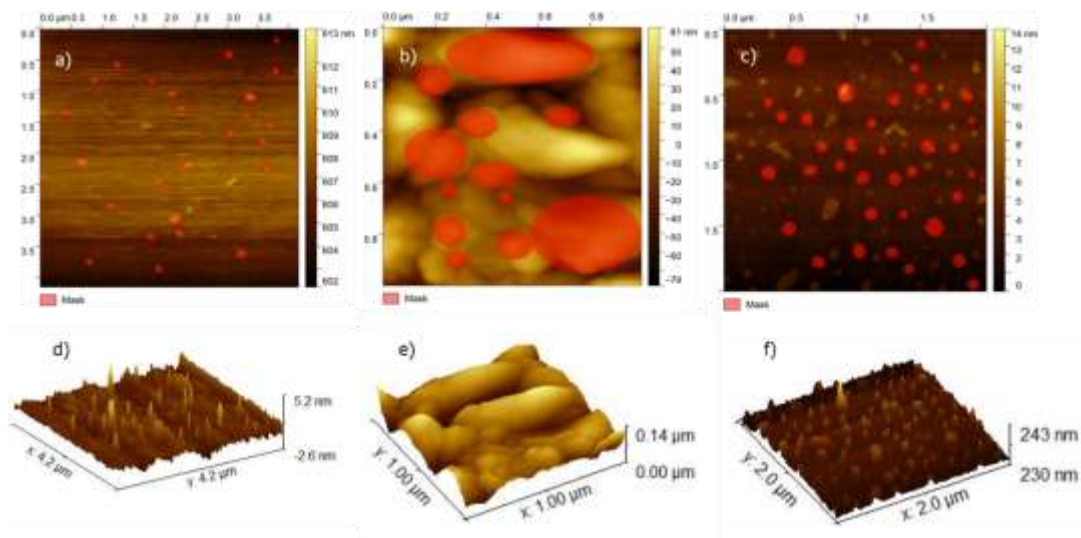
El material *10Z* destacó por sus resultados superiores en términos de tamaño reducido y morfología mixta, características clave para su aplicación como nanofertilizante.

### 3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis de las nanopartículas de zeolita mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) complementó los resultados obtenidos con la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), confirmando los tamaños de las partículas observados y proporcionando imágenes tridimensionales que respaldan las diferencias entre los materiales sintetizados.

El material *40ZPM*, con un tamaño promedio de partícula de 107 nm (Figuras 4a y 4d), mostró uniformidad en la distribución de tamaños. Estas observaciones validan los resultados previos del SEM, destacando que este material presenta características favorables para la dispersión homogénea y la liberación uniforme de nutrientes en aplicaciones agrícolas (Fuoco, 2012; Srinivasan et al., 2010). Además, investigaciones como la de Kaya et al. (2015) subrayan la importancia de ajustar parámetros de molienda, como la velocidad y el tiempo, para controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas, optimizando su funcionalidad en aplicaciones específicas.

**Figura 4.** Micrografías AFM de nanozeolita a) y e) 40% FRV, 300rpm, premolienda (40ZPM) b) y e) 40% FRV, 300rpm (40Z) c) y f) 10%FRV,200rpm (10Z)



Por su parte, el material *40Z*, con un tamaño promedio de partícula de 144 nm (Figuras 4b y 4e), presentó una mayor tendencia a la aglomeración de partículas, corroborada mediante AFM. Este fenómeno podría reducir la superficie específica disponible para la interacción con el suelo y las

plantas, limitando su eficiencia como nanofertilizante (Khan et al., 2021; Falsafi et al., 2020). Además, análisis previos mediante AFM han confirmado que la aglomeración de nanopartículas afecta negativamente su funcionalidad, restringiendo la exposición de los sitios activos y disminuyendo su rendimiento (Liu et al., 2021).

El material *10Z*, con un tamaño promedio de 84 nm (Figuras 4c y 4f), destacó por su reducido tamaño y baja aglomeración. Estas propiedades, observadas tanto en SEM como en AFM, incrementan su efectividad en la absorción y liberación controlada de nutrientes esenciales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Este comportamiento es consistente con estudios previos que reportan que nanopartículas de óxido de hierro (20–40 nm) facilitan la absorción y translocación de nutrientes (Al-Amri et al., 2020), mientras que el nano- $\text{SiO}_2$  regula iones como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y alivia el estrés salino (Farhangi-Abriz & Torabian, 2018). De manera similar, investigaciones sobre membranas con nanopartículas de zeolita han demostrado que partículas más pequeñas maximizan la adsorción y liberación de nutrientes, optimizando el rendimiento de cultivos y promoviendo una agricultura sostenible (Ji et al., 2017).

En conjunto, los resultados obtenidos mediante SEM y AFM confirman que la reducción del tamaño de las partículas y la uniformidad en su distribución son factores clave para optimizar el rendimiento de las nanozeolitas en aplicaciones agrícolas. Estos hallazgos resaltan la importancia de materiales como *10Z* por su combinación de tamaño reducido y baja aglomeración, características esenciales para mejorar la eficiencia de los nanofertilizantes en suelos agrícolas.

### 3.3.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

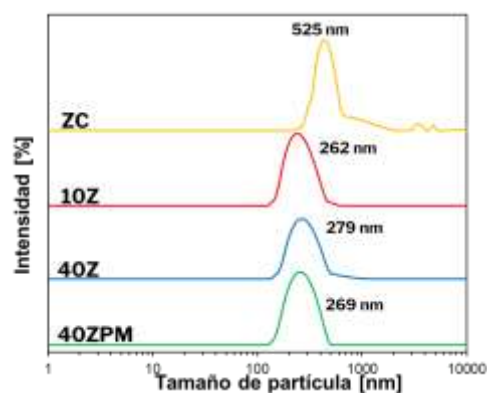
El análisis de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) permitió determinar los tamaños promedio de las partículas de zeolita en suspensión acuosa, proporcionando información clave sobre las diferencias entre los materiales evaluados.

El material inicial, ZC, que no pasó por un proceso de nanoestructuración, presentó un tamaño promedio de 525 nm en DLS (Figura 5), a pesar de partir de un tamaño inicial de 75 micras aproximadamente. Este resultado subraya la necesidad de realizar procesos de molienda más precisos, ya que, sin una adecuada nanoestructuración, las partículas tienden a formar aglomerados más grandes en suspensión, lo que podría reducir su efectividad como fertilizantes.

El material *10Z*, obtenido mediante molienda en húmedo a 200 rpm con un factor de llenado del 10%, presentó un tamaño promedio de 262 nm en DLS (Figura 5). Este tamaño más reducido evidencia 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

las de Boudriche et al. (2021) destacan que este tipo de molienda minimiza la formación de aglomerados y preserva las propiedades del material, optimizando su funcionalidad en aplicaciones agrícolas.

**Figura 5.** *Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de muestras nanoestructuradas bajo las diferentes condiciones estudiadas comparada con zeolita comercial*



Por otro lado, los materiales *40Z* y *40ZPM*, sometidos a molienda en seco a 300 rpm con un factor de llenado del 40%, mostraron tamaños promedio de 279 nm y 269 nm en DLS, respectivamente (Figura 5). A pesar de las diferencias en los procesos de molienda, donde *40ZPM* incluyó una premolienda a 100 rpm durante una hora, los tamaños obtenidos son similares. Según Pantić et al. (2020), la molienda en seco puede mantener la cristalinidad del material, aunque también puede producir heterogeneidades superficiales que afecten la uniformidad de la dispersión.

Los resultados experimentales reflejados en la Figura 10 muestran que, aunque los tamaños de partícula de *40Z* y *40ZPM* son cercanos, el material *40Z* presentó un mejor desempeño en la producción de biomasa en cultivos. Esto indica que factores adicionales, como la interacción específica con el suelo, influyen directamente en la eficiencia del fertilizante.

El material *10Z*, con el tamaño más reducido y una dispersión uniforme en suspensión acuosa, mostró un rendimiento superior en cultivos. Las partículas más pequeñas ofrecen una mayor superficie específica, incrementando la interacción con los nutrientes y facilitando su liberación controlada en el suelo. Este comportamiento concuerda con estudios previos que destacan la importancia de una buena distribución y tamaños reducidos para optimizar la eficiencia de los fertilizantes (Boudriche et al., 2021; Pantić et al., 2020).

En síntesis, los resultados de DLS confirman que la molienda de alta energía, especialmente bajo condiciones controladas de molienda en húmedo como en el caso de *10Z*, es efectiva para producir

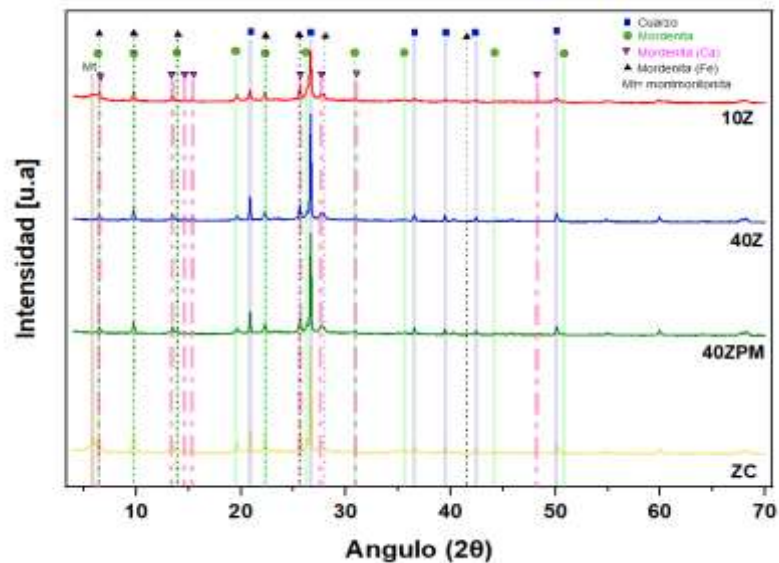
nanopartículas con un tamaño reducido y una buena dispersión en medios acuosos. Estos atributos son fundamentales para maximizar el rendimiento de los nanofertilizantes y su impacto positivo en la producción de biomasa en aplicaciones agrícolas.

### 3.4 Propiedades estructurales

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 6 presenta los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD), en los cuales se identificaron fases cristalinas como cuarzo, mordenita sódica, cálcica y férrica, además de montmorillonita. Las proporciones y tamaños de cristalitas de estas fases, detallados en la Tabla 6, muestran diferencias específicas entre las muestras analizadas, las cuales impactan directamente su funcionalidad como nanofertilizantes en aplicaciones agrícolas.

**Figura 6.** Difractograma de Rayos X de las nanozeolita en comparación con la zeolita sin nanoestructurar (ZC)



En la muestra ZC, la mordenita sódica representa un 38,08% con un tamaño de cristalito de 692 Å. Por su parte, en la muestra 10Z, la proporción de mordenita sódica aumenta ligeramente a 40,01%, mientras que el tamaño de los cristalitas disminuye a 60,6 Å (Tabla 6). Este cambio estructural concuerda con lo señalado por Kalita et al. (2021), donde una reducción en el tamaño de cristalitas incrementa la reactividad del material y mejora su capacidad de intercambio catiónico, haciéndolo más eficiente como fertilizante.

En cuanto a la mordenita cálcica, ZC presenta una proporción del 18,58% con un tamaño de cristalito de 406 Å, mientras que en 10Z, la proporción se eleva a 20,68% y el tamaño de cristalito disminuye significativamente a 37 Å (Tabla 6). Este ajuste en el tamaño de los cristalitos potencia la capacidad del material para adsorber y liberar nutrientes, características cruciales en aplicaciones agrícolas, tal como señala Cataldo et al. (2021).

Los difractogramas también evidencian la presencia de mordenita con hierro (Fe) en las muestras, aunque su cuantificación precisa no fue posible. La inclusión de hierro en la mordenita tiene un impacto positivo en la fertilidad del suelo, ya que este micronutriente es esencial para funciones clave en las plantas, como la síntesis de clorofila, la respiración celular y la fotosíntesis (El-Sonbaty et al., 2022). Aunque no se determinó el tamaño de cristalitos de esta fase, su presencia representa un aporte valioso, especialmente para mejorar la disponibilidad de hierro en cultivos sensibles a deficiencias de este elemento.

**Tabla 6.** Identificación de fases de DRX de los diferentes tratamientos comparada con la zeolita comercial.

Material	Fases	%	Tamaño del cristalito [Å]
<b>ZC</b>	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	43,58	338
	Mordenita Na 98841	38,08	69,2
	Mordenita Ca - 9632	18,58	40,6
	Montmorillonita	Identificada. No cuantificable	No cuantificable
<b>10Z</b>	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	39,31	56,2
	Mordenita Na 98841	40,01	60,6
	Mordenita Ca - 9632	20,68	37,0
	Montmorillonita	Identificada. No cuantificable	No cuantificable
<b>40Z</b>	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	43,58	338
	Mordenita Na 98841	38,08	69,2
	Mordenita Ca - 9632	18,34	40,6
	Montmorillonita	Sin presencia	Sin presencia
<b>40ZPM</b>	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	40,8	294,4
	Mordenita Na 98841	39,81	68,3
	Mordenita Ca - 9632	19,39	43,9
	Montmorillonita	Sin presencia	Sin presencia

Los resultados obtenidos indican que la muestra 10Z presenta ventajas estructurales clave para su uso como nanofertilizante, derivadas de la disminución en el tamaño de los cristalitos de mordenita

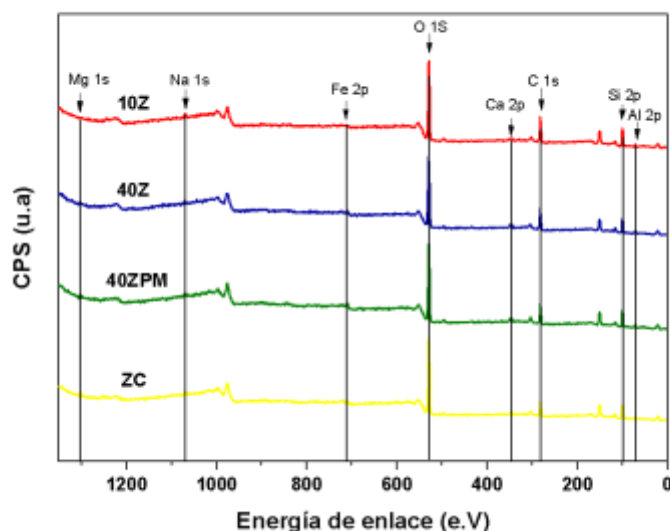
cálcica, los ajustes en las proporciones de cuarzo y la presencia de mordenita con Fe y montmorillonita. Estas características podrían favorecer su capacidad de retención de agua y la eficiencia en la absorción de nutrientes, sugiriendo su potencial para aplicaciones en cultivos como *Ray grass* en suelos de difícil manejo.

### 3.5 Composición química

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

El análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) realizado en nanozeolitas sometidas a molienda de alta energía permitió evaluar la composición elemental, los estados de oxidación y la distribución de especies químicas superficiales. Este análisis, complementado con los datos de la Tabla 7 y las Figuras 7 y 8, proporciona información esencial para su potencial uso como nanofertilizantes en la agricultura.

**Figura 7.** Difractograma de Rayos X de las nanozeolita en comparación con la zeolita sin nanoestructurar (ZC)



La relación Si/Al, un indicador clave de la capacidad de adsorción y liberación de cationes, mostró variaciones importantes entre las muestras, como se detalla en la Tabla 7. En ZC, esta relación fue de 3,88, mientras que en la muestra 10Z aumentó a 5,08. Este incremento sugiere que la molienda de alta energía mejora la exposición de los sitios de intercambio catiónico, coincidiendo con los estudios de Jahangirian et al. (2020), quienes destacaron que materiales con una relación Si/Al más alta poseen mejor capacidad de adsorción y eficiencia en aplicaciones agrícolas. Además, Gili y Conato (2019)

resaltaron que una mayor relación Si/Al mejora la capacidad de las zeolitas para absorber cationes metálicos, lo que es esencial para la liberación controlada de nutrientes.

Aunque las proporciones de los elementos principales (O, C, Ca, Si, Mg y Na) se mantuvieron relativamente constantes, las especies químicas detectadas reflejan cómo la nanoestructuración afecta la química superficial. Por ejemplo, ZC presentó una alta proporción de enlaces Si-O (45,15% atómico) y Al-O (5,11% atómico), mientras que las muestras nanoestructuradas, como 10Z, mostraron valores más bajos de Si-O (19,89%) y Al-O (3,88%), tal como se detalla en la Tabla 7. Estas diferencias pueden estar relacionadas con un aumento en la superficie específica y cambios en la morfología debido a la molienda de alta energía, lo que resulta evidente en las Figuras 7 y 8.

**Tabla 7.** Cuantificación elemental en superficie a partir de XPS (% atómico)

Elementos/ Muestras	C	O	Na	Mg	Al	Si	Fe	Ca	Si/Al
ZC	18,65	50,67	1,78	1,17	5,19	20,14	1,16	1,25	3,88
40Z	24,88	46,76	1,28	1,21	4,87	17,97	1,55	1,47	3,69
40ZPM	21,89	49,14	1,31	1,29	5,19	18,36	1,35	1,46	3,54
10Z	25,37	46,53	1,69	0,79	3,88	19,71	0,99	1,04	5,08

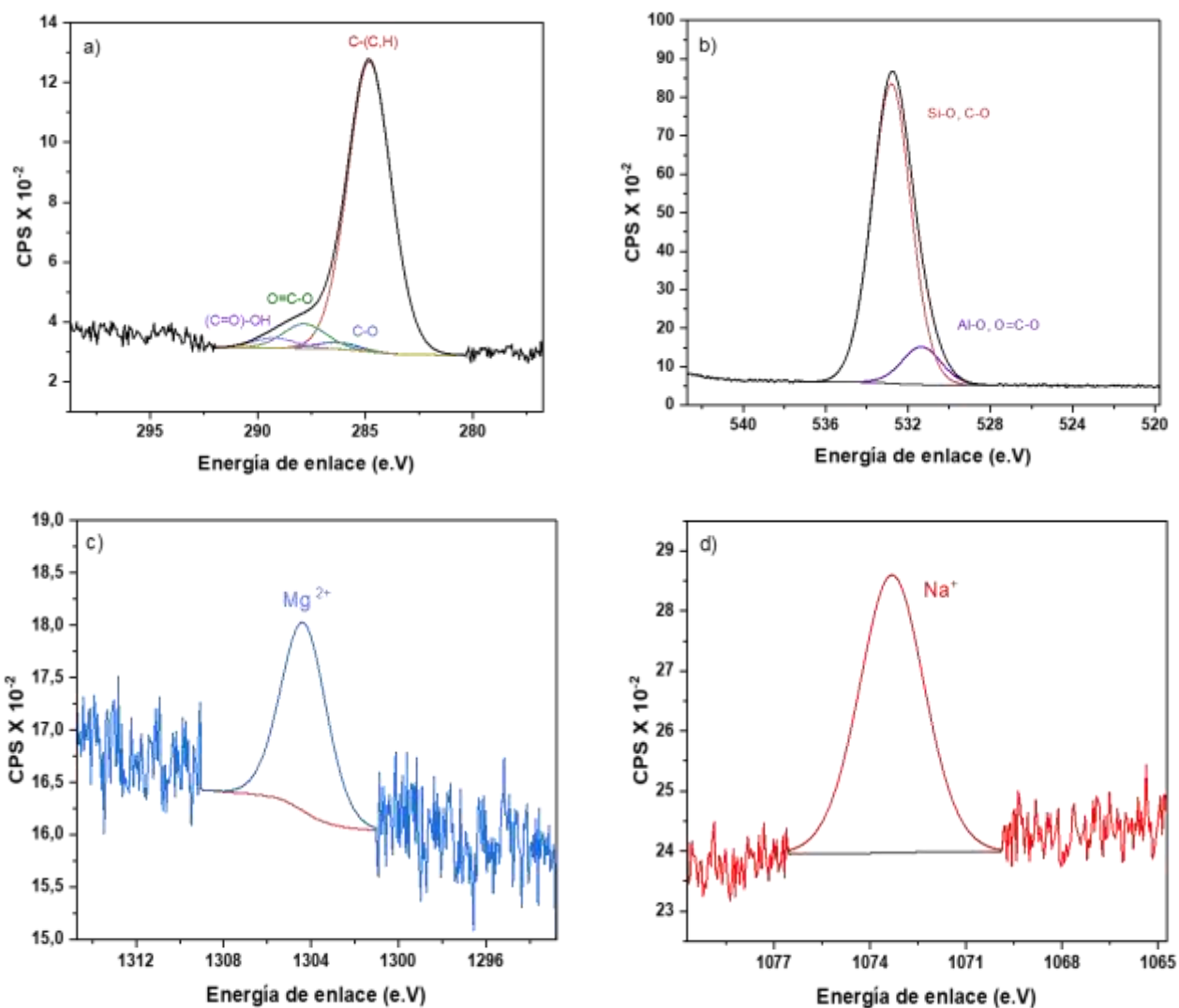
Las muestras 40Z, 10Z y 40ZPM contenían especies químicas clave como enlaces C-(CH), C-O, O=C-O, Al-O y Si-O, además de cationes como Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, según los datos presentados en la Tabla 7 y las Figuras 7 y 8. La muestra 10Z destacó por su mayor exposición de grupos Si-O, lo que respalda su capacidad mejorada de adsorción y liberación controlada de nutrientes. Velaga y Peela (2019) señalaron que una mayor exposición de estos grupos está directamente asociada con una mejor capacidad de intercambio catiónico, característica esencial para fertilizantes avanzados.

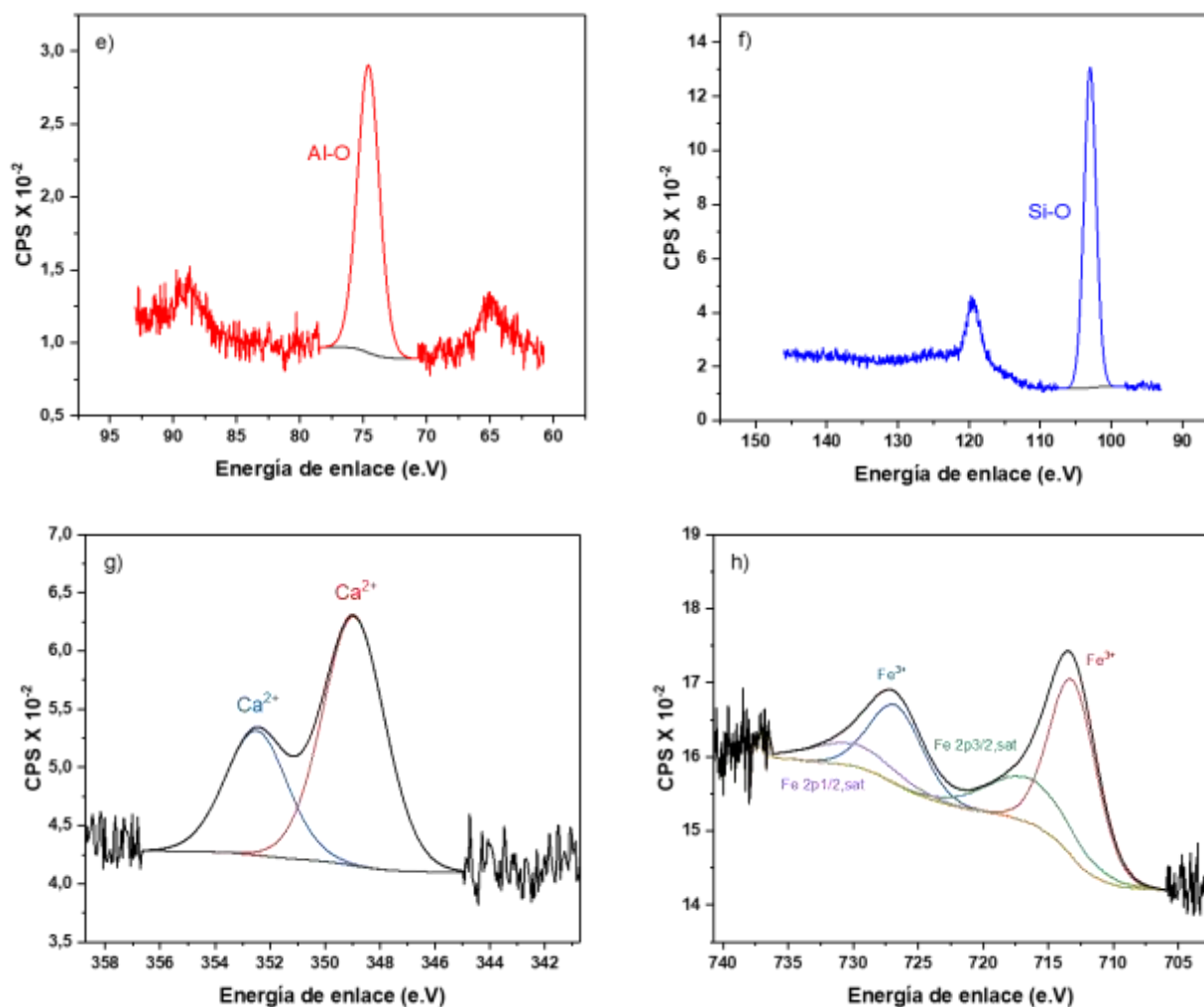
El hierro en su forma oxidada (Fe<sup>3+</sup>) también desempeña un papel crucial en la funcionalidad de las zeolitas como fertilizantes. En 10Z, la estabilidad del Fe<sup>3+</sup> fue notable, con concentraciones de 0,35% y 0,17% atómico, como se detalla en la Tabla 7, siendo ligeramente superiores a las observadas en 40Z y 40ZPM. Esta mayor estabilidad podría facilitar una liberación más sostenida de este micronutriente, optimizando su impacto en aplicaciones agrícolas. Jahangirian et al. (2020) subrayaron la importancia de la estabilidad del Fe<sup>3+</sup> en nanocompuestos para mejorar la eficacia de los fertilizantes. Aunque 40Z y 40ZPM presentan cantidades razonables de Fe<sup>3+</sup>, su menor proporción de grupos Si-O y la variabilidad en la estabilidad del hierro oxidado podrían limitar su capacidad de absorber y liberar nutrientes de manera controlada. Cataldo et al. (2021) destacaron que la estabilidad

química y la cantidad de sitios activos son factores determinantes en la eficiencia de las zeolitas como fertilizantes.

En general, los resultados obtenidos, respaldados por la Tabla 7, posicionan a 10Z como el nanofertilizante más prometedor entre las muestras analizadas. Su mayor relación Si/Al, mayor proporción de grupos Si-O y estabilidad superior del  $\text{Fe}^{3+}$  mejoran su capacidad de adsorción y liberación controlada de nutrientes. Estas características lo hacen ideal para aplicaciones agrícolas avanzadas, maximizando el rendimiento de cultivos y minimizando el impacto ambiental

**Figura 8.** Espectros de alta resolución de 10Z a) Espectro de alta resolución de C 1s b) Espectro de alta resolución O 1s c) Espectro de alta resolución Mg 1s d) Espectro de alta resolución Na 1s e) Espectro de alta resolución Al 2p f) Espectro de alta resolución Fe 2p





### 3.5.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

El análisis mediante Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) de las muestras de zeolitas, como se presenta en la Tabla 8, revela tanto la proporción relativa de elementos como Si, Al, Na y Mg, como su impacto en la funcionalidad de las zeolitas como nanofertilizantes. En particular, la muestra 10Z destaca por su alto contenido de Si (63,24% atómico), lo que sugiere una estructura más eficiente para la adsorción de nutrientes, crucial para su efectividad en aplicaciones agrícolas avanzadas.

**Tabla 8.** Cuantificación elemental por EDS (% atómico)

Elementos/ Muestras	C	O	Na	Mg	Al	Si	Si/Al
ZC	16,15	19,29	0,15	0	0,18	64,23	356,83
40Z	7,98	60,4	0,49	0,53	4,71	25,89	5,50
40ZPM	6,34	53,74	0,26	0,16	0,96	38,34	39,94
10Z	11,87	23,99	0,19	0,25	0,45	63,24	140,53

La elevada proporción de Silicio en la muestra 10Z, detallada en la Tabla 8, es significativa porque indica una mayor presencia de sitios Si-O, los cuales están directamente vinculados con la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita. Esta capacidad facilita la adsorción de cationes esenciales como  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , nutrientes clave para la nutrición de las plantas. Además, permite una liberación gradual de estos nutrientes en el suelo, evitando pérdidas rápidas y garantizando su disponibilidad prolongada. Este comportamiento mejora la eficiencia del fertilizante y respalda su potencial en aplicaciones agrícolas avanzadas. Fibikar et al. (2010) y Yusof et al. (2010) destacan que una alta proporción de Silicio es fundamental para maximizar la funcionalidad de las zeolitas en la agricultura.

Además, tanto el análisis EDS como XPS confirman la presencia de elementos clave como Na y Mg en diferentes proporciones, según se detalla en la Tabla 8. En la muestra 10Z, aunque las cantidades de Na (0,19% atómico) y Mg (0,25% atómico) son relativamente bajas, resultan significativas porque reflejan el potencial de estas zeolitas como intercambiadores iónicos efectivos. La elevada relación Si/Al en 10Z (14,053) refuerza esta funcionalidad, ya que indica una estructura favorable para retener y liberar nutrientes de manera eficiente. Estudios realizados por Sakızcı et al. (2019) y Macedo et al. (2020) respaldan que una relación alta Si/Al mejora considerablemente la capacidad de las zeolitas para garantizar la disponibilidad sostenida de nutrientes en aplicaciones agrícolas.

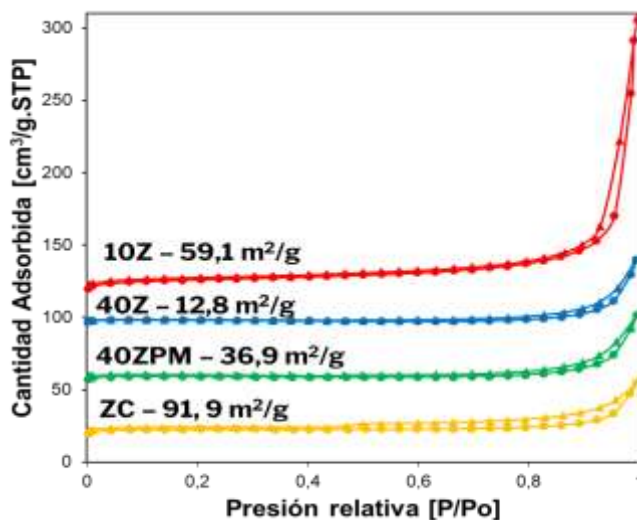
En conjunto, los resultados combinados de EDS y XPS, presentados en la Tabla 8, posicionan a la muestra 10Z como la opción más prometedora para su uso en la agricultura como nanofertilizante. Su alta proporción de Silicio, la estabilidad en los elementos Na y Mg, y una elevada relación Si/Al indican que esta zeolita posee una estructura óptima para la adsorción y liberación controlada de nutrientes, maximizando el rendimiento agrícola. Estas conclusiones están respaldadas por estudios previos que subrayan la relevancia de estos factores en la efectividad de las zeolitas en aplicaciones agrícolas avanzadas (Fibikar et al., 2010; Yusof et al., 2010).

### 3.6 Propiedades texturales

#### 3.6.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

La discusión sobre los resultados de fisisorción de N<sub>2</sub> en los materiales zeolíticos tratados con molienda de alta energía ofrece información esencial sobre cómo la estructura superficial influye en la eficiencia de estos materiales como nanofertilizantes en aplicaciones agrícolas. En el material inicial ZC, que no fue sometido a un proceso de nanoestructuración, se registró un área superficial de 91,9 m<sup>2</sup>/g, lo que refleja la capacidad intrínseca de la zeolita para adsorber gases. Sin embargo, tras los procesos de molienda, se observaron cambios significativos en la superficie específica y en la estructura porosa de los materiales resultantes.

**Figura 9.** *Isotermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> de zeolitas bajo diferentes condiciones estudiadas.*



El material 10Z, preparado mediante molienda en húmedo, presentó un área superficial de 59,1 m<sup>2</sup>/g. Aunque este valor es menor que el del material original ZC, sigue siendo considerablemente superior al de los materiales 40Z y 40ZPM, lo que explica su mejor rendimiento en aplicaciones agrícolas. Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para 10Z, presentadas en la Figura 9, muestran una clara histéresis, lo que sugiere que el espaciado entre partículas contribuye significativamente a esta área superficial, más allá de la propia porosidad del material. Este comportamiento coincide con lo descrito por Nassrullah et al. (2022), quienes encontraron que el uso de un medio amortiguador, como el agua, durante la molienda minimiza la pérdida de microporosidad y conserva mejor la estructura del material, incrementando su capacidad de adsorción en aplicaciones específicas.

En contraste, los materiales 40Z y 40ZPM, obtenidos mediante molienda en seco, presentaron áreas superficiales de 12,8 m<sup>2</sup>/g y 36,9 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Estos valores reflejan limitaciones en la creación de porosidad y el incremento del área BET, probablemente debido a la ausencia de un medio amortiguador y al fenómeno de soldadura en frío durante la molienda. Esto fomenta la aglomeración de partículas, reduciendo la superficie específica disponible. Yang et al. (2020) destacaron que, aunque la molienda en seco puede reducir efectivamente el tamaño de partícula, su impacto en la porosidad y en el aumento del área superficial es limitado, ya que se trata de un proceso físico que no altera significativamente la estructura interna del material.

La histéresis observada en las isothermas de 10Z, como se muestra en la Figura 9, indica que el espaciado entre partículas desempeña un papel crucial en la retención de gases, agua y nutrientes. En aplicaciones agrícolas, esta característica es especialmente relevante, ya que un material con mayor área superficial y una estructura porosa bien conservada puede mejorar considerablemente la eficiencia en la liberación controlada de nutrientes, traduciéndose en un mayor rendimiento de los cultivos. Este comportamiento coincide con lo señalado por Zielinski et al. (1995), quienes enfatizaron que mantener la estabilidad superficial y la estructura porosa es fundamental para aplicaciones donde la adsorción y liberación de sustancias son determinantes.

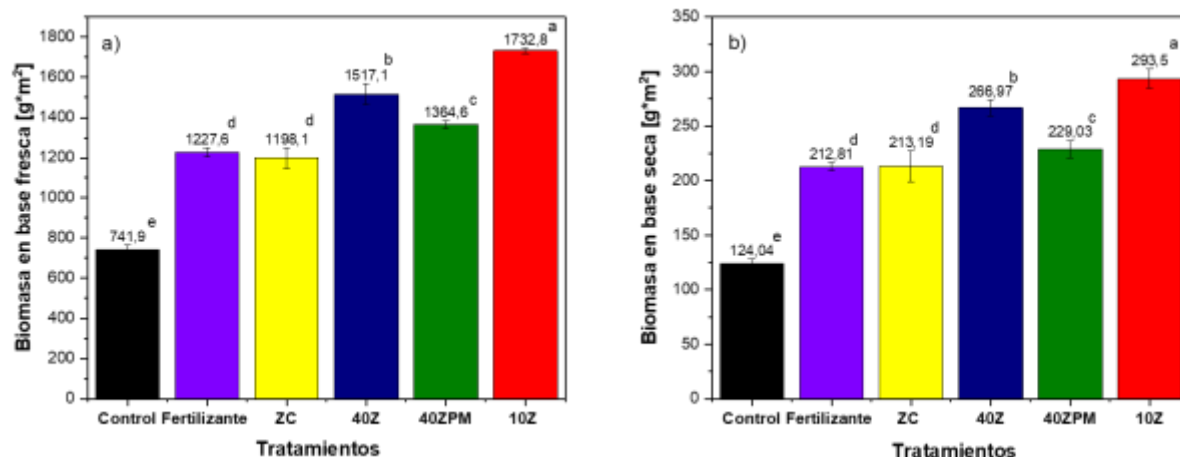
En resumen, los resultados confirman que 10Z, gracias a su combinación de una considerable área superficial y una estructura porosa bien definida, es más eficiente para la adsorción y liberación de nutrientes en entornos agrícolas. Aunque su área superficial es menor en comparación con la del material original ZC, 10Z demuestra una efectividad superior en la producción de biomasa. Su comportamiento en las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y su capacidad para retener y liberar nutrientes de manera controlada resaltan la importancia de optimizar las condiciones de molienda para maximizar las propiedades beneficiosas de las nanozeolitas en aplicaciones agrícolas avanzadas.

### **3.7 Evaluación en cultivos de *Ray grass* de zeolitas nanoestructuradas en invernadero**

#### **3.7.1 Cuantificación de producción de biomasa**

Los resultados obtenidos para la producción de biomasa mostraron diferencias ( $p > 0,05$ ) entre los tratamientos, evidenciando el impacto de la aplicación de nanopartículas de zeolita sobre la producción. El tratamiento 10Z presentó los mayores rendimientos en materia fresca (MF), con diferencias estadísticas significativas respecto a los demás tratamientos, alcanzando una producción de 1732,8 g MF corte<sup>-1</sup>, lo que representó un incremento del 41,2% (1227,6 g MF m<sup>2</sup> corte<sup>-1</sup>) en comparación con el tratamiento que solo recibió fertilizante (Figura 10a).

**Figura 10.** a) Producción promedio de biomasa en base fresca b) Producción de biomasa promedio en base seca de cada uno de los tratamientos



*Nota:* Los valores se presentan como media  $\pm$  desviación estándar. Las barras que no comparten letras similares son significativamente diferentes según la prueba de rango múltiple de Tukey (HSD) al 5% de nivel de significancia ( $p < 0,05$ ).

De igual manera, los tratamientos 40Z y 40ZPM, que también presentaron diferencias significativas frente a los demás tratamientos, mostraron aumentos del 23,6% y 11,2%, respectivamente, en comparación con el tratamiento con solo fertilizante. Por otro lado, el tratamiento CZ no mostró diferencias significativas respecto al tratamiento con fertilizante únicamente.

La producción de materia seca (MS) reflejó la misma tendencia, con incrementos del 37,9%, 25,4% y 7,6% para los tratamientos 10Z, 40Z y 40ZPM, respectivamente, en comparación con el tratamiento únicamente fertilizado (Figura 10a, b).

Estos resultados son consistentes con estudios previos que han documentado el uso exitoso de nanopartículas en la mejora de la productividad de cultivos, tal como reportaron Kubavat et al. (2020), quienes demostraron que los fertilizantes de liberación sostenida basados en nanopartículas mejoraron significativamente la biomasa de *Zea mays*, gracias a una mayor eficiencia en la retención de agua y nutrientes en el suelo (Kubavat et al., 2020). Asimismo, Mahmoud *et al.* (2023), encontraron que las nanopartículas de zeolita contribuyeron significativamente a mejorar la estructura del suelo, lo que facilitó un mayor desarrollo radicular y una producción de biomasa más eficiente, incluso en condiciones de estrés hídrico (Mahmoud et al., 2023).

Estos resultados no solo confirman el potencial de las nanopartículas de zeolita para mejorar la eficiencia en el uso de nutrientes, sino que también resaltan su capacidad para ofrecer beneficios sostenibles en comparación con los métodos tradicionales de fertilización. La capacidad de las

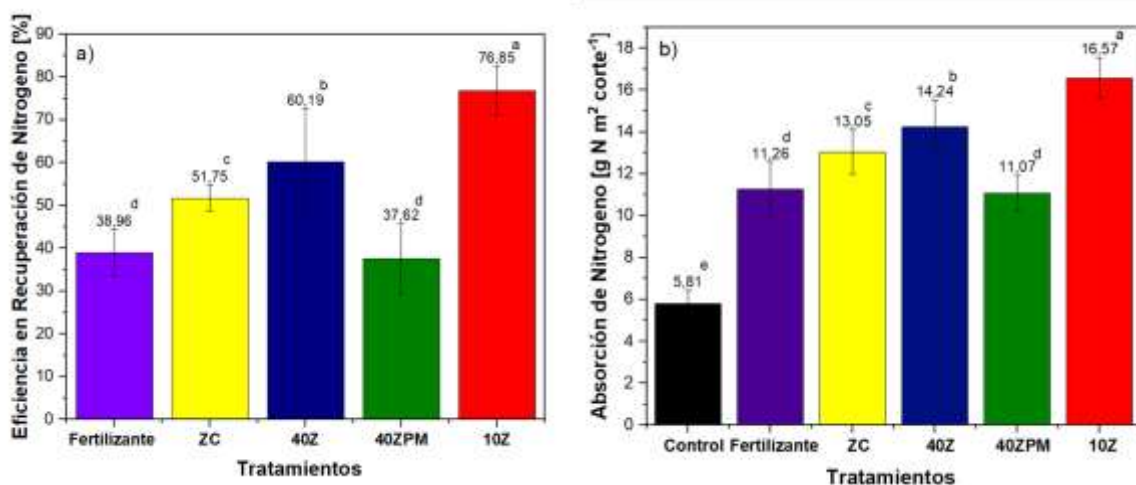
nanopartículas para mejorar la retención de nutrientes y fortalecer la estructura del suelo es una ventaja considerable que no se manifiesta con la misma intensidad en los tratamientos que emplean solo fertilizante o zeolita convencional (ZC). Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en diversos estudios, incluidas investigaciones recientes que han examinado cómo los nanocarreadores pueden funcionar como sistemas de liberación controlada de nutrientes, mejorando la eficiencia de los fertilizantes y reduciendo el impacto ambiental asociado a la lixiviación de nutrientes. Un estudio reciente de Fincheira et al. (2023) demostró que los nanocarreadores permiten una liberación sostenida de nutrientes, incrementando su efectividad en un 30-40% en comparación con los fertilizantes convencionales y reduciendo significativamente la pérdida de nutrientes por lixiviación (Fincheira et al., 2023).

En resumen, los tratamientos con nanopartículas de zeolita (10Z) lograron un aumento del 41,2% en la producción de biomasa fresca en comparación con el tratamiento que utilizó solo fertilizante. Es razonable suponer que mejoras similares se reflejarán en la biomasa seca. Aunque los tratamientos 40Z y 40ZPM también mostraron incrementos notables en la producción de biomasa, el tratamiento 10Z sigue siendo el más efectivo. Estos resultados destacan el potencial de las nanopartículas de zeolita para optimizar el uso de nutrientes y mejorar la productividad agrícola en cultivos de *Ray grass*, presentándose como una alternativa más eficiente y efectiva para la gestión de nutrientes en comparación con los métodos convencionales.

### 3.7.2. Eficiencia en recuperación de nitrógeno y absorción de nitrógeno

Se observaron diferencias significativas entre los tratamientos en la evaluación de la eficiencia de recuperación del nitrógeno (NRE) y su absorción en cultivos de *Ray grass* (Figura 11).

**Figura 11.** a) %Eficiencia en recuperación de nitrógeno b) Absorción de Nitrógeno



*Nota:* Los valores se presentan como media  $\pm$  desviación estándar. Las barras que no comparten letras similares son significativamente diferentes según la prueba de rango múltiple de Tukey (HSD) al 5% de nivel de significancia ( $p < 0,05$ ).

En los tratamientos que incluyeron nanopartículas de zeolitas, particularmente en 10Z, se observó una notable mejora en la eficiencia de uso del nitrógeno (ERN), alcanzando un 76,85%. Esto implica un incremento del 37,89% en comparación con el tratamiento que utilizó únicamente fertilizante (38,96%) y un 25,10% más alto que el tratamiento con zeolita sin nanoestructurar (ZC) (51,75%) (Ver figura 10 a). Estas mejoras están vinculadas a las características particulares de las nanopartículas de zeolitas, que, al proporcionar una mayor superficie específica, favorecen una mayor retención de nitrógeno en el suelo y optimizan su disponibilidad para las plantas. Estudios anteriores han demostrado que los nanofertilizantes ayudan a disminuir las pérdidas de nitrógeno y permiten su liberación controlada en la zona de las raíces, lo que se traduce en un uso más eficaz de los fertilizantes (Mejias et al., 2021). Además, las nanopartículas actúan protegiendo el nitrógeno de la volatilización y lixiviación, maximizando así su aprovechamiento por parte de las plantas y promoviendo prácticas agrícolas más sostenibles (Dimkpa et al., 2020).

En cuanto a la absorción de nitrógeno, el tratamiento 10Z lideró con 16,57 g m<sup>2</sup> corte<sup>-1</sup>, superando tanto al fertilizante sintético (11,26 g m<sup>2</sup> corte<sup>-1</sup>) como al tratamiento con CZ (13,05 g m<sup>2</sup> corte<sup>-1</sup>) en un 47,16% y 26,9%, respectivamente. Estas mejoras pueden atribuirse a la capacidad de las nanopartículas de zeolitas para incrementar la retención de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en el suelo, manteniéndolo disponible para las plantas por un período más prolongado. La capacidad superior de intercambio catiónico que ofrecen estas nanopartículas facilita que el amonio permanezca en el suelo por más tiempo, lo que, a su vez, favorece su absorción por las raíces y, como resultado, optimiza la eficiencia en el uso del nitrógeno (Aziz et al., 2019). Este comportamiento se alinea con investigaciones que subrayan la relevancia de una adecuada transformación del nitrógeno en el suelo para maximizar su absorción por las plantas (Gutiérrez-Ruelas et al., 2021).

Al comparar la eficiencia en el uso del nitrógeno (ERN) y la absorción de nitrógeno (ver Figuras 11a y 11b), se observa que, aunque ambos factores son fundamentales para mejorar el rendimiento de los cultivos, tienen implicaciones distintas. Una mayor ERN, como la obtenida con los tratamientos de 10Z, indica que una mayor proporción del nitrógeno aplicado es aprovechada de manera eficiente por las plantas, lo que reduce la necesidad de fertilizantes adicionales y minimiza las pérdidas hacia el medio ambiente. Esto es especialmente relevante para la sostenibilidad en la agricultura. Por otro lado, una mayor absorción de nitrógeno asegura que las plantas utilicen de manera más efectiva el nitrógeno disponible, lo que se traduce en un mejor crecimiento y rendimiento del cultivo. Aunque

tratamientos como 40Z y 40ZPM mostraron mejoras en ambos aspectos en comparación con los controles, no lograron superar el rendimiento de 10Z, que presentó los mejores resultados en la prueba (Ali et al., 2023; Gutiérrez-Ruelas et al., 2021).

En resumen, los resultados presentados en las Figuras 11a y 11b muestran que los tratamientos con nanopartículas de zeolitas, especialmente el 10Z, son los más eficaces para mejorar tanto la eficiencia en la recuperación del nitrógeno como su absorción en pastos de *Ray grass*. Estos hallazgos, respaldados por la literatura científica, sugieren que el uso de nanopartículas de zeolitas es una estrategia prometedora para optimizar la fertilización nitrogenada, ofreciendo beneficios significativos en términos de sostenibilidad y productividad agrícola (Cao et al., 2022).

### 3.7.3 Cuantificación de otras características nutricionales

Los resultados muestran diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en los contenidos químicos, lo que evidencia el efecto de los diferentes tratamientos sobre las concentraciones de nutrientes en las plantas. La Tabla 9 revelan que el tratamiento con zeolita sin nanoestructurar (ZC) muestra niveles más altos de proteína (38.28%) y energía (3615.0 Kcal/kg) en comparación con el tratamiento con zeolita nanoestructurada 10Z, que presenta un 35.29% de proteína y 3765.7 Kcal/kg de energía. Sin embargo, la producción total de proteína fue mayor en el tratamiento 10Z debido a su superior rendimiento en biomasa. Esta diferencia podría explicarse por una liberación de nutrientes más lenta y sostenida en ZC, lo que permite una mayor acumulación de proteína y energía en las plantas (Aziz et al., 2019). Sin embargo, este proceso podría limitar la producción de biomasa, ya que los nutrientes no estarían disponibles de forma inmediata para sustentar un crecimiento vigoroso.

El tratamiento con 10Z, aunque presenta un contenido ligeramente inferior de proteína y energía, genera una mayor cantidad de biomasa. Esto sugiere que la estructura nanoestructurada de las zeolitas en 10Z permite una liberación más eficiente y rápida de nutrientes, lo que impulsa un crecimiento vigoroso y una mayor fijación de carbono (44,29% de la biomasa seca) (Gutiérrez-Ruelas et al., 2021). Además, la mayor producción de biomasa en 10Z podría diluir ligeramente los porcentajes de proteína y energía en comparación con ZC, pero este efecto se compensa con un aumento en la cantidad total de estos nutrientes por unidad de superficie cultivada, lo cual es fundamental para maximizar el rendimiento agrícola.

Estos resultados resaltan la importancia de optimizar las condiciones específicas de las zeolitas nanoestructuradas para maximizar la eficiencia en el uso de nutrientes y la producción de biomasa (Gutiérrez-Ruelas et al., 2021).

Los tratamientos 40Z y 40ZPM, aunque mostraron mejoras en comparación con el control, no igualaron el desempeño del tratamiento 10Z. En el tratamiento 40Z, los contenidos de proteína y energía fueron de 33,92% y 3518,82 Kcal/kg, respectivamente, mientras que en 40ZPM fueron de 30,47% y 3443,37 Kcal/kg (ver Tabla 9). Estos resultados resaltan la importancia de optimizar las condiciones específicas de las zeolitas nanoestructuradas para maximizar la eficiencia en el uso de nutrientes y la producción de biomasa (Ponce-García et al., 2019).

**Tabla 9.** Resultados de %Ceniza, %Carbono, %Hidrógeno, %Proteína y %Energía en Pastos de Ray Grass bajo Diferentes Tratamientos.

Tratamiento	Ceniza (%)	Carbono (%)	Hidrogeno (%)	Proteína (%)	Energía [Kcal/kg]
Control	18,51 <sup>c</sup>	40,94 <sup>d</sup>	4,37 <sup>d</sup>	29,21 <sup>d</sup>	3422,7 <sup>f</sup>
Fertilizante	19,82 <sup>b</sup>	44,07 <sup>b</sup>	4,83 <sup>b</sup>	33,12 <sup>c</sup>	3586,9 <sup>c</sup>
Fertilizante + ZC	18,22 <sup>c</sup>	46,74 <sup>a</sup>	5,18 <sup>a</sup>	38,28 <sup>a</sup>	3615,0 <sup>b</sup>
Fertilizante + 40Z	19,57 <sup>b</sup>	42,01 <sup>c</sup>	4,54 <sup>c</sup>	33,92 <sup>bc</sup>	3518,8 <sup>d</sup>
Fertilizante + 40ZPM	18,45 <sup>c</sup>	41,99 <sup>c</sup>	4,54 <sup>c</sup>	30,47 <sup>d</sup>	3443,4 <sup>e</sup>
Fertilizante + 10Z	20,51 <sup>a</sup>	44,29 <sup>b</sup>	4,80 <sup>b</sup>	35,29 <sup>b</sup>	3765,7 <sup>a</sup>
CV	3,33	1,82	2,13	5,29	0,54

*Nota:* CV: coeficiente de variación. Los promedios en las columnas seguidos por letras diferentes son significativamente distintos ( $p < 0,05$ ) según la prueba de rango múltiple de Tukey (HSD).

En resumen, aunque ZC promueve una mayor acumulación de ciertos nutrientes, 10Z proporciona un equilibrio ideal entre la producción de biomasa y la calidad nutricional, lo cual es esencial para maximizar la productividad agrícola. La nanotecnología aplicada en las zeolitas, como se evidencia en 10Z, no solo potencia el rendimiento de los cultivos, sino también su calidad, lo que la convierte en una herramienta prometedora para la agricultura (Ali et al., 2023).

#### 4. Conclusiones

En este estudio, se logró con éxito la síntesis de nanozeolitas mediante molienda de alta energía, ajustando variables clave como la proporción de bolas respecto al polvo y el tiempo de molienda. En particular, el material identificado como 10Z, obtenido mediante molienda en húmedo a 200 rpm con un factor de llenado del 10%, presentó una notable reducción en el tamaño de las partículas, alcanzando un promedio de 132 nm. Esto representa una disminución del 62% en comparación con la zeolita comercial original (ZC), mejorando significativamente su capacidad para absorber y liberar nutrientes.

El análisis del material 10Z mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) reveló una combinación de partículas redondeadas y láminas delgadas, lo que sugiere una mayor superficie específica disponible para la interacción con nutrientes. Por su parte, los resultados obtenidos con Dispersión de Luz Dinámica (DLS) confirmaron un tamaño promedio de 262 nm en suspensión acuosa, evidenciando una excelente dispersión de las partículas en medios líquidos. Estos hallazgos destacan el éxito de la molienda en húmedo, no solo en la reducción del tamaño de partícula, sino también en el fortalecimiento de su morfología y dispersión, factores esenciales para mejorar la liberación de nutrientes en el suelo.

La caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (XRD) mostró una reducción considerable en el tamaño de los cristalitas de mordenita cálcica, disminuyendo de 406 Å en ZC a 37 Å en 10Z. Sin embargo, los análisis químicos realizados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indicaron que la molienda de alta energía no alteró de forma relevante la composición química de las muestras. Esto sugiere que las modificaciones logradas se centraron en la estructura y la morfología de las nanozeolitas, manteniendo su composición elemental intacta.

En pruebas realizadas en invernadero con cultivos de *Ray grass*, el tratamiento con 10Z demostró un impacto positivo en la producción de biomasa y la eficiencia en el uso del nitrógeno. La producción de biomasa fresca aumentó un 41,1% en comparación con el uso de fertilizante convencional, y un 44,7% respecto a ZC. Además, la eficiencia en la recuperación de nitrógeno (ERN) alcanzó un 76,85%, representando un incremento del 37,89% frente al tratamiento con solo fertilizante, mientras que la absorción de nitrógeno aumentó un 47,16%. Estos resultados subrayan el potencial de las nanozeolitas, y en particular del material 10Z, para mejorar la productividad agrícola y fomentar una gestión sostenible de nutrientes en comparación con métodos convencionales de fertilización.

Aunque ZC mostró mayores contenidos de proteína y energía, el incremento del 41,1% en biomasa fresca con 10Z evidencia que una liberación más eficiente de nutrientes favorece un crecimiento más

vigoroso y una mayor fijación de carbono. Este aumento en la biomasa puede diluir ligeramente los porcentajes de proteína y energía en comparación con ZC, pero se traduce en un mayor aporte total de estos nutrientes por unidad de superficie cultivada, maximizando la productividad agrícola.

El tratamiento con nanozeolitas 10Z se presenta como una alternativa altamente eficiente y sostenible para la agricultura moderna, ofreciendo ventajas claras en el manejo del uso de nutrientes, el incremento de la productividad y la reducción del impacto ambiental asociado a los métodos de fertilización convencionales.

## **5. Recomendaciones**

Fomentar investigaciones sobre el uso combinado de nanozeolitas con otros fertilizantes o bioestimulantes para explorar sinergias que potencien la absorción de nutrientes y mejoren la sostenibilidad en sistemas agrícolas.

Ampliar los estudios a condiciones de campo abierto para validar los resultados obtenidos en invernadero, considerando factores como la acumulación de nanopartículas en el suelo, su impacto en la microbiota y su eficacia sostenida en ciclos agrícolas prolongados.

Realizar un análisis exhaustivo del impacto ambiental del uso de nanozeolitas, evaluando su persistencia en el suelo y posibles efectos ecotoxicológicos, fomentando también el desarrollo de normativas que regulen su uso responsable en la agricultura.

Diseñar programas de capacitación para agricultores y técnicos agrícolas que promuevan el manejo adecuado de nanofertilizantes y destaquen sus beneficios en términos de sostenibilidad y productividad agrícola.

## **6. Agradecimientos**

Los autores agradecen el apoyo financiero de FONTAGRO (Proyecto ATN/RF-18959-RG), al Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander por la adquisición de los patrones XRD, al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y a la Universidad Industrial de Santander.

## 7. Referencias Bibliográficas

- Al-Amri, N., Tombuloglu, H., Slimani, Y., Akhtar, S., Barghouthi, M., Almessiere, M., Alshammari, T., Baykal, A., Sabit, H., Ercan, I., & Ozcelik, S. (2020). Size effect of iron (III) oxide nanomaterials on the growth, and their uptake and translocation in common wheat (*Triticum aestivum* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *194*, 110377. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.110377>
- Ali, A. M., Ibrahim, S. M., & Omer, A. M. (2023). Foliar Spraying of Nano-Silicate and Nano-Zinc on Wheat (*Triticum aestivum* L.) Under Salt Stress Conditions Enhances Productivity and Reduces the Optimal Nitrogen Fertilizer Rate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *54*(19), 2731–2744. <https://doi.org/10.1080/00103624.2023.2240817>
- Aziz, Y., Shah, G. A., & Rashid, M. I. (2019). ZnO nanoparticles and zeolite influence soil nutrient availability but do not affect herbage nitrogen uptake from biogas slurry. *Chemosphere*, *216*, 564–575. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.119>
- Botero Londoño, J. M., Gómez Carabali, A., Botero Londoño, M. A., Botero Londoño, J. M., Gómez Carabali, A., & Botero Londoño, M. A. (2019). Nutrient absorption in *Tithonia Diversifolia*. *Universitas Scientiarum*, *24*(1), 33–48. <https://doi.org/10.11144/javeriana.sc24-1.nait>
- Boudriche, L., Calvet, R., Chamayou, A., & Hamdi, B. (2021). Influence of different wet milling on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography. *Powder Technology*, *378*, 29–39. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.09.045>
- 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>
- Cao, X., Yue, L., Wang, C., Luo, X., Zhang, C., Zhao, X., Wu, F., White, J. C., Wang, Z., & Xing, B. (2022). Foliar Application with Iron Oxide Nanomaterials Stimulate Nitrogen Fixation, Yield, and Nutritional Quality of Soybean. *ACS Nano*, *16*(1), 1170–1181. [https://doi.org/10.1021/ACSNANO.1C08977/SUPPL\\_FILE/NN1C08977\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSNANO.1C08977/SUPPL_FILE/NN1C08977_SI_001.PDF)
- Casa Software Ltd. (n.d.). *CasaXPS: Software for XPS data analysis*. Retrieved November 23, 2024, from <https://www.casaxps.com/>
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C. M., & Mattii, G. B. (2021). Application of Zeolites in Agriculture and Other Potential Uses: A Review. *Agronomy* *2021*, *Vol. 11*, Page 1547, *11*(8), 1547. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY11081547>
- Charkhi, A., Kazemian, H., & Kazemeini, M. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, *203*(2), 389–397. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2010.05.034>
- Dimkpa, C. O., Fugice, J., Singh, U., & Lewis, T. D. (2020). Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. *Science of The Total Environment*, *731*, 139113. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139113>

- Duan, Q., Jiang, S., Chen, F., Li, Z., Ma, L., Song, Y., Yu, X., Chen, Y., Liu, H., & Yu, L. (2023). Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review. *Industrial Crops and Products*, 192, 116075. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.116075>
- Dubey, A., & Mailapalli, D. R. (2016). *Nanofertilisers, Nanopesticides, Nanosensors of Pest and Nanotoxicity in Agriculture*. 307–330. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26777-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26777-7_7)
- 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/S1>
- Eroglu, N., Emekci, M., & Athanassiou, C. G. (2017). Applications of natural zeolites on agriculture and food production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(11), 3487–3499. <https://doi.org/10.1002/JSFA.8312>
- Falsafi, S. R., Rostamabadi, H., Assadpour, E., & Jafari, S. M. (2020). Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM. *Advances in Colloid and Interface Science*, 280, 102166. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102166>
- Farhangi-Abriz, S., & Torabian, S. (2018). Nano-silicon alters antioxidant activities of soybean seedlings under salt toxicity. *Protoplasma*, 255(3), 953–962. <https://doi.org/10.1007/S00709-017-1202-0/METRICS>
- Fibikar, S., Rinke, M. T., Schäfer, A., & Cola, L. De. (2010). Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(1–2), 296–299. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.02.016>
- Fincheira, P., Hoffmann, N., Tortella, G., Ruiz, A., Cornejo, P., Diez, M. C., Seabra, A. B., Benavides-Mendoza, A., & Rubilar, O. (2023). Eco-Efficient Systems Based on Nanocarriers for the Controlled Release of Fertilizers and Pesticides: Toward Smart Agriculture. In *Nanomaterials* (Vol. 13, Issue 13). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/nano13131978>
- Fuoco, D. (2012). A New Method for Characterization of Natural Zeolites and Organic Nanostructure Using Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials 2012, Vol. 2, Pages 79-91*, 2(1), 79–91. <https://doi.org/10.3390/NANO2010079>
- Gili, M. B. Z., & Conato, M. T. (2019). Adsorption uptake of mordenite-type zeolites with varying Si/Al ratio on Zn<sup>2+</sup> ions in aqueous solution. *Materials Research Express*, 6(4), 45508. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafc08>
- Grzyb, A., Wolna-Maruwka, A., & Niewiadomska, A. (2021). The significance of microbial transformation of nitrogen compounds in the light of integrated crop management. In *Agronomy* (Vol. 11, Issue 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/agronomy11071415>
- Gutiérrez-Ruelas, N. J., Palacio-Márquez, A., Sánchez, E., Muñoz-Márquez, E., Chávez-Mendoza, C., Ojeda-Barrios, D. L., & Flores-Córdova, M. A. (2021). Impact of the foliar application of nanoparticles, sulfate and iron chelate on the growth, yield and nitrogen assimilation in green beans. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 49(3), 1–13. <https://doi.org/10.15835/nbha49312437>

- Gwyddion. (n.d.). *Gwyddion: Open-source SPM data analysis software*. Retrieved November 23, 2024, from <http://gwyddion.net>
- Jahangirian, H., Rafiee-Moghaddam, R., Jahangirian, N., Nikpey, B., Jahangirian, S., Bassous, N., Saleh, B., Kalantari, K., & Webster, T. J. (2020). Green Synthesis of Zeolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites: Toxicity & Cell Proliferation Assays and Application as a Smart Iron Nanofertilizer. *International Journal of Nanomedicine*, *15*, 1005–1020. <https://doi.org/10.2147/IJN.S231679>
- Jarosz, R., Szerement, J., Gondek, K., & Mierzwa-Hersztek, M. (2022). The use of zeolites as an addition to fertilisers – A review. *Catena*, *213*. <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>
- Kalita, B., Saikia, T. P., & Zaman, A. (2021). Impact of natural zeolite in agriculture with special reference to field crops. *International Journal of Chemical Studies*, *9*(1), 2220–2224. <https://doi.org/10.22271/CHEMI.2021.V9.I1AE.11549>
- Kaya, M., Rezaeivala, M., Yüzüak, E., Akturk, S., Dincer, I., & Elerman, Y. (2015). Effects of size reduction on the magnetic and magnetocaloric properties of NdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> nanoparticles prepared by high-energy ball milling. *Physica Status Solidi (b)*, *252*(1), 192–197. <https://doi.org/10.1002/PSSB.201451127>
- Khan, M. Z. H., Islam, M. R., Nahar, N., Al-Mamun, M. R., Khan, M. A. S., & Matin, M. A. (2021a). Synthesis and characterization of nanozeolite based composite fertilizer for sustainable release and use efficiency of nutrients. *Heliyon*, *7*(1). <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2021.E06091>
- Khan, M. Z. H., Islam, M. R., Nahar, N., Al-Mamun, M. R., Khan, M. A. S., & Matin, M. A. (2021b). Synthesis and characterization of nanozeolite based composite fertilizer for sustainable release and use efficiency of nutrients. *Heliyon*, *7*(1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06091>
- Kubavat, D., Trivedi, K., Vaghela, P., Prasad, K., Vijay Anand, G. K., Trivedi, H., Patidar, R., Chaudhari, J., Andhariya, B., & Ghosh, A. (2020). Characterization of a chitosan-based sustained release nanofertilizer formulation used as a soil conditioner while simultaneously improving biomass production of *Zea mays* L. *Land Degradation & Development*, *31*(17), 2734–2746. <https://doi.org/10.1002/LDR.3629>
- Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Khan, M. N., & Saleem, M. (2016). Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, *232*, 174–183. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.06.020>
- Liu, J., Lin, H., Dong, Y., He, Y., Liu, W., & Shi, Y. (2021). The effective adsorption of tetracycline onto MoS<sub>2</sub>@Zeolite-5: Adsorption behavior and interfacial mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5), 105912. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105912>
- Lu, Y., & Yang, X. (2021). Optimal calculation of nitrogen recovery efficiency for obtaining high crop yield with low environmental costs in long-term wheat and maize rotations (2008-2014). *Archives of Agronomy and Soil Science*, *67*(1), 38–52. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1708333>

- Mahmoud, A. W. M., Rashad, H. M., Esmail, S. E. A., Alsamadany, H., & Abdeldaym, E. A. (2023). Application of Silicon, Zinc, and Zeolite Nanoparticles—A Tool to Enhance Drought Stress Tolerance in Coriander Plants for Better Growth Performance and Productivity. *Plants* 2023, Vol. 12, Page 2838, 12(15), 2838. <https://doi.org/10.3390/PLANTS12152838>
- Mahmoud, A. W. M., & Swaefy, H. M. (2020). Comparison between commercial and nano NPK in presence of nano zeolite on sage plant yield and its components under water stress. *Agriculture*, 66(1), 24–39. <https://doi.org/10.2478/AGRI-2020-0003>
- Mejias, J. H., Salazar, F., Pérez Amaro, L., Hube, S., Rodriguez, M., & Alfaro, M. (2021). Nanofertilizers: A Cutting-Edge Approach to Increase Nitrogen Use Efficiency in Grasslands. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.635114>
- Micromeritics Instrument Corporation. (n.d.). *MicroActive and 3Flex V.4.03 [Data analysis software]*. Retrieved November 23, 2024, from <https://www.micromeritics.com/>
- Ming, D. W., & Allen, E. R. (2018). Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture and Environmental Soil Remediation. *Natural Zeolites*, 619–654. <https://doi.org/10.1515/9781501509117-020/HTML>
- MONTGOMERY, D. C. (2020). *DESIGN AND ANALYSIS OF EXPERIMENTS* (10ed..). New Jersey John Wiley.
- 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>
- Nassrullah, H., Anis, S. F., Lalia, B. S., & Hashaikeh, R. (2022). Cellulose Nanofibrils as a Damping Material for the Production of Highly Crystalline Nanosized Zeolite Y via Ball Milling. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 2258, 15(6), 2258. <https://doi.org/10.3390/MA15062258>
- 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* 2022, Vol. 12, Page 3251, 12(18), 3251. <https://doi.org/10.3390/NANO12183251>
- Pantić, T., Milanović, I., Lukić, M., Grbović Novaković, J., Kurko, S., Biliškov, N., & Milošević Govedarović, S. (2020). The influence of mechanical milling parameters on hydrogen desorption from MgH<sub>2</sub>-W<sub>3</sub>O<sub>9</sub> composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(14), 7901–7911. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.07.167>
- Petrović, S., Rožić, L., Grbić, B., Radić, N., Stefanov, · Plamen, 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, 175–186. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01564-2>
- Ponce-García, C. O., Soto-Parra, J. M., Sánchez, E., Muñoz-Márquez, E., Piña-Ramírez, F. J., Flores-Córdova, M. A., Pérez-Leal, R., & Muñoz, R. M. Y. (2019). Efficiency of Nanoparticle, Sulfate, and Zinc-Chelate Use on Biomass, Yield, and Nitrogen Assimilation in Green Beans. *Agronomy* 2019, Vol. 9, Page 128, 9(3), 128. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY9030128>

- Rowlings, D. W., Scheer, C., Liu, S., & Grace, P. R. (2016). Annual nitrogen dynamics and urea fertilizer recoveries from a dairy pasture using 15N; effect of nitrification inhibitor DMPP and reduced application rates. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 216, 216–225. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2015.09.025>
- Sharma, V., Javed, B., Byrne, H., Curtin, J., & Tian, F. (2022). Zeolites as Carriers of Nano-Fertilizers: From Structures and Principles to Prospects and Challenges. *Applied Nano 2022, Vol. 3, Pages 163-186*, 3(3), 163–186. <https://doi.org/10.3390/APPLNANO3030013>
- Singh, P. M., Tiwari, A., Maity, D., & Saha, S. (2022). Recent progress of nanomaterials in sustainable agricultural applications. *Journal of Materials Science*, 57, 10836–10862. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07259-9>
- Srinivasan, S. S., Kislov, N., Emirov, Y., Goswami, D. Y., & Stefanakos, E. K. (2010). Investigation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by High Energy Milling. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings*, 12(PART B), 843–847. <https://doi.org/10.1115/IMECE2009-11573>
- Velaga, B., & Peela, N. R. (2019). Seed-assisted and OSDA-free synthesis of H-mordenite zeolites for efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 211–219. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.12.028>
- Yang, Y., Yao, S., Hu, Y., Sun, J., Cao, J., Li, Q., & Liu, W. (2020). Mechanochemically activated Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-based adsorbent with enhanced CO<sub>2</sub> capture performance and its modification mechanisms. *Fuel*, 273, 117749. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117749>
- Yusof, A. M., Keat, L. K., Ibrahim, Z., Majid, Z. A., & Nizam, N. A. (2010). Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 380–385. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.063>
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., & Mintova, S. (2013). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>
- Zielinski, P. A., Van Neste, A., Akolekar, D. B., & Kaliaguine, S. (1995). Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites. *Microporous Materials*, 5(3), 123–133. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00050-J](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00050-J)
- Zuluaga, A., Etter, A., Nepstad, D., Chará, J., Stickler, C., & Warren, M. (2021). Colombia's pathway to a more sustainable cattle sector: A spatial multi-criteria analysis. *Land Use Policy*, 109, 105596. <https://doi.org/10.1016/J.LANDUSEPOL.2021.105596>

### Anexo A

#### Condiciones experimentales del diseño factorial $2^3$ con puntos centrales y de cara (DDC)

La siguiente tabla presenta las 15 combinaciones experimentales utilizadas en el diseño factorial  $2^3$ , ampliado a diseño central compuesto centrado en las caras (FCCCD), para estudiar el efecto de tres variables independientes sobre el tamaño de partícula (DLS) de las nanozeolitas sintetizadas. Las condiciones incluyen variaciones en el factor de llenado (FRV), el tiempo de molienda y la velocidad del molino. El tamaño de partícula se midió mediante análisis de dispersión de luz dinámica (DLS).

**Tabla A1.** Condiciones experimentales del diseño FCCCD para la síntesis de nanozeolitas

No. Experimento	Factor de llenado (FRV) [%]	Tiempo de molienda [h]	Velocidad de molienda [rpm]	Tamaño Bolas [mm]	DLS [nm]
1	10	2	400	3	445
2	10	4	400	3	364
3	10	3	300	3	356
4	10	2	200	3	308
5	10	4	200	3	294
6	25	3	400	3	316
7	25	2	300	3	351
8	25	4	300	3	381
9	25	3	300	3	338
10	25	3	200	3	356
11	40	2	400	3	370
12	40	4	400	3	336
13	40	3	300	3	269
14	40	2	200	3	312
15	40	4	200	3	305

## Anexo B

### Experimentos modificados posteriores al diseño factorial inicial

Luego del análisis del diseño experimental inicial, en el cual no se observaron cambios significativos en el tamaño de partícula (DLS), se realizaron nuevos ensayos experimentales modificando diferentes aspectos del proceso. Entre los ajustes incorporados se incluyeron: el uso de zeolita presecada o húmeda, mezclas de bolas de distintos tamaños, tiempos extendidos de molienda, y tratamientos posteriores como secado en horno o uso de desecador.

El propósito de estos nuevos ensayos fue explorar condiciones más diversas que pudieran generar un tamaño de partícula más reducido, mejorando así las propiedades físico-químicas del material para su uso en aplicaciones agrícolas.

**Tabla B1.** Ensayos experimentales realizados con condiciones modificadas de molienda

No. Experimento	Factor de llenado (FRV) [%]	Tiempo de molienda [h]	Velocidad de molienda [rpm]	Tamaño Bolas [mm]	DLS [nm]	Comentarios
16	40	3	300	0.5	308	Sin presecado
17	40	2	300	0.5	357	Zeolita presecada
18	40	3	350	0.5	378	Zeolita presecada
19	40	3	400	0.5		Zeolita sin secar - no se pudo recuperar el material
20	40	3	300	50% 3 50% 0,5	357	Zeolita en disecador
21	40	4	300	0.5	375	Zeolita en disecador
22	40	2	300	0.5	344	-
23	40	2	300	3	297	-
24	40	6	300	70% 3 30% 0.5	331	-
25	10	3	300	70% 3 30% 0.5	286	Exp. 3 modificado
26	10	2	400	70% 3 30% 0.5	276	-
27	40	3	300	3	302	Exp. 13 - húmedo - sin centrifugar para secar - directo horno a 100°C

28	10	4	200	70% 3 30% 0.5	262	Exp. 26 - húmedo- centrifugado 4000- secado a 70°C
29	10	3	300	70% 3 30% 0.5	282	Exp. 25- húmedo - centrifugado 4000- secado a 70°C
30	40	3	300	3	269	Exp. 13 - con pre-molienda de 1h a 100 rpm

---