

ADITIVO INHIBIDOR DE DETONABILIDAD PARA FERTILIZANTES CON NITRATO DE AMONIO BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO CON MORFOLOGÍA DE NANOHOJUELAS Y MÉTODO DE SÍNTESIS DEL MISMO

Sector tecnológico

La presente invención se enmarca en el campo de la química de materiales nanoestructurados y su aplicación en la mejora de la seguridad de fertilizantes nitrogenados. La invención se refiere específicamente a: (i) la síntesis de nanopartículas de hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$ con morfología de nanohojuelas semicirculares mediante un proceso hidrotérmico en un reactor sellado; y (ii) el proceso para que dichas nanopartículas inhiban la capacidad explosiva del nitrato de amonio presente en fertilizantes, especialmente los comerciales, con el propósito adicional de dificultar el uso de dichos fertilizantes en la fabricación de artefactos explosivos improvisados y minas antipersonales por grupos armados irregulares. El aditivo presenta un beneficio agronómico adicional derivado de la formación de óxido de magnesio (MgO) como producto de la descomposición endotérmica del hidróxido, asimilable por las plantas como fuente de magnesio foliar.

Tecnología anterior

El nitrato de amonio $[NH_4NO_3]$ es el fertilizante nitrogenado sólido de mayor densidad energética en el comercio agrícola mundial, con un contenido de nitrógeno del 34% en peso. Su amplia disponibilidad, bajo costo y alta solubilidad en agua lo han convertido en uno de los insumos agrícolas más utilizados, y simultáneamente en la materia prima del explosivo industrial ANFO (*Ammonium Nitrate Fuel Oil*), compuesto por 94% de nitrato de amonio granulado y 6% de gasoil, cuya velocidad de detonación oscila entre 4,5 y 5,5 km/s en condiciones de campo y cuya potencia relativa equivale aproximadamente al 74% de la del TNT.

En Colombia, la facilidad de acceso al nitrato de amonio como fertilizante de libre venta ha sido explotada sistemáticamente por grupos armados irregulares para la fabricación de artefactos explosivos improvisados (AEI) y minas antipersonales

(MAP). Según datos del Centro Nacional contra Artefactos Explosivos y Minas (CENAM) del Ejército Nacional de Colombia, el 90% de los ataques con artefactos explosivos durante el período analizado se realizaron con materiales derivados de fertilizantes de nitrato de amonio de origen comercial. Colombia es el país del hemisferio occidental con mayor contaminación histórica por minas antipersonales, situación que constituye una emergencia humanitaria de primer orden y justifica plenamente el desarrollo urgente de tecnologías que reduzcan el potencial explosivo del nitrato de amonio manteniendo su utilidad agronómica.

Un aditivo inhibidor de detonabilidad para el nitrato de amonio es un compuesto que, incorporado al fertilizante en proporciones definidas, reduce su capacidad de detonación —medida como el calor de explosión, la velocidad de detonación o la potencia relativa— por encima de un umbral que haga inútil el material para la fabricación de artefactos explosivos, sin comprometer significativamente su valor agronómico como fuente de nitrógeno. Un retardante de llama es un aditivo que impide la propagación de la reacción exotérmica absorbiendo el calor generado, interponiendo barreras físicas o químicas en la cadena de oxidación. Los mecanismos de acción de los retardantes inorgánicos se agrupan en: (i) dilución inerte —el aditivo reduce la concentración del oxidante sin reaccionar—; (ii) absorción endotérmica —el aditivo se descompone absorbiendo calor del frente de reacción—; y (iii) efecto barrera —el producto de descomposición forma una capa refractaria que bloquea la propagación—. El nano-Mg(OH)₂ de la presente invención actúa por los tres mecanismos simultáneamente, lo que lo distingue de los inhibidores convencionales que actúan exclusivamente por dilución.

Desensibilización y retardo de detonación del nitrato de amonio

US3366468A, de Samuel J. Porter, es el documento fundacional de la desensibilización química del nitrato de amonio para uso fertilizante. Esta patente describe la adición de fosfatos de amonio —principalmente fosfato monoamónico (MAP, NH₄H₂PO₄) y fosfato diamónico [DAP, (NH₄)₂HPO₄]— en concentraciones de 1% a 15% en masa a una solución concentrada de nitrato de amonio antes del proceso de granulación (*prilling*), produciendo gránulos de Nitro de Amonio (AN) desensibilizado que resultan significativamente menos susceptibles a la iniciación por detonador ordinario.

Si bien esta patente establece el concepto de desensibilización química del AN mediante la incorporación de aditivos durante su fabricación, sus limitaciones han sido documentadas exhaustivamente en la literatura posterior. Los fosfatos de amonio actúan fundamentalmente como diluyentes de la carga oxidante, reduciendo la concentración del AN por debajo del umbral de detonabilidad, sin proporcionar un mecanismo activo de absorción de calor durante la reacción explosiva. La concentración de fosfato requerida para desensibilización efectiva (5-15%) implica una reducción equivalente del contenido de nitrógeno nítrico-amoniaco del fertilizante, afectando su valor agronómico. Adicionalmente, las concentraciones de fosfato efectivas son significativamente superiores a los requerimientos agronómicos de fósforo, generando un desequilibrio nutricional en los cultivos. La presente invención supera estas limitaciones mediante el uso de nano-Mg(OH)₂ cuyo mecanismo es activo y endotérmico, y cuyo producto de descomposición (MgO) aporta magnesio agronómicamente asimilable.

La patente US6669753B1, del Departamento de la Marina de los Estados Unidos, describe la impregnación de microbalones rellenos de agua (diámetro 10-500 μm : esferas de vidrio huecas, microesferas de carbono o microbalones poliméricos) en los gránulos de AN comercial. El mecanismo de acción es el siguiente: la onda de presión de la detonación rompe los microbalones liberando el agua encapsulada, que actúa como sumidero de calor por vaporización (aproximadamente 2.260 kJ/kg al evaporarse) y diluye los gases de la detonación inhibiendo la reacción en cadena.

La invención del Departamento de la Marina identifica correctamente el principio de absorción de calor como mecanismo de inhibición efectivo, anticipando conceptualmente el enfoque de la presente invención. No obstante, difiere en aspectos tecnológicos fundamentales. Los microbalones liberan el agua únicamente cuando la onda de choque de detonación los presuriza, lo que implica que el inhibidor actúa solo una vez iniciada la detonación, sin prevenir su iniciación en la etapa de descomposición térmica del AN. El nano-Mg(OH)₂ de la presente invención actúa de manera diferente: su descomposición endotérmica comienza a partir de los 250-300 °C, temperatura alcanzada durante la reacción de descomposición exotérmica del AN que precede a la detonación, inhibiendo activamente la cadena de reacciones antes de que se alcance la velocidad de detonación. Adicionalmente, la incorporación de microbalones rellenos de agua introduce humedad que compromete la estabilidad

del AN durante el almacenamiento, genera aglomeración y compactación (*caking*), y reduce la vida útil del producto. El nano-Mg(OH)₂ es un sólido anhidro estable en condiciones ambientales normales.

La patente US9296663B1, del Departamento del Ejército de los Estados Unidos, describe un método para mantener la naturaleza no detonable del nitrato de amonio cálcico (CAN = AN + 20-25% CaCO₃) mediante la adición de un polímero orgánico hidrosoluble —carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC) o polietilenglicol (PEG)— que, en contacto con humedad, forma un hidrogel que retiene el CaCO₃ uniformemente distribuido en la masa del fertilizante, impidiendo su segregación durante el transporte y almacenamiento.

Este documento es el más próximo conceptualmente a la presente invención en cuanto al propósito final —impedir el uso del fertilizante de AN en la fabricación de artefactos explosivos—. El mecanismo de US9296663B1 es de naturaleza física: el hidrogel actúa como adherente que impide la separación mecánica del inhibidor (CaCO₃) del AN. Este mecanismo tiene vulnerabilidades documentadas. El lavado del fertilizante con agua puede disolver tanto el polímero hidrosoluble como el CaCO₃, permitiendo recuperar AN de alta pureza; el CaCO₃ es soluble en ácidos diluidos ampliamente disponibles. El CaCO₃ actúa como diluyente inerte pasivo sin mecanismo de absorción endotérmica activa: si el polímero es eliminado o si se incrementa la proporción de AN, el CaCO₃ restante no inhibe eficazmente la detonación por sí solo. La presente invención proporciona un mecanismo de inhibición activo, endotérmico y de difícil eliminación, dado que el nano-Mg(OH)₂ forma mezclas íntimas con el AN a escala nanométrica cuya separación no es practicable con equipos básicos de campo. Adicionalmente, el MgO producido durante cualquier intento de calentamiento del fertilizante inhibido proporciona un indicador indirecto de manipulación que US9296663B1 no ofrece.

La patente US7785553B2, de *University of Kentucky Research Foundation*, describe el recubrimiento de gránulos de AN con subproductos de combustión de carbón: cenizas volantes tipo C y F según ASTM C618, y residuos de desulfuración de gases de combustión. Los recubrimientos se aplican en contenidos del 5% al 30% en masa, demostrando que las cenizas volantes tipo C (ricas en CaO libre) reducen el potencial explosivo del AN y proporcionan beneficios agrícolas como mejora del pH del suelo, aporte de calcio y micronutrientes.

Este documento comparte con la presente invención el concepto estratégico de inhibidor de detonabilidad con doble beneficio agronómico, y es el antecedente más directamente comparable en términos de filosofía tecnológica. Sin embargo, las cenizas volantes empleadas en US7785553B2 actúan como diluyentes inertes y como fuentes de calcio, sin un mecanismo de absorción endotérmica activo y cuantificado. El tamaño de partícula de las cenizas volantes es del orden micrométrico (1-200 μm), frente a las nanohojuelas de 45-65 nm de la presente invención, lo que implica una menor área superficial específica y menor eficiencia de interacción con el frente de detonación por unidad de masa. La composición de las cenizas volantes es altamente variable entre fuentes y lotes, dificultando la estandarización del efecto inhibidor; el nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es un compuesto puro de composición definida, sintetizable con alta reproducibilidad.

La solicitud de patente US20080223098A1, describe el recubrimiento de gránulos de AN con polímeros superabsorbentes —materiales que absorben cientos de veces su peso en agua— para generar un entorno viscoso que impida la propagación de la detonación al dispersar la energía de la onda de choque.

Este enfoque es innovador pero presenta limitaciones para la aplicación en condiciones colombianas. Los polímeros superabsorbentes son materiales de costo elevado y fabricación compleja, sensibles a la degradación por radiación UV y por la actividad microbiana del suelo. El mecanismo de inhibición por viscosidad es dependiente del contenido de humedad ambiental: en condiciones secas de almacenamiento o en regiones con baja humedad relativa —como los altiplanos andinos colombianos durante el período seco— el polímero no se hidrata suficientemente para generar el efecto viscoso inhibidor. La presente invención no depende de las condiciones de humedad ambiental para ejercer su efecto endotérmico, dado que el nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ actúa por temperatura y no por hidratación.

Síntesis y propiedades del nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como retardante de llama

La patente europea EP2998273A1, describe la síntesis de nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con morfología de placas hexagonales, dimensiones de 150-900 nm en longitud y 15-150 nm de grosor, obtenidas en dos etapas: precipitación a partir de MgCl_2 con agente alcalinizante a temperatura no superior a 100 $^{\circ}\text{C}$, y recristalización

hidrotérmica a 160-240 °C. Las nanopartículas se emplean como retardantes de llama en polipropileno, polietileno y EVA para cables y revestimientos eléctricos.

Este documento es el antecedente más cercano en cuanto al material nanoestructurado empleado. El análisis comparativo revela diferencias esenciales. La escala de las partículas es sustancialmente diferente: EP2998273A1 produce partículas de 150-900 nm (micrométricas en su dimensión mayor), mientras que la presente invención produce nanohojuelas de 45-65 nm, con una relación de área superficial específica aproximadamente 5-10 veces superior. Esta diferencia de escala es crítica para la eficiencia del mecanismo endotérmico, dado que el calor absorbido por unidad de masa es proporcional al área superficial disponible para la descomposición. El precursor empleado en EP2998273A1 es MgCl_2 , que genera cloruros de sodio como subproducto —los cuales pueden contaminar el suelo si el producto se aplica agrícolamente— frente al $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de la presente invención cuyo subproducto (NaNO_3) es agronómicamente favorable. Fundamentalmente, EP2998273A1 no divulga ni sugiere el uso de nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como inhibidor de la detonabilidad del nitrato de amonio; la aplicación descrita es exclusivamente el retardo de llama en matrices poliméricas.

La solicitud internacional WO2008048693A2, describe nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fabricadas con un agente orgánico bifuncional como controlador de tamaño de partícula. La solicitud establece y documenta el mecanismo endotérmico de descomposición $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ como principio activo de retardo de llama en matrices poliméricas, confirmando que este mecanismo absorbe calor del frente de combustión e inhibe la propagación de la llama.

Este documento es el antecedente más importante para la justificación del principio técnico de la presente invención, dado que documenta y cuantifica el mismo mecanismo endotérmico transferido en la presente invención desde el retardo de llama en polímeros hasta la inhibición de detonabilidad del AN. Sin embargo, WO2008048693A2 aplica este principio exclusivamente a polímeros. La transferencia del mecanismo endotérmico del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ desde la combustión de polímeros hacia la detonación del AN implica la resolución de problemas técnicos no evidentes: la diferencia entre la combustión de un polímero (proceso oxidativo lento a cientos de grados Celsius) y la detonación del AN (proceso explosivo supersónico con frente de choque de miles de metros por segundo) implica que la efectividad en polímeros no

garantiza la eficacia como inhibidor de detonabilidad, siendo necesaria la experimentación específica y los cálculos termodinámicos documentados en la presente invención. La transferencia de aplicación no está divulgada ni sugerida en WO2008048693A2.

La patente israelí IL112385A describe la preparación de un retardante de llama de hidróxido de magnesio mediante precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de una solución industrial de nitrato de magnesio —obtenida por lixiviado ácido de magnesita— con hidróxido de amonio $[\text{NH}_4\text{OH}]$, seguida de tratamiento hidrotérmico a 180 °C durante 4 horas para desarrollar la morfología cristalina adecuada. El proceso genera como subproducto una solución de nitrato de amonio que la patente sugiere reciclar como fertilizante nitrogenado.

Este documento es el único antecedente identificado que emplea nitrato de magnesio como precursor de síntesis de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con propósito de retardo de llama, constituyendo un antecedente relevante para el método de síntesis. Sus diferencias con la presente invención son no obstante determinantes. El precursor de IL112385A es una solución de nitrato de magnesio de composición variable obtenida de lixiviado industrial de mineral —con impurezas de calcio, níquel, hierro y manganeso— frente al nitrato de magnesio hexahidratado $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ de grado reactivo y composición definida empleado en la presente invención. La temperatura de tratamiento hidrotermal es de 180 °C durante 4 horas, frente a los 150 °C durante 24 horas de la presente invención; el mayor tiempo a menor temperatura de la presente invención favorece el crecimiento controlado de las láminas de nanohojuelas. IL112385A no caracteriza las dimensiones de las partículas obtenidas por SEM ni AFM, no aporta datos de morfología específica de nanohojuelas, y no aplica el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenido a la inhibición de la detonabilidad del AN. El empleo de NH_4OH como base precipitante genera gases de amoníaco durante la reacción con riesgos de seguridad en la síntesis; la presente invención emplea NaOH sólido, más seguro y de más fácil manipulación.

Oxley, Smith, Rogers y Yu publicaron en 2002, en *Thermochimica Acta* (384, 23-45), el trabajo seminal «*Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers*», que constituye la publicación científica de referencia más relevante del estado de la técnica para la presente invención. Este estudio evaluó sistemáticamente el efecto de 21 aditivos diferentes —incluyendo CaCO_3 , CaHPO_4 , CaSO_4 , urea, nitrato de

potasio, cloruro de potasio y óxidos metálicos— sobre la estabilidad térmica y el calor de explosión del nitrato de amonio. Los resultados demuestran que la mezcla 2 AN : 1 CaCO_3 libera 979 J/g; 2 AN : 1 CaHPO_4 libera 665 J/g; y la mezcla con 30% urea + 30% CaCO_3 + 30% SO_4^{2-} libera apenas 360 J/g, frente a 1.255 J/g del AN puro. Los autores identificaron que los aditivos más efectivos son los que combinan dilución de la carga oxidante con absorción endotérmica.

El trabajo de Oxley et al. es el estado del arte más avanzado en modificadores de explosividad del AN y provee los datos comparativos contra los que se evalúa la eficacia de la presente invención. Siguiendo la metodología de cálculo de entalpías de formación de Oxley et al., la presente invención demuestra que la mezcla AN + nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ libera 555,98 J/g, valor comparable al obtenido con CaSO_4 (561 J/g), uno de los inhibidores más efectivos reportados. Sin embargo, el nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presenta ventajas sobre el CaSO_4 no documentadas en el estado de la técnica: el MgO producido como residuo de la descomposición endotérmica es agronómicamente asimilable por las plantas, mientras que el CaSO_4 aporta calcio y sulfato de baja disponibilidad para los cultivos. Adicionalmente, el tamaño nanométrico del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la presente invención —ausente en el estudio de Oxley, que emplea compuestos de grado reactivo de tamaño convencional— maximiza la eficiencia del mecanismo endotérmico por unidad de masa.

La solicitud de patente US20220144656A1, describe la síntesis de nanoplacas mesoporosas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con diámetros entre 20 y 100 nm y área superficial de 50-70 m^2/g , empleadas como agentes antibacterianos y como reductores de compuestos nitroaromáticos.

Este documento confirma que nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el rango de 20-100 nm —comparable al rango de 45-65 nm de la presente invención— son sintetizables y presentan propiedades funcionales superiores al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ convencional, respaldando la racionalidad técnica de la escala nanométrica elegida. Sin embargo, la aplicación es completamente diferente (antibacteriana/catalítica versus inhibición de detonabilidad del AN), el método de síntesis emplea glicol y base orgánica no presentes en la presente invención, y no existe divulgación ni sugerencia de uso como inhibidor en fertilizantes de AN.

De la revisión exhaustiva del estado de la técnica, se extraen las siguientes conclusiones. En primer lugar, el uso de nano-Mg(OH)₂ con morfología de nanohojuelas como inhibidor activo de la detonabilidad del AN en fertilizantes comerciales no ha sido divulgado en ningún documento del estado de la técnica. En segundo lugar, la transferencia del mecanismo endotérmico del Mg(OH)₂ desde el retardo de llama en polímeros hacia la inhibición de la detonación del AN implica la resolución de problemas técnicos no evidentes para un experto en fertilizantes, dada la diferencia fundamental entre ambos fenómenos físico-químicos. En tercer lugar, la combinación de inhibición activa, beneficio agronómico del MgO residual y síntesis simple sin precursores tóxicos constituye una solución técnica integrada que no se puede derivar de manera evidente de ninguno de los documentos analizados, individualmente ni en combinación.

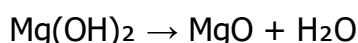
Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona: (a) nanopartículas de hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂] con morfología de nanohojuelas semicirculares de bordes irregulares, con diámetros de 45 a 65 nm (SEM) y tamaño promedio de partícula de 76,3 nm (AFM), obtenidas mediante síntesis hidrotérmica en reactor sellado a partir de nitrato de magnesio hexahidratado y NaOH; (b) una composición fertilizante inhibida que comprende nitrato de amonio y las nanopartículas de Mg(OH)₂, que reduce la capacidad explosiva del nitrato de amonio puro en un 44,3% y el calor de explosión del ANFO en un 14%; y (c) el uso de dichas nanopartículas como aditivo inhibidor de la detonabilidad de fertilizantes comerciales que contienen nitrato de amonio, con el objetivo de dificultar su empleo en la fabricación de artefactos explosivos improvisados y minas antipersonales.

La invención presenta el beneficio adicional de que el producto de descomposición del Mg(OH)₂ durante la inhibición de la reacción explosiva es el óxido de magnesio (MgO), compuesto que por su baja solubilidad es asimilable como abono foliar por las plantas, convirtiendo el aditivo en un retardante de llama de doble función agrícola-inhibidora con mínimo impacto ambiental.

Acción inhibidora del nano-Mg(OH)₂

El principio de inhibición de la detonabilidad del nitrato de amonio mediante el nano-Mg(OH)₂ se basa en el efecto de sumidero de calor (*heat sink*) de la descomposición endotérmica del hidróxido de magnesio, que absorbe energía del frente de detonación según la reacción:



ΔH -descomposición $\approx +81$ kJ/mol (reacción endotérmica)

Esta descomposición endotérmica compite cinéticamente con la reacción exotérmica de detonación del nitrato de amonio, absorbiendo el calor necesario para mantener la cadena de detonación. Adicionalmente, el vapor de agua liberado actúa como barrera química que diluye los gases generados por la detonación, reduciendo su concentración y velocidad de propagación. El MgO resultante, refractario y estable térmicamente, forma una capa protectora que retarda la propagación de la llama. La combinación de estos tres mecanismos —absorción endotérmica, dilución con vapor de agua, y barrera física de MgO— produce una inhibición de la capacidad explosiva significativamente superior a la de los diluyentes inertes convencionales como el CaCO₃.

La reducción del tamaño de las partículas de Mg(OH)₂ a la escala nanométrica (nanohojuelas de 45-65 nm) amplifica la eficacia del mecanismo inhibidor en comparación con el Mg(OH)₂ de tamaño convencional (micropartículas), debido a: (i) mayor área superficial específica disponible para la descomposición endotérmica por unidad de masa; (ii) mayor dispersión y homogeneidad de distribución del inhibidor en la masa del fertilizante; y (iii) menor tamaño de partícula que facilita la reacción a menores temperaturas, interviniendo más eficazmente en las etapas iniciales de la cadena de detonación.

Síntesis de nanopartículas de hidróxido de magnesio

Las nanopartículas de Mg(OH)₂ se sintetizan mediante un proceso hidrotérmico en reactor sellado. Una modalidad del proceso llevada a cabo en el laboratorio comprende las siguientes etapas: (i) disolución de 1,64 g de nitrato de magnesio

hexahidratado $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en 160 mL de agua desionizada bajo agitación magnética; (ii) adición de 0,64 g de NaOH a la solución anterior, que produce un precipitado blanco de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (iii) agitación de la suspensión durante 10 minutos a 120 rpm; (iv) transferencia de la suspensión a un reactor de acero inoxidable con capacidad de 5 L sellado herméticamente; (v) tratamiento hidrotérmico a 150 °C durante 24 horas; (vi) enfriamiento a temperatura ambiente; (vii) recolección del precipitado blanco por centrifugación; (viii) filtración y lavado del precipitado con agua desionizada y etanol en múltiples ciclos; y (ix) secado a 60 °C.

Las nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenidas presentan morfología de láminas semicirculares de bordes irregulares (nanohojuelas) con diámetros entre 45 y 65 nm determinados por SEM a 10.000 aumentos y 20 kV, similares a las nanohojuelas reportados por Jin et al. (2008). El análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) mediante el software *NanoSurf C3000* revela un tamaño promedio de partícula de 76,3 nm en el plano 2D y un grosor máximo de las hojuelas de 41,2 nm en vista 3D, comparable al grosor de 40 nm reportado por Jin et al. La caracterización por FTIR confirma la identidad del producto mediante los picos característicos a 3696 cm^{-1} (vibración del grupo hidroxilo O-H) y a 480 cm^{-1} (vibración del enlace Mg-O), ambos coincidentes con los reportados por Yang (2016).

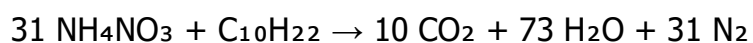
Evaluación teórica de la capacidad inhibidora

La evaluación de la capacidad inhibidora del nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre la explosividad del nitrato de amonio se realiza mediante el cálculo teórico del calor de explosión por el método termodinámico de entalpías de formación, que predice el calor liberado durante la explosión a presión constante como:

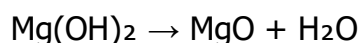
$$Q_e = Q_p - Q_r$$

donde Q_e es el calor total de explosión liberado, Q_p es el calor total de formación de los productos finales y Q_r es el calor total de formación de los reactivos. Las reacciones principales consideradas son:

Reacción 1 (ANFO sin inhibidor):



Reacción 2 (inhibidor):



Empleando los calores de formación estándar de las especies involucradas (fuente: *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th ed.*)

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -365,68 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) = -249,66 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = 0;$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Mg(OH)}_2) = -928,43 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{MgO}) = -601,83 \text{ kJ/mol}$$

el cálculo arroja los siguientes resultados:

- El calor de explosión del ANFO puro (sin inhibidor) es de 4.986,22 kJ.
- El calor de explosión del ANFO con nano-Mg(OH)₂ como inhibidor es de 4.287,20 kJ, representando una reducción del 14% respecto al ANFO sin inhibidor.

La reducción de la capacidad explosiva del nitrato de amonio puro (sin combustible) mediante el nano-Mg(OH)₂ es del 44,3%, determinada mediante la reacción de descomposición del nitrato de amonio puro y los balances de energía correspondientes.

El calor liberado por la composición AN + nano-Mg(OH)₂ es de 555,98 J/g, valor comparable al obtenido con 2 partes AN + 1 parte CaSO₄ (561 J/g) reportado por *Oxley et al. (2002)*, y significativamente inferior al del AN puro (1.255 J/g). Este resultado posiciona al nano-Mg(OH)₂ como uno de los inhibidores más eficaces conocidos en el estado de la técnica para la desensibilización del nitrato de amonio.

Velocidad de detonación

La velocidad de detonación ideal del ANFO se determina mediante la teoría termohidrodinámica, utilizando la correlación empírica de Miyake et al. (2001) derivada del código CHEETAH con la ecuación de estado JCZ3:

$$D_{cal} \text{ (km/s)} = 0,0036 \times \rho \text{ (kg/m}^3\text{)} + 1,913$$

donde D_{cal} es la velocidad de detonación ideal en km/s y ρ es la densidad aparente de carga del ANFO en kg/m³. La densidad del ANFO determinada con 5% en masa de diésel fue de 0,751 g/mL (751 kg/m³), lo que corresponde a una velocidad teórica de detonación de 4,61 km/s para las condiciones de la presente realización, valor que supera el máximo reportado por Miyake et al. (3,5 km/s) como consecuencia de la geometría y distribución de los granos obtenidos tras la maceración, la cual reduce el diámetro de poro y aumenta la velocidad de detonación.

Configuración experimental de detonación

La evaluación experimental de la detonabilidad se lleva a cabo mediante probetas de acero al carbón de 25 cm de alto, 4,88 cm de diámetro externo, 3,9 cm de diámetro interno y 0,49 cm de espesor de pared, con base cuadrada de hierro soldada (10 cm × 10 cm), conforme a la norma ASTM A106/API 5L. Las pruebas se realizan bajo supervisión del Centro Nacional contra Artefactos Explosivos y Minas del Ejército Nacional de Colombia (CENAM). Se cargan las probetas con 50 g de muestra (ANFO y/o inhibidor según el ensayo) y se activan mediante detonador ordinario, mecha lenta y carga primaria de TNT. El proceso se caracteriza por la deformación de la probeta y la velocidad de detonación.

La distribución de materiales por probeta incluye seis configuraciones: (1) 45 g AN + 5 g nano-Mg(OH)₂ + 2,7 g combustible; (2) 45 g AN + 0,2 g nano-Mg(OH)₂ + 4,8 g zeolita + 2,7 g combustible; (3) 45 g AN + 5 g zeolita + 2,7 g combustible; (4) 45 g AN + 5 g Mg(OH)₂ macro + 2,7 g combustible; (5) blanco positivo: 50 g ANFO puro + 3 g combustible; (6) blanco negativo: 50 g arena.

Extracción y caracterización del nitrato de amonio desde fertilizante comercial

La extracción del nitrato de amonio se realiza a partir del fertilizante Nitrón Triple 15, disolviendo 400 g del fertilizante en 500 mL de agua en punto de ebullición,

decantando el sobrenadante, filtrando al vacío y reduciendo al 50% por ebullición, para cristalización en baño de hielo. La muestra extraída contiene 55% de nitrato de amonio, con el resto correspondiente a sales residuales del fertilizante (sal amoniacal 18%, amonio dihidrogenofosfato 26%, otras sales). La densidad del nitrato de amonio extraído es 0,77 g/mL (comparable a 0,80 g/mL para grado industrial). La densidad del ANFO formulado con 5% diésel es de 0,751 g/mL.

Beneficio agronómico del MgO residual

El óxido de magnesio (MgO) producido como resultado de la descomposición endotérmica del Mg(OH)_2 durante la inhibición de la reacción explosiva presenta una solubilidad muy baja en agua (0,062 g/L a 20 °C), lo que le confiere propiedades de liberación gradual de magnesio hacia la solución del suelo, compatible con la fertilización foliar y edáfica. El magnesio es un macronutriente secundario esencial para las plantas, componente central de la molécula de clorofila y cofactor de múltiples enzimas involucradas en la fotosíntesis y la fijación de CO_2 . La utilización del nano- Mg(OH)_2 como aditivo en fertilizantes de nitrato de amonio no solo inhibe la capacidad explosiva sino que transforma el residuo de la reacción en un insumo agronómico de valor, sin generar productos secundarios tóxicos ni halogenados que contaminen el suelo o las fuentes hídricas.

Variaciones y realizaciones adicionales de la invención

En realizaciones alternativas, la síntesis de las nanopartículas de Mg(OH)_2 puede realizarse con variaciones en las concentraciones de los reactivos: el $\text{Mg(NO}_3)_2$ puede emplearse en concentraciones entre 0,05 M y 0,2 M, y el NaOH en concentraciones entre 0,1 M y 0,5 M, ajustando la relación molar Mg: OH entre 1:2 y 1:4 para controlar el grado de precipitación y el tamaño de las nanopartículas. La temperatura de tratamiento hidrotermal puede variar entre 120 °C y 180 °C, y el tiempo entre 12 y 36 horas, con temperaturas más altas y tiempos más largos produciendo partículas con mayor cristalinidad y mayor homogeneidad de morfología.

La concentración del nano- Mg(OH)_2 en la formulación fertilizante inhibida puede variar entre el 5% y el 15% en masa respecto al nitrato de amonio, siendo el 10% la concentración preferida por ofrecer la mayor reducción de capacidad explosiva

manteniendo la concentración de nitrógeno del fertilizante por encima del umbral agronómico mínimo recomendado.

En una realización preferida adicional, el nano-Mg(OH)₂ puede combinarse con zeolita Na-X como co-aditivo en proporciones de 0,2 g de nano-Mg(OH)₂ + 4,8 g de zeolita por cada 45 g de nitrato de amonio, aprovechando la capacidad de intercambio iónico de la zeolita para retener el ion amonio y la capacidad endotérmica del nano-Mg(OH)₂ para inhibir la detonación, proporcionando así un producto con triple función: fertilizante, liberación controlada de nitrógeno, e inhibición de detonabilidad.

Ventajas técnicas de la invención

La presente invención presenta las siguientes ventajas técnicas sobre el estado de la técnica: (i) mecanismo de inhibición activo (absorción endotérmica) frente a los diluyentes inertes convencionales (CaCO₃, CaSO₄), que proporcionan únicamente reducción por dilución; (ii) escala nanométrica del inhibidor que maximiza el área de contacto con el frente de detonación y la eficiencia de la absorción endotérmica por unidad de masa; (iii) doble beneficio: inhibidor de detonabilidad en caso de detonación intencional y fuente de magnesio asimilable (MgO) sin toxicidad ambiental; (iv) ausencia de halógenos en la formulación, eliminando los riesgos de contaminación de suelos y emisión de gases tóxicos asociados a retardantes de llama halogenados; y (v) síntesis sencilla de las nanopartículas a partir de nitrato de magnesio y NaOH en reactor hidrotermal sellado, sin requerir equipos especializados de alta complejidad.

Resumen de las figuras

Las siguientes figuras apoyan la descripción detallada de la invención:

Figura 1. Micrografía SEM del nanohidróxido de magnesio sintetizado, mostrando morfología de nanohojuelas semicirculares de bordes irregulares con tamaños de 45 a 65 nm (escala 1 µm, aumento 10.000×, 20 kV).

Figura 2. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) del nanohidróxido de magnesio: (A) vista en el plano 2D mostrando el tamaño promedio de partícula de 76,3 nm; (B) vista 3D mostrando el grosor máximo de las hojuelas de 41,2 nm.

Figura 3. Espectro FTIR comparando el hidróxido de magnesio analítico grado reactivo y el nanohidróxido de magnesio sintetizado, con picos característicos a 3696 cm^{-1} (vibración O-H del grupo hidroxilo) ya 480 cm^{-1} (vibración del enlace Mg-O).

Figura 4. Espectros FTIR del nitrato de amonio analítico y del nitrato de amonio extraído del fertilizante Nitrón Triple 15, con bandas características entre 3300 y 3030 cm^{-1} (ion NH_4^+) y entre 650 y 900 cm^{-1} (torsión y flexión del enlace N-H).

Figura 5. Calor de explosión comparativos (J/g) del nitrato de amonio puro y con diferentes inhibidores: CaCO_3 , CaHPO_4 , mezcla urea + CaCO_3 + SO_4 , CaSO_4 y nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (presente invención).

Figura 6. Esquema de la configuración de las probetas de detonación (acero al carbón, ASTM A106/API 5L) con mecha lenta, TNT y carga explosiva/inhibidor.

Figura 7. Diagrama del mecanismo dual de acción del nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (i) descomposición endotérmica $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ absorbiendo calor de la reacción de detonación; y (ii) posterior aplicación del MgO como abono foliar con bajo impacto ambiental.