

NANOFERTILIZANTE DE LIBERACIÓN CONTROLADA QUE COMPRENDE NANOUREA CRISTALINA VEHICULIZADA EN ZEOLITA NA-X SINTETIZADA A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES, Y MÉTODO DE OBTENCIÓN DEL MISMO

Sector tecnológico

La presente solicitud de patente se enmarca en el campo de la nanotecnología agrícola y, más específicamente, en el diseño y producción de fertilizantes nitrogenados de liberación controlada basados en materiales nanoestructurados. La invención comprende: (i) la síntesis de nanopartículas de urea cristalina — denominadas en adelante nanourea— mediante síntesis por reducción controlada de tamaño con agente director estructural; (ii) la síntesis de zeolita Na-X de tipo faujasita mediante activación hidrotermal alcalina de cenizas volantes generadas como residuo industrial en centrales termoeléctricas; y (iii) la matriz zeolítica como vehículo de la nanourea para el proceso de adsorción en columna, para obtener un sistema de liberación controlada de nitrógeno con alta eficiencia de uso y reducida lixiviación.

Tecnología anterior

El nitrógeno es el macronutriente más limitante en la producción agrícola a escala mundial. La urea $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ y el nitrato de amonio $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ constituyen las fuentes nitrogenadas de mayor penetración comercial, con contenidos de nitrógeno del 45% y 34% en masa respectivamente. Sin embargo, la eficiencia de uso del nitrógeno (EUN) en los sistemas de fertilización convencional raramente supera el 30-50% de la dosis aplicada, lo que implica que entre el 50% y el 70% del nitrógeno incorporado al suelo se pierde por tres vías principales: volatilización del amoníaco hacia la atmósfera, lixiviación del nitrógeno en forma de nitrato y amonio hacia aguas subterráneas y superficiales, y desnitrificación microbiana con emisión de óxido nitroso (N_2O), un gas de efecto invernadero con potencial de calentamiento global 265 veces superior al CO_2 en horizonte de 100 años.

En Colombia, la lixiviación de fertilizantes nitrogenados ha sido documentada como causa de eutrofización de embalses y humedales en las regiones agrícolas de la Sabana de Bogotá, el valle del río Cauca y el altiplano cundiboyacense, generando

pérdidas ecológicas significativas y afectando la calidad del agua para consumo humano. La metahemoglobinemia —condición clínica producida por el exceso de nitratos en el agua de consumo— es un riesgo documentado en zonas de producción intensiva que emplean fertilizantes nitrogenados convencionales en suelos de alta permeabilidad.

Frente a este problema técnico, los fertilizantes de liberación controlada (FLC) inorgánicos basados en matrices zeolíticas son especialmente prometedores por su estabilidad química, no toxicidad, bajo costo de producción a partir de residuos industriales y su capacidad de intercambio iónico con el ion amonio. La nanotecnología agrega una dimensión adicional al reducir el tamaño de la fase activa a la escala nanométrica, incrementando la superficie de interacción con la matriz porosa y el suelo. La presente invención se sitúa en este espacio tecnológico, aportando una solución que integra por primera vez nanourea cristalina de morfología controlada con zeolita Na-X sintetizada exclusivamente a partir de un residuo industrial colombiano.

Síntesis y aplicación de la urea nanométrica

El documento de patente US8212074B2, del inventor Srinivas Kilambi, constituye el antecedente más directo en lo que respecta al componente de nanourea. Este documento protege partículas de urea a escala nanométrica —con tamaños entre 10 nm y 500 nm— obtenidas mediante cuatro métodos alternativos: reactores de cono giratorio («*spinning disk reactor*»), proceso de combustión directa, secado por atomización («*spray drying*») y evaporación rápida. La invención de Kilambi demuestra que la reducción del tamaño de partícula de la urea mejora la eficiencia de uso del nitrógeno al aumentar el área superficial de contacto con el suelo, reducir la volatilización del amoníaco y permitir una mayor solubilización gradual del nutriente.

La invención de Kilambi presenta, sin embargo, limitaciones técnicas fundamentales que la presente invención supera. En primer lugar, los métodos de síntesis descritos —mecánicos, térmicos e hidrodinámicos— no emplean agente director de estructura cristalina alguno, lo que produce nanopartículas de urea con morfología y tamaño variables sin control sobre la forma del cristal. En contraste, la presente invención emplea tartrato de sodio como agente director que confiere a la nanourea una

morfología cristalina tetraédrica reproducible en forma de aguja, con diámetros entre 75 y 93 nm y alta homogeneidad entre lotes. En segundo lugar, la invención de Kilambi carece de un material portador que controle la tasa de liberación del nitrógeno: las nanopartículas se liberan sin un mecanismo de retención sostenida, limitando el efecto de liberación controlada a la mera reducción de tamaño sin control cinético cuantificable. En tercer lugar, US8212074B2 no divulga el trabajo de zeolita como vehículo portador de la nanourea, ni la síntesis de la zeolita a partir de residuos industriales, ni el proceso asociado con el vehículo portador para la columna de adsorción.

La patente india número 400681, de *Indian Farmers Fertiliser Cooperative Limited* (IFFCO), con número de solicitud IN201921053828, protege una formulación de nanourea líquida con tamaños de partícula entre 20 y 50 nm para aplicación foliar directa. Los ensayos de campo de IFFCO demuestran que la nanourea foliar puede reducir el consumo de urea convencional hasta en un 50% manteniendo el rendimiento, con EUN superior al 80% frente al 30-40% de la urea convencional aplicada al suelo.

A pesar de sus méritos agronómicos, la invención de IFFCO se distingue de la presente en aspectos técnicos esenciales. El producto es una suspensión líquida formulada para absorción foliar directa, sin portador sólido inorgánico, lo que lo hace inadecuado para la fertilización edáfica donde la lixiviación es el problema central. La nanourea de IFFCO está diseñada para ser absorbida por las hojas, no para liberarse gradualmente desde el suelo hacia la rizosfera con cinética controlada. Adicionalmente, la presente invención genera un sistema sólido granular aplicable mediante labranza convencional, compatible con las prácticas agrícolas establecidas en Colombia y sin los equipos de aspersión foliar de precisión que requiere la formulación de IFFCO.

Sharma et al. (*Environmental Science: Nano*, RSC Publications, 2022, DOI: 10.1039/D2EN00297C) publicaron la síntesis de un nanocompuesto de nanourea/quitosano para liberación lenta de nitrógeno, demostrando que el recubrimiento de nanourea con quitosano —un biopolímero catiónico de origen natural derivado de la quitina— genera un perfil de liberación de NO₃-N significativamente más lento que la urea convencional en bioensayos con *Vigna radiata* L. El trabajo aporta evidencia experimental sobre la viabilidad del control

cinético de liberación de nanourea mediante materiales encapsulantes y confirma el principio técnico sobre el que se fundamenta la presente invención.

Sin embargo, el quitosano empleado como agente de control cinético en Sharma et al. presenta desventajas frente a la zeolita Na-X de la presente invención: su biodegradabilidad —ventaja ambiental en algunos contextos— implica también inestabilidad en suelos con alta actividad microbiana quinolítica, reduciendo la eficacia del control cinético con el tiempo; su solubilidad en medios levemente ácidos ($\text{pH} < 6,5$), frecuentes en suelos tropicales colombianos, puede comprometer la integridad del recubrimiento; y su costo de producción es superior al de la zeolita sintetizada desde cenizas volantes industriales. La zeolita Na-X no es biodegradable, mantiene su integridad estructural en el rango de pH 4-12, y proporciona la capacidad adicional de intercambio catiónico que retiene el ion amonio NH_4^+ por atracción electrostática.

Zeolitas como portadores de fertilizantes nitrogenados

EP1379558B1, del *Politecnico di Torino*, es el antecedente más cercano en lo que respecta a la combinación urea-zeolita. Este documento describe partículas de urea convencional recubiertas externamente con polvo de zeolita natural, empleando un agente adhesivo —preferiblemente polivinil alcohol o carboximetilcelulosa— para fijar el polvo zeolítico sobre la superficie del gránulo de urea. La invención menciona explícitamente la zeolita de tipo faujasita (zeolita X e Y) entre los tipos de zeolita adecuados para el recubrimiento, empleando relaciones en masa zeolita:urea de 0,5:1 a 6:1.

El análisis comparativo revela diferencias técnicas esenciales que determinan la novedad de la presente invención frente a EP1379558B1. En primer lugar, en EP1379558B1 la zeolita actúa exclusivamente como recubrimiento externo sobre la superficie del gránulo de urea convencional, sin carga de nutriente en el interior de los poros. La presente invención vehiculiza nanourea dentro de la red porosa de la zeolita Na-X mediante adsorción en columna: la nanourea se aloja físicamente dentro de los canales y supercavidades de la faujasita, ocupando el 91,38% del área superficial interna disponible, produciendo un perfil de liberación cualitativamente más controlado. En segundo lugar, EP1379558B1 emplea urea de tamaño convencional que se disuelve una vez que el agua penetra el recubrimiento; la tasa

de disolución depende del grosor del recubrimiento y de la integridad del agente adhesivo, que puede degradarse en suelos ácidos o con alta actividad enzimática. La presente invención emplea nanourea de 75-93 nm directamente adsorbida en la estructura microporosa de la zeolita, sin agente adhesivo externo. En tercer lugar, EP1379558B1 no describe la síntesis de zeolita a partir de cenizas volantes industriales —empleando únicamente zeolita natural de origen minero sin caracterización textural— y no aporta datos de cinética de liberación cuantificados mediante modelos matemáticos ni de velocidad de lixiviación medida experimentalmente.

La solicitud de patente CN113307286A, de *Petrochemical College of Vocational Technology*, describe la síntesis de zeolita tipo W (merlinoita) a partir de cenizas volantes industriales mediante fusión alcalina con hidróxido de potasio (KOH) seguida de tratamiento hidrotermal a 120-150 °C, con tasas de conversión de ceniza a zeolita de aproximadamente el 90%.

Si bien este documento comparte con la presente invención el concepto central de valorización de cenizas volantes de centrales termoeléctricas como precursores de zeolitas para uso como portadores de fertilizante de liberación lenta, las diferencias técnicas son determinantes. El tipo de zeolita producida es fundamentalmente diferente: la zeolita tipo W (merlinoita, sistema ortorrómbico) tiene dimensiones de microporos de $3,1 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$ y $2,6 \text{ \AA} \times 3,9 \text{ \AA}$ —significativamente más pequeños que los $7,4 \text{ \AA}$ de la faujasita Na-X con su supercavidad de $13 \text{ \AA}$ — lo que impide físicamente la incorporación de nanopartículas de urea de 75-93 nm en su red porosa, de manera que la merlinoita solo puede vehiculizar urea convencional por impregnación superficial y no por adsorción intrazeolítica. El agente alcalinizante es KOH en lugar de NaOH, produciendo zeolitas con cationes potasio que tienen menor afinidad por el ion amonio NH_4^+ que los cationes sodio de la zeolita Na-X. La fuente de nitrógeno es urea convencional de tamaño estándar, sin síntesis de nanourea con agente director de estructura. CN113307286A no reporta parámetros cinéticos de liberación del nutriente ni evalúa la fitotoxicidad sobre cultivos de referencia.

La solicitud de patente CN105693436A, describe un proceso de carga de cristales de urea en cavidades de zeolita empleando tetracloruro de carbono (CCl_4) como solvente de impregnación, seguido de una capa protectora adicional de ortosilicato

de tetraetilo (TEOS) para retardar la liberación. La relación urea:zeolita empleada es de 2:7 en masa.

Este documento representa el antecedente más cercano al método asociado con un vehículo en columna de adsorción de la presente invención, por cuanto ambos implican la carga de urea en la red porosa de la zeolita mediante un solvente. Sin embargo, las diferencias son sustanciales desde el punto de vista ambiental, técnico y de seguridad. El CCl_4 empleado en CN105693436A es un solvente clorado clasificado como carcinógeno del Grupo 2B por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), sometido a controles de uso bajo el Protocolo de Montreal por su contribución a la destrucción de la capa de ozono estratosférico, y cuyo uso en procesos de producción de insumos agrícolas está prohibido o severamente restringido en Colombia y en la Unión Europea por el potencial de contaminación de alimentos y suelos. La presente invención emplea etanol absoluto, un solvente de grado alimentario, biodegradable, de bajo impacto ambiental y ampliamente disponible en el mercado colombiano a bajo costo. CN105693436A no emplea nanourea sino urea convencional, no describe la síntesis de la zeolita a partir de cenizas volantes, y la capa adicional de TEOS introduce costos y complejidad de proceso no presentes en la presente invención.

La patente US5695542A, de Hsien-Jung Chang, describe la preparación de un fertilizante de liberación lenta mediante fusión térmica de urea convencional en zeolita natural a temperaturas de 133 °C —cercanas al punto de fusión de la urea— con relaciones de 300 kg de zeolita por 100 kg de urea, y recubrimiento posterior con un agente gelatinoso para retardar adicionalmente la liberación.

Este documento establece el antecedente del uso de zeolita como retardante de la liberación de urea, pero sus limitaciones son múltiples. Las temperaturas de procesamiento próximas al punto de fusión de la urea (132,7 °C) inducen descomposición parcial con emisión de amoníaco, reduciendo el contenido de nitrógeno del producto final. La relación zeolita:urea de 3:1 implica una densidad nutricional muy baja por unidad de masa, incrementando los costos de transporte y aplicación por unidad de nitrógeno disponible hasta niveles comercialmente desfavorables para el agricultor colombiano. La deposición de urea fundida en el interior de los poros zeolíticos por temperatura no garantiza la distribución homogénea que sí logra el método de adsorción en columna de la presente

invención, en la que el flujo continuo de solución de nanourea en etanol a través de la zeolita asegura que todos los sitios de adsorción sean accesibles y cargados uniformemente. US5695542A emplea zeolita natural de origen minero sin caracterización textural ni control de procedencia.

La solicitud de patente CN103304311B, describe un fertilizante de liberación controlada que combina zeolita modificada (10-30 partes), urea (30-50 partes) y parafina como agente retardante (10-20 partes), con perfil de liberación de menos del 10-15% de nitrógeno en las primeras 24 horas y del 65-75% a los 28 días.

Este documento es relevante porque demuestra un perfil de liberación similar al de la presente invención —con la fracción liberada en 24 horas por debajo del umbral europeo del 15% para fertilizantes de liberación controlada— empleando zeolita y urea. Sin embargo, el mecanismo de control cinético es radicalmente diferente: en CN103304311B el retardo se logra mediante parafina, una cera inerte de origen petroquímico que actúa como barrera impermeable de difusión lenta. La parafina presenta desventajas importantes para uso en suelos agrícolas: su biodegradabilidad es extremadamente lenta (vida media superior a décadas en condiciones edáficas), puede interferir con la estructura del suelo y la actividad microbiana rizosférica, genera residuos de cera que se acumulan en el perfil edáfico con el uso repetido, y puede reducir la eficiencia de absorción de agua y nutrientes por las raíces. En la presente invención, el control cinético es intrínseco a la estructura porosa de la zeolita Na-X, sin necesidad de aditivos retardantes externos, y la zeolita es un material inorgánico natural cuya biodisponibilidad en el suelo es mínima sin efectos tóxicos documentados.

La solicitud internacional WO2013119108A1, describe un compuesto de liberación controlada que combina al menos el 7% de zeolita natural (clinoptilolita o mordenita), urea convencional, carbón activado y melaza como agentes de control. Los ensayos de campo reportan incrementos de rendimiento de hasta el 20% en arroz y maíz con respecto a la urea convencional.

WO2013119108A1 representa la tecnología más próxima a la presente invención en términos de concepción de sistema zeolita-urea para aplicación agrícola en países en desarrollo, pero sus diferencias técnicas con la presente invención son definitorias. Las zeolitas empleadas son clinoptilolita (heulandita, poros de 3,1 Å ×

7,5 Å) y mordenita (poros de 6,5 Å × 7,0 Å), ambas con dimensiones de poro inferiores a los 7,4 Å y la supercavidad de 13 Å de la faujasita Na-X, lo que limita la capacidad de adsorción de nanourea. La fuente de nitrógeno es urea convencional. El carbón activado y la melaza son aditivos orgánicos que no están presentes ni son necesarios en la presente invención. El origen de la zeolita es exclusivamente natural, sin valorización de residuos industriales. WO2013119108A1 no caracteriza la cinética de liberación mediante modelos matemáticos, ni cuantifica la velocidad de lixiviación, ni evalúa la fitotoxicidad sobre cultivos de referencia.

La patente US8361185B2, de *Sri Lanka Institute of Nanotechnology*, protege un nanocompuesto en el que la urea es adsorbida en nanopartículas de hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ intercaladas en capas de nanoarcilla (montmorillonita o bentonita), con perfil de liberación de menos del 15% en 24 horas.

Este documento comparte con la presente invención el concepto de nanoportador inorgánico para urea de liberación sostenida. Sin embargo, la hidroxiapatita es un material fosfocálcico de aplicación primaria en biomédica e ingeniería tisular, con un costo de producción significativamente superior al de la zeolita sintetizada desde cenizas volantes; la nanoarcilla requiere tratamientos de delaminación y modificación de superficie que añaden complejidad al proceso. Ninguno de estos materiales puede sintetizarse a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas, lo que excluye la valorización de residuos industriales que la presente invención incorpora como elemento de sostenibilidad.

Kottegoda et al. publicaron en ACS Nano (11, 1214-1221, 2017) el trabajo «*Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen*», en el que demostraron que la intercalación molecular de urea en la estructura cristalina de la hidroxiapatita genera un nanohíbrido que libera menos del 10% de nitrógeno en 24 horas y proporciona disponibilidad durante 60 días en ensayos de campo con arroz, con un ahorro de urea del 50% y un incremento del rendimiento del 7%.

Este trabajo representa el estado del arte más avanzado en fertilizantes de liberación controlada a escala nanométrica. Sin embargo, no anticipa ni sugiere la presente invención por las siguientes razones. El mecanismo de retención de la urea en la hidroxiapatita es de naturaleza química (sustitución iónica: los iones OH^- de la hidroxiapatita son reemplazados por iones carbamoilo NCO^- de la urea, formando

enlaces covalentes), mientras que en la presente invención la retención de la nanourea en la zeolita es de naturaleza física (adsorción por fuerzas de *Van der Waals*, interacciones electrostáticas con los cationes Na^+ y los sitios aniónicos del aluminosilicato, y confinamiento geométrico en los microporos). El proceso de síntesis de urea-hidroxiapatita de Kottegoda requiere condiciones de alta temperatura y presión no replicables con equipamiento básico de laboratorio industrial, mientras que el método de la presente invención emplea únicamente un reactor de alta presión para la nanourea, tratamiento hidrotermal convencional para la zeolita, y una columna de adsorción. Adicionalmente, la hidroxiapatita no puede sintetizarse a partir de cenizas volantes.

WO2017222464A1, describe una composición fertilizante en la que la zeolita faujasita actúa como portador de L-arginina, L-lisina u otro aminoácido básico como fuente de nitrógeno de liberación controlada activada por las enzimas del suelo. La invención afirma que el nitrógeno de los aminoácidos cargados en la zeolita es liberado únicamente cuando las proteasas microbianas del suelo actúan sobre el aminoácido, generando sincronización entre la disponibilidad del nutriente y la actividad biológica.

Este documento confirma que la faujasita (zeolita X) es un portador zeolítico idóneo para fertilizantes de liberación controlada de nitrógeno, lo que constituye un dato de soporte para la racionalidad técnica de la presente invención. Sin embargo, WO2017222464A1 emplea aminoácidos como fuente de nitrógeno en lugar de urea —el fertilizante nitrogenado de mayor uso y menor costo en el mercado colombiano— y su mecanismo de liberación es enzimático y biológicamente dependiente, frente al mecanismo físico-difusional independiente de la actividad microbiana de la presente invención.

De acuerdo con el análisis hecho, ningún documento del arte previo contempla la integración simultánea de: (i) nanourea cristalina tetraédrica en forma de aguja de 75-93 nm sintetizada mediante síntesis por reducción controlada de tamaño con tartrato de sodio como agente director de estructura cristalina; (ii) zeolita Na-X/Na-A de tipo faujasita sintetizada exclusivamente a partir de cenizas volantes clase F de centrales termoeléctricas colombianas, con área superficial BET de 227,56 m^2/g y poros de 15-100 Å; (iii) procesos para la conformación de vehículos para la adsorción en columna de flujo continuo con etanol absoluto; y (iv) cinética de liberación

controlada cuantificada con el modelo *Korsmeyer-Peppas*. La presente invención ocupa un espacio tecnológico no revelado por el arte previo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona: (a) un nanofertilizante de liberación controlada que comprende nanourea cristalina en forma de aguja con diámetros entre 75 y 93 nm adsorbida en una matriz de zeolita Na-X/Na-A sintetizada a partir de cenizas volantes de central termoeléctrica, que libera no más del 15% de su contenido de nitrógeno en las primeras 24 horas de contacto con agua, con cinética ajustada al modelo Korsmeyer-Peppas; y (b) el método de obtención de dicho nanofertilizante, que comprende la síntesis de nanourea mediante reducción controlada de tamaño con tartrato de sodio como agente director de estructura, la síntesis hidrotermal alcalina de zeolita Na-X a partir de cenizas volantes con NaOH, y la incorporación de la nanourea en un vehículo de zeolita mediante adsorción en columna continua con etanol absoluto como solvente.

El nanofertilizante presenta una tasa de lixiviación de nitrógeno amoniacal (7×10^{-8} g/día) al menos 50% inferior a la de la urea comercial en las mismas condiciones, y una inhibición de la germinación de semillas de lechuga del 10%, frente al 23% de la urea convencional. El método de obtención valoriza un residuo industrial —las cenizas volantes de centrales termoeléctricas— como materia prima para la síntesis de la matriz zeolítica, y emplea etanol absoluto como solvente de bajo impacto ambiental en lugar de compuestos clorados.

El nanofertilizante de la presente invención es un sistema compuesto en el que actúan de manera sinérgica dos materiales: la nanourea, que constituye la fase activa nitrogenada, y la zeolita Na-X/Na-A, que actúa como matriz portadora inorgánica con función de control cinético de la liberación del nutriente. La sinergia entre ambos materiales se sustenta en la compatibilidad química entre los grupos funcionales de la nanourea (N-H, C=O, C-N) y los sitios activos de la zeolita (cationes sodio intercambiables, grupos silanol superficiales, superficies de aluminosilicato con carga negativa), que favorecen la adsorción selectiva y estable de las nanopartículas en el interior de los poros de la zeolita. La matriz zeolítica actúa como barrera física que ralentiza la disolución de la nanourea en agua, generando el perfil de liberación controlada observado con cinética Korsmeyer-Peppas.

Síntesis de nanourea

La nanourea se sintetiza mediante reducción controlada de tamaño con agente director estructural, a partir de urea convencional. Se mezclan 0,005 moles de urea comercial con 10 mL de solución acuosa de tartrato de sodio al 5% v/v, siendo el tartrato de sodio el agente director de la nanoestructura cristalina. La mezcla se calienta a 70 °C durante 30 minutos en un reactor de alta presión fabricado en acero inoxidable 316 con capacidad de 5 litros, con inyección de nitrógeno gaseoso hasta alcanzar una presión de 1.52 MPa (220 psia). Finalizada la reacción, el producto se liofiliza durante 10 horas en un liofilizador operando a -50 °C y 20 Pa de presión de vacío. El producto liofilizado se macera y almacena a condiciones ambientales.

La nanourea obtenida presenta morfología cristalina tetraédrica en forma de aguja, con diámetros entre 75 y 93 nm determinados por SEM a 16.000 aumentos y 20 kV. La característica morfológica de aguja es conferida por el tartrato de sodio, que actúa como agente director dotando a los cristales de nanourea de su morfología tetraédrica característica. El contenido de nitrógeno total de la nanourea es del 39,22% en peso (método *Kjeldahl*), con una disminución respecto a la urea comercial (44,68%) atribuida a la incorporación de trazas del tartrato de sodio en la red cristalina durante la síntesis —evidenciada por las bandas FTIR adicionales correspondientes al tartrato— y no a descomposición térmica, dado que la pirolisis apreciable de la urea requiere temperaturas próximas a 150 °C, significativamente superiores a los 70 °C del proceso de síntesis. Los espectros FTIR confirman la preservación de los grupos funcionales de la urea en la nanourea: bandas de absorción a 3424,84 y 1632,29 cm⁻¹ (estiramiento N-H), 1151,55 y 1457,14 cm⁻¹ (estiramiento C-N), y 1684,47 cm⁻¹ (tensión C=O). La presencia de bandas adicionales a 1050,93 cm⁻¹ (enlace O-H de alcohol secundario), 987,57 a 916,77 cm⁻¹ (torsión del grupo carboxilo) y 719,25 cm⁻¹ (enlace alcano saturado) corresponde a la incorporación de trazas del tartrato de sodio.

Síntesis de zeolita Na-X a partir de cenizas volantes

Las cenizas volantes empleadas en la presente realización provienen del proceso de combustión del carbón en la central termoeléctrica Termotasajero S.A., ubicada en el municipio de San José de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia. Estas cenizas corresponden a la clase F según la norma ASTM C618 —con contenido de SiO₂ del

51,49%, Al_2O_3 del 26,37%, Fe_2O_3 del 9,37% en masa, y contenido combinado $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ de 87,23%— y presentan una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,3, que se encuentra dentro del rango reportado en la literatura (0,53 a 15,7 moles) para la síntesis eficiente de zeolitas tipo faujasita. Las cenizas presentan morfología de microesferas compactas con diámetros entre 0,7 y 7,8 μm , con elementos de silicio, aluminio, oxígeno, hierro, titanio y calcio.

El proceso de síntesis de zeolita Na-X comprende las siguientes etapas: (i) preparación de una mezcla en relación másica ceniza volante a hidróxido de sodio de 1:1,2; (ii) calcinación de la mezcla a 550 °C durante 1 hora para la fusión alcalina de los aluminosilicatos; (iii) adición de 5 mL de agua destilada por gramo de material fundido, seguida de agitación durante 12 horas a 125 rpm para la disolución y gelación del aluminosilicato; (iv) tratamiento hidrotérmico en mufla a 100 °C durante 6 horas para promover la cristalización de la zeolita; (v) lavado sucesivo del producto con agua destilada hasta alcanzar un pH de 9, eliminando el exceso de NaOH; y (vi) secado hasta peso constante.

La zeolita obtenida está compuesta en un 67% de fase cristalina Na-X (faujasita tipo X) y un 33% de fase Na-A, determinada por difracción de rayos X con picos representativos de Na-X en posiciones 2θ de 6, 10, 12, 18, 27, 32, 41 y 42 grados, y de Na-A en posiciones 2θ de 7, 10,05, 16,05, 26 y en el rango 42-45 grados. El área superficial BET de la zeolita es de 227,56 m^2/g , con isoterma de adsorción-desorción de tipo híbrido I (microporos, zeolita) con ciclo de histéresis tipo IV en forma de cuello de botella (mesoporos), y tamaños de poro entre 15 y 100 Å determinados por el método BJH (mesoporos interparticulares), distintos del microporo cristalográfico de las ventanas de 12 miembros de la faujasita Na-X (7,4 Å) y de su supercavidad (aproximadamente 13 Å). La composición elemental en masa (EDS) incluye oxígeno (48,22%), sodio (14,12%), aluminio (10,97%), silicio (16,75%), calcio (1,25%) y hierro (2,60%). El sodio presente (14,12%) refleja tanto el NaOH empleado en la síntesis como la propiedad característica de las zeolitas faujasíticas de intercambiar cationes, especialmente iones de sodio por iones amonio.

Proceso para incorporar la nanourea en un vehículo de zeolita Na-X

El proceso para incorporar la nanourea en un vehículo de zeolita Na-X se lleva a cabo mediante adsorción en columna de flujo continuo. En un ejemplo preferido, la columna se diseña con tres filtros en serie: (i) un filtro de fibra elastomérica con diámetro de poro no mayor a 0,35 μm , diámetro de 3,1 cm y grosor de 0,35 cm; (ii) un filtro de papel celulósico, por ejemplo de referencia *Munkatell* (grosor 0,14 mm, peso 65 g/m²); y (iii) un microfiltro, por ejemplo *Milllex* de 0,2 μm . La columna se empaca con 6 g de zeolita Na-X seca.

La adsorción se realiza preparando una suspensión de nanourea en etanol absoluto, la cual se hace circular a través de la columna empacada de zeolita bajo agitación constante durante 1,5 horas. La operación se repite por triplicado ($n=3$). La elección del etanol absoluto como solvente de carga obedece a su compatibilidad química con los grupos funcionales de la nanourea, su miscibilidad con el agua para el lavado posterior de la columna, su baja toxicidad en comparación con solventes clorados, y su disponibilidad industrial a bajo costo.

Tras el proceso de formar el vehículo, el área superficial BET del compuesto zeolita-nanourea se reduce de 227,56 m²/g a 19,62 m²/g, lo que indica que la nanourea ocupa el 91,38% del área superficial BET disponible de la zeolita —métrica de ocupación superficial interna—. Esta cifra es conceptualmente distinta de la retención másica del 40,86%, que expresa la relación entre la masa de nanourea adsorbida (2,46 g promedio) y la masa de zeolita empleada (6,02 g). La presencia de nanourea adsorbida en la zeolita se confirma por dos técnicas: (i) SEM, que muestra estructuras cristalinas alargadas de punta fina (morfología de la nanourea) sobre los cristales octaédricos de la zeolita; y (ii) FTIR, que evidencia las bandas características de N-H, C=O y C-N de la nanourea superpuestas a las bandas de SiO₄⁻⁴ y AlO₂⁻ de la zeolita en el espectro del compuesto.

Sistema de liberación controlada

La liberación controlada del nitrógeno desde el nanofertilizante se cuantifica por el método colorimétrico de azul de indofenol ($\lambda = 630 \text{ nm}$), previamente validado con un coeficiente de correlación lineal de 0,999 y límite de detección establecido. Se realizan seis ensayos con masas del compuesto de 0,259 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g y 2,5 g en 50 mL de agua destilada, bajo agitación constante de 160 rpm durante 24 horas, con toma de alícuotas de 1 mL a intervalos de 2 min (durante los primeros 6

min), 5 min (durante los siguientes 15 min), 10 min (durante 30 min), 20 min (durante 60 min), y a las 12 y 24 horas.

Los perfiles de liberación evidencian que en todos los ensayos con masas de 1 g o superiores, la fracción de NH_4^+ liberada en las primeras 24 horas es inferior al 15% del contenido total de nutriente del compuesto, criterio del Comité de Estandarización Europea para fertilizantes de liberación controlada con barrera física inorgánica. La zeolita actúa como una matriz que dificulta la disolución de la nanourea, generando una liberación gradual y sostenida del nitrógeno.

La cinética de liberación se ajusta al modelo matemático *Korsmeyer-Peppas* ($M_t/M_\infty = kt^n$), en el que M_t/M_∞ es la fracción de NH_4^+ liberada en el tiempo t , k es la constante de velocidad de liberación y n es el exponente indicador del mecanismo de liberación. Los parámetros para el ensayo de 1 g son $n = 0,14$, $k = 0,04$, $R^2 = 0,93$; y para el ensayo de 2,5 g son $n = 0,17$, $k = 0,05$, $R^2 = 0,87$. Los valores de n inferiores a 0,45 —valor de referencia para difusión *Fickiana* en sistemas cilíndricos— indican que el mecanismo predominante de liberación es la difusión *Fickiana* pura, en la que el gradiente de concentración entre el interior de los microporos zeolíticos y la solución acuosa exterior es la fuerza motriz del transporte de NH_4^+ . La constante k , que caracteriza la velocidad del proceso, confirma una velocidad de liberación lenta y controlada por difusión.

Evaluación de la lixiviación

La evaluación comparativa del potencial de lixiviación del nanofertilizante frente a la urea convencional se realiza en columnas de lixiviado de tubos de PVC (15 cm de longitud, 5,08 cm de diámetro), que contienen 20 g de arena lavada en su parte inferior y 250 g de suelo agrícola (diámetro de partícula 1 mm) sobre esta, con el fertilizante depositado uniformemente a 1 cm de la superficie del suelo. Se aplican 25 mL de agua por aspersión diaria, equivalente a un régimen de pluviosidad de 12 mm/día, y se recolectan y analizan los lixiviados diariamente por el método de azul de indofenol.

Los resultados demuestran que la velocidad de lixiviación del nanofertilizante (7×10^{-8} g/día) es significativamente inferior a la de la urea convencional (1×10^{-7} a 2×10^{-7} g/día), con una reducción superior al 50% en la fracción de nitrógeno amoniacal perdida hacia los lixiviados. A partir del quinto día de medición, el

comportamiento se vuelve lineal para todos los tratamientos, siendo la velocidad de lixiviación del nanofertilizante la más baja, seguida por la urea y por el suelo sin fertilizante. La reducción de la lixiviación se atribuye al efecto de barrera física inorgánica ejercido por la matriz zeolítica sobre la disolución y migración de la nanourea.

Evaluación agronómica (fitotoxicidad)

La evaluación del efecto fitotóxico del nanofertilizante se lleva a cabo en dos etapas fenológicas de la lechuga (*Lactuca sativa* L.): la germinación y el desarrollo de plántula. En la etapa de germinación, se realizan bioensayos estáticos de 120 horas a $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, con 6 semillas de lechuga White Boston por caja de Petri, sobre papel filtro humedecido con 5 mL de agua y 0,07 g de fertilizante (urea convencional o nanofertilizante), evaluando: porcentaje de germinación, elongación de radícula e hipocótilo, y relación de aspecto radícula: hipocótilo.

Los resultados del bioensayo de germinación evidencian que el nanofertilizante presenta una inhibición de la germinación del 10% con desviación del 7,1%, frente al 23% de inhibición de la urea convencional con desviación del 16,5%, representando una reducción del 50% en el efecto letal de inhibición. La elongación de la radícula es reducida en un 84,4% con el nanofertilizante y en un 86,4% con la urea, mostrando efectos subletales similares en ambos tratamientos. La reducción en la velocidad de crecimiento de la relación radícula: hipocótilo es menor con el nanofertilizante (27,73%) que con la urea convencional (53,96%). En la etapa de plántula cultivada en maceta, no se observan diferencias significativas entre los tratamientos en cuanto a altura, número de hojas y presencia de manchas, confirmando que el nanofertilizante proporciona nutrición nitrogenada comparable a la urea convencional sin efectos negativos apreciables sobre el desarrollo de la planta.

Variaciones y realizaciones adicionales de la invención

Un experto en la materia reconocerá que los siguientes parámetros y variaciones se encuentran dentro del alcance de la invención:

En la síntesis de nanourea, la concentración de tartrato de sodio puede variar entre el 3% y el 8% v/v, con temperaturas de reacción entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones entre 1.24 y 1.79 MPa (180 y 260 psia), manteniendo la morfología cristalina

tetraédrica y un tamaño de partícula en el rango de 70 a 100 nm. La relación molar urea: tartrato de sodio puede ajustarse entre 1:0,5 y 1:2 sin comprometer la morfología ni el contenido de nitrógeno del producto.

Para la zeolita portadora, la invención contempla la síntesis a partir de cualquier ceniza volante de clase F conforme a ASTM C618, proveniente de centrales termoeléctricas, con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2,0 y 5,0, siempre que el producto final contenga al menos el 55% de fase Na-X y un área superficial BET no inferior a 150 m^2/g . La relación másica ceniza: NaOH puede variar entre 1:1,0 y 1:1,5, y la temperatura de tratamiento hidrotérmico entre 90 °C y 110 °C.

La relación másica zeolita: nanourea en la columna de adsorción puede variar entre 4:1 y 12:1, siendo la relación 6:1 la preferida por ofrecer el mayor porcentaje de adsorción (>90%) sobre el área superficial disponible. El solvente de carga puede ser etanol absoluto o mezcla etanol: agua con contenido de etanol $\geq 70\%$ v/v.

El nanofertilizante puede aplicarse como producto sólido granular, polvo o suspensión acuosa para aplicación al suelo o foliar, en dosificaciones de 1 a 10 g por planta según el cultivo y sus requerimientos nutricionales. Puede combinarse con fuentes complementarias de fósforo, potasio, calcio, magnesio y micronutrientes para proporcionar fertilización completa.

Ventajas técnicas de la invención

La presente invención proporciona las siguientes ventajas técnicas sobre el estado de la técnica: (i) valorización de un residuo industrial (cenizas volantes de centrales termoeléctricas) para la síntesis del portador zeolítico, reduciendo el costo de materia prima y el impacto ambiental de la disposición final de las cenizas; (ii) síntesis de la fase activa (nanourea) mediante un proceso que emplea tartrato de sodio —un agente de bajo riesgo toxicológico y de origen natural— en lugar de solventes clorados tóxicos; (iii) reducción documentada de la lixiviación de nitrógeno en al menos un 50% respecto a la urea convencional, disminuyendo el riesgo de contaminación de fuentes hídricas; (iv) reducción de la fitotoxicidad en la etapa crítica de germinación, permitiendo aplicaciones más cercanas a la semilla sin efectos letales; y (v) clasificación del producto como fertilizante de liberación controlada bajo el estándar europeo (CE 2003/2003), al liberar menos del 15% del nutriente en las primeras 24 horas.

Resumen de las figuras

Las siguientes figuras apoyan la descripción detallada de la invención:

Figura 1. Micrografía SEM de la nanourea obtenida con tartrato de sodio, en la que se aprecian las características morfológicas del material sintetizado. Los cristales presentan una morfología tetraédrica tipo aguja, con diámetros nanométricos en el rango de 75 a 93 nm.

Figura 2. Espectros FTIR de urea nanométrica y la urea comercial. Se observa que las señales características de la urea comercial se conservan en la nanourea, con algunas variaciones en la intensidad. Las bandas de absorción corresponden a los enlaces N-H, C-N, C=O y O-H.

Figura 3. Micrografía SEM de cenizas volantes provenientes de Termotasajero. La mayoría de las partículas presentan morfología de microesferas compactas, con tamaños en el rango de 0,7 a 7,8 μm . También se observan estructuras amorfas con superficies tipo esponja, lo que indica la presencia de porosidad en el material.

Figura 4. Espectro FTIR de cenizas volantes. Se identifican bandas características asociadas al contenido de silicio y aluminio alrededor de 1100 cm^{-1} , correspondientes a enlaces Si-O y Al-O. Además, se observan bandas anchas en los rangos de $830\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ y $450\text{--}560\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a las vibraciones de los grupos SiO_4^{4-} y AlO_2^- , respectivamente.

Figura 5. Espectros FTIR de cenizas volantes y zeolita Na-X. Las bandas en el intervalo de $1060\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones asimétricas de estiramiento de los enlaces Si-O y Al-O, con una señal intensa alrededor de 1000 cm^{-1} . La banda en 548 cm^{-1} se asocia a vibraciones de flexión de estos enlaces. Las vibraciones del enlace O-H se presentan en un rango amplio entre $3500\text{ y }1500\text{ cm}^{-1}$, mientras que las vibraciones débiles de los enlaces O-Si-O aparecen entre $800\text{ y }580\text{ cm}^{-1}$.

Figura 6. Espectro de difracción de rayos X (DRX) de zeolitas Na-X. La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de rayos X, permitiendo determinar que el material está compuesto en un 67% por zeolita tipo Na-X y en un 33% por zeolita tipo Na-A.

Figura 7. Micrografía SEM de Zeolita Na-X, donde se observan cristales octaédricos con tamaños de 1,4 μm y se evidencia el cambio de estructura después del tratamiento hidrotérmico alcalino al que fueron sometidas las cenizas.

Figura 8. Micrografía SEM del compuesto zeolita Na-X/nanourea. En la imagen se observa una marcada cohesión y maclado de los cristales de zeolita. Sobre algunos cristales de morfología octaédrica se identifican estructuras cristalinas alargadas con terminaciones puntiagudas, lo que sugiere la adsorción de urea nanométrica sobre la superficie del material.

Figura 9. Esquema de representación de los subprocesos que se llevaron a cabo para la fabricación del nanofertilizante. Subproceso 1. Síntesis de urea a escala nanométrica. Subproceso 2. Síntesis de zeolita Na-X a partir de cenizas volantes de una termoeléctrica. Subproceso 3. Sistema de vehiculización de nanourea en la zeolitas Na-X. *Nota.* Esta imagen fue generada utilizando tecnología de Inteligencia Artificial (Gemini).