

T
333

23942

 XOCHIMILCO SERVICIOS DE INFORMACION
ARCHIVO HISTORICO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



Casa abierta al tiempo

**CARACTERIZACIÓN INTEGRAL DE ZEOLITAS Y SU EFECTO EN LA
DINÁMICA DEL NITRÓGENO EN PLANTA**

T E S I S

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Biológicas
PRESENTA

ANTONIO FLORES MACIAS

Diciembre de 2003

"El Doctorado en Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma Metropolitana pertenece al padrón al de postgrado de Excelencia del CONACyT y además cuenta con apoyo del mismo Consejo, con el convenio PFP-20-93"

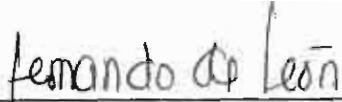
El jurado designado por la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de las Unidades Iztapalapa y Xochimilco aprobó la tesis que presentó

ANTONIO FLORES MACIAS


El día 12 de diciembre del año 2003

Comité Tutorial:

Tutor:


Dr. Fernando De León González

Asesor:


Dr. Victor M. Ordaz Chaparro


Asesor:


Dr. José Cortés Flores

Sinodal:


Dr. Arturo Galvis Spinola

Sinodal:


Dra. Guadalupe Prado Flores

INDICE

	Página
INDICE GENERAL	I
INDICE DE CUADROS	III
INDICE DE FIGURAS	IV
RESUMEN	VI
I. ANTECEDENTES	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	
2.1 Zeolitas. Mineral aluminosilicatado	4
2.2 Caracterización de las zeolitas	7
2.2.1 Análisis por microscopía electrónica	9
2.2.2 Análisis cristalográfico	10
2.2.3 Análisis elemental	11
2.3 Caracterización y propiedades de la zeolita clinoptilolita	12
2.3.1 Morfología	13
2.3.2 Cristalografía	15
2.3.3 Composición elemental	16
2.3.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	16
2.3.5 Espacio poroso	18
2.4 Aplicaciones agrícolas de la zeolita clinoptilolita	19
2.4.1 Retención de nutrientes por la zeolita clinoptilolita	21
2.4.2 Efecto de la zeolita clinoptilolita sobre el crecimiento vegetal	25
III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	28
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	
4.1 Caracterización del material zeolítico	32
4.1.1 Análisis cristalográfico	32
4.1.2 Análisis morfológico	32
4.1.3 Análisis elemental	33
4.1.4 Propiedades físicas y químicas	33
4.2 Investigación de campo	34
4.2.1 Experimento Oaxaca	34
4.2.1.1 Diseño experimental	35
4.2.1.2 Variables analizadas	36

4.2.2 Experimento Puebla	36
4.2.2.1 Diseño experimental	37
4.2.2.2 Variables analizadas	38
4.3 Experimento con suelo-material zeolítico en macetas	39
4.3.1. Diseño experimental	39
4.3.2. Variables analizadas	40
4.3.2.1 Biomasa aérea y de raíz en avena	40
4.3.2.2 Evapotranspiración, solución de lavado y pH en sustrato	40
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Caracterización de los materiales zeolíticos	42
5.1.1 Origen geológico	42
5.1.2 Análisis cristalográfico	42
5.1.3 Análisis elemental	45
5.1.3.1 Semicuantitativo por EDS	45
5.1.3.2 Cuantitativo	49
5.1.4 Análisis morfológico	50
5.1.5 Propiedades físicas y químicas	52
5.2 Experimento en campo	57
5.2.1 Oaxaca	58
5.2.1.1 Altura y área foliar	59
5.2.1.2 Rendimiento en grano	59
5.2.2 Puebla	60
5.2.2.1 Altura y área foliar	61
5.2.2.2 Rendimiento en grano y rastrojo	62
5.2.2.3 CIC y pH	63
5.3 Experimento con suelo-material zeolítico en maceta	65
5.3.1 Biomasa aérea y de raíz en avena	66
5.3.2 Nitrógeno en biomasa aérea	69
5.3.3 Evapotranspiración	70
5.3.4 Amonio en solución	72
5.3.5 Nitratos en solución	73
5.3.6 Fósforo en solución	74
5.3.7 pH en sustrato	75
VI CONCLUSIONES	77
VII LITERATURA CITADA	78
VIII ANEXOS	83
IX DIFUSIÓN DE RESULTADOS	87

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Características de algunas zeolitas agrupadas de acuerdo a sus unidades secundarias de construcción (SUB).	6
Cuadro 2	Datos característicos de la zeolita clinoptilolita.	13
Cuadro 3	Angulos 2Φ e intensidades de difracción para la zeolita clinoptilolita.	15
Cuadro 4	Tratamientos evaluados en el experimento Puebla.	37
Cuadro 5	Métodos utilizados en la determinación de las variables analizadas.	41
Cuadro 6	Composición química semicuantitativa de la Zcu obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.	46
Cuadro 7	Composición química semicuantitativa de la Zme gránulo obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.	47
Cuadro 8	Composición química semicuantitativa de la Zme polvo obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.	48
Cuadro 9	Características químicas y físicas medidas de la Zcu y Zme.	53
Cuadro 10	Valores promedio y desviaciones estándar de los valores de CIC ($\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$) analizados mediante tres técnicas.	55
Cuadro 11	Características físicas y químicas de los suelos de Oaxaca y Puebla.	58
Cuadro 12	Valores promedio y desviaciones estándar de las variables analizadas en el experimento Oaxaca.	59
Cuadro 13	Valores promedio y desviaciones estándar de las variables analizadas en el experimento Puebla.	62
Cuadro 14	Valores promedio y desviaciones estándar de las variables CIC y pH tomadas al final del experimento Puebla.	64
Cuadro 15	Propiedades físicas y químicas del suelo utilizado en el experimento en maceta.	66

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estructura tetraédrica característica de la familia de las zeolitas.	4
Figura 2	Unidades secundarias estructurales (SUB) de las zeolitas en las que se muestra únicamente la posición de los átomos de silicio.	5
Figura 3	Formas estructurales características de la zeolita heulandita y de la clinoptilolita.	14
Figura 4	Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de una clinoptilolita procedente de Hector, California.	14
Figura 5	Esquema que presenta la estructura de la heulandita y la clinoptilolita.	18
Figura 6	Difractograma de la zeolita Zcu utilizada en el experimento Oaxaca	43
Figura 7	Difractograma de la zeolita Zme gránulo utilizada en el experimento Puebla.	43
Figura 8	Difractograma de la zeolita Zme polvo utilizada en el experimento Puebla	44
Figura 9	Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la zeolita Zcu.	46
Figura 10	Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la Zme gránulo.	48
Figura 11	Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la zeolita Zme polvo.	49
Figura 12	Micrografía de la zeolita Zcu	50
Figura 13	Micrografía de la zeolita Zme gránulo	51
Figura 14	Micrografía de la zeolita Zme polvo	51
Figura 15	Condiciones climáticas en las que se desarrollo el experimento Oaxaca.	58
Figura 16	Condiciones climáticas en las que se desarrollo el experimento Puebla.	61

Figura 17	Relación de la biomasa aérea y biomasa radicular del cultivo de avena establecido en sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).	67
Figura 18	Relación de la biomasa aérea de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).	68
Figura 19	Relación de la biomasa radicular de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).	68
Figura 20	Relación del contenido de nitrógeno en la biomasa aérea de avena y el contenido de material zeolítico (5, 10, 20% Zcu).	70
Figura 21	Relación del consumo de agua en el cultivo de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).	71
Figura 22	Relación del contenido de amonio en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).	72
Figura 23	Relación del contenido de nitratos en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).	74
Figura 24	Relación del contenido de fósforo en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).	75
Figura 25	Relación del pH en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).	76

RESUMEN

La clinoptilolita (Zcp) es el tipo de zeolita mayormente utilizada en la investigación agrícola para reducir las pérdidas de nitrógeno en el suelo ocurridas por lavado y desnitrificación, debido a que presenta una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), una preferencia especial por el catión NH_4^+ y una capacidad para inhibir el proceso de nitrificación bacterial. Una de las limitaciones más comunes en las investigaciones agrícolas que experimentan con zeolitas, es que no se conocen sus características o bien, el conocimiento sobre ellas es muy pobre, lo que ha contribuido a dificultar la interpretación y reproducción de los resultados experimentales. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos a nivel de laboratorio y de campo. En el primer caso, se estudiaron cristalográficamente mediante difracción de rayos X (DRX) materiales zeolíticos procedentes de diferentes yacimientos, se determinaron las características morfológicas de cada una de ellas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), su composición química semicuantitativa determinada por energía dispersiva de rayos X (EDS) y otras características químicas y físicas. Se determinaron los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) obtenidos mediante las técnicas de saturación con acetato de amonio (AA), acetato de sodio (AS) y acetato de amonio modificado (AAM).

En el segundo caso, se muestran los resultados obtenidos en experimentos de campo en los que se evaluó el efecto de aplicar material zeolítico (4.5, 3.4 y 1.7 t ha^{-1}), sobre el comportamiento de maíz establecido en suelos de textura arenosa y franco arcillosa, con valores de capacidad de intercambio catiónico muy bajos y

bajos, respectivamente. Bajo condiciones de invernadero se analizó el efecto de aplicar al suelo material zeolítico (0, 5, 10, 20 y 30% peso base seca), sobre el incremento en biomasa aérea y radicular, contenido de nitrógeno en biomasa aérea y evapotranspiración en el cultivo de avena. En este sustrato se determinó el pH y la retención de amonio y nitratos.

El estudio mediante DRX de ambos materiales zeolíticos mostró la presencia de clinoptilolita (Zcp) en grados del 90% y del 45%. Los valores de CIC obtenidos mediante técnicas distintas (AA, AS, AAM) fueron significativamente diferentes, encontrándose los valores más bajos con las técnicas de AA y AS. Contrariamente a lo esperado, la muestra con mayor contenido en clinoptilolita presentó los valores más bajos de CIC para las tres técnicas, mientras que la de menor contenido mostró los valores más altos. Los resultados de CIC sugieren que la utilización de una u otra técnica podría subestimar o sobreestimar las interacciones de intercambio iónico cuando el material zeolítico es utilizado como intercambiador catiónico. La técnica de AAM resulta ser la apropiada para determinar el valor de CIC en materiales zeolíticos. Los datos de DRX y CIC indican que un elevado contenido mineralógico de clinoptilolita no siempre está asociado con una alta CIC. La información generada como resultado de la investigación muestra la importancia de la correcta caracterización de los materiales zeolíticos. Un hallazgo sobresaliente del trabajo fue que un alto contenido de clinoptilolita en materiales zeolíticos no está siempre correlacionado con una alta capacidad de intercambio catiónico.

El estudio morfológico por MEB del material zeolítico utilizado en Oaxaca (Zcu), no muestra la morfología típica de la especie clinoptilolita ni de la mordenita. El

estudio morfológico del material zeolítico utilizado en el experimento de Puebla (Zme) correspondió a la morfología típica de la especie clinoptilolita.

En cuanto al efecto de las aplicaciones de material zeolítico en campo sobre los parámetros de crecimiento evaluados en el maíz, altura, área foliar y rendimiento en grano, no se encontraron diferencias significativas ($P < 0.05$) respecto al testigo (sin aplicación), en los experimentos conducidos en las dos localidades (Oaxaca y Puebla). En el caso del experimento montado en suelos de textura franco arcillosa, la no respuesta pudo estar relacionada con la elevada dosis de fertilización nitrogenada utilizada, los residuos de fertilizante acumulados en ciclos anteriores y la cantidad relativamente baja de material zeolítico aplicado. En el experimento establecido en textura arenosa, la falta de diferencia entre tratamientos pudo estar asociada a la baja CIC de la zeolita utilizada, a la presencia de suficiente nitrógeno en el suelo procedente de la aplicación de fertilizante del experimento y de residuos acumulados en ciclos anteriores.

Los resultados del experimento bajo condiciones de invernadero muestran que la adición de material zeolítico al suelo incrementa el pH como resultado de la liberación de cationes como el calcio y sodio adsorbidos originalmente en dicho material. Este último elemento pudo ocasionar un efecto de toxicidad en la planta. Se observó una tendencia negativa en la producción de biomasa aérea y biomasa radicular a la aplicación de material zeolítico. El tratamiento con mayor aplicación de material zeolítico (30% de Zcu) fue significativamente menor en los valores de biomasa aérea y radicular con respecto al testigo (0% de Zcu). Al comparar ambos tratamientos, se encontró que el de 30% presentaba una menor cantidad de amonio y nitratos en soluciones de lavado, lo que indica que el material

zeolítico a esa concentración funciona como secuestrante del amonio, disminuyendo por ello la cantidad accesible para el proceso de nitrificación.

ABSTRACT

Clinoptilolite (Zcp) is a kind of zeolite mainly used in agricultural research to reduce nitrogen losses in soil caused by leaching and denitrification because it has a high cation exchange capacity (CEC), a special preference for NH_4^+ cation and the capacity to inhibit the bacterial nitrification process. One of the most common limitations in agricultural research with zeolites is that their characteristics remain unknown or that knowledge about them is very scarce, which has hindered the interpretation and reproduction of experimental results. This paper presents the results obtained from experiments in lab and field. In the first case, zeolitic materials from different banks were crystallographically studied through X rays diffraction (XRD), its morphological characteristics were studied in each one of them through electronic microscopy scanning (EMS), its semi quantical chemical composition through dispersive X ray energy (DSE) and other chemical and physical properties. Values for cationic exchange (CEC) were obtained by saturation techniques with ammonium acetate (AA), sodium acetate (SA) and modified ammonium acetate (MAA).

In the second case, results are shown from field plots, where we assessed the effect of applying zeolite material (4.5, 3.4, 1.7 t ha⁻¹), on the performance of corn established on loam and sandy soils, with very low and low cation exchange capacity, respectively.

Under greenhouse conditions, the effects of applying zeolitic material (0, 5, 10, 20 and 30%) were analyzed regarding increases of aerial and root biomass, content of N in aerial biomass and evaporation-transpiration in oats. We determined pH and ammonium and nitrate retention in this substrate.

The XRD study of both zeolitic materials showed presence of clinoptilolite (Zcp) in 90% and 45% content. The CEC values obtained through different assays (AA,MAA, SA) were significantly different, where the lowest values were found through the AA and SA techniques.

Contrary to our expectations, the sample of highest content of clinoptilolite showed the lowest values for CEC with the 3 techniques, while the one with the lowest content, showed the highest values. The CEC results suggest that the use of the different techniques could over- or underestimate the interactions of ionic exchange when the zeolitic material is used as a cation exchange agent.

The MAA technique seems to be the most appropriate to determine the value of CEC in zeolitic materials. The data arising from XDR and CEC indicate that a high mineralogy content of clinoptilolite isn't always associated with a high CEC. The information generated as a result of this piece of research underlines the importance of the correct characterization of zeolitic materials. A remarkable finding of this study was that a high content of clinoptilolite in zeolitic materials is not always associated with a high cationic exchange capacity. The morphological study by EMS of the zeolitic material used in Oaxaca (Zcu) does not show the typical morphology of the clinoptilolite or mordenite species. The morphological study of zeolitic material used in the Puebla experiment (Zme) matched the morphology of a typical clinoptilolite species.

In relation to the effect of the application of zeolitic material at field level, on measurement of corn development, like height, foliar area and grain yield, no significant difference was found ($P < 0.05$) in comparison with the untreated plot in trials carried out in two regions (Oaxaca and Puebla). In the case of the trial carried out on soils of loam-clay texture, the lack of response to the treatment

could have been induced by the high nitrogen rate used, the high residue of nitrogen fertilization accumulated during several previous cycles and/or the relatively low amount of zeolitic material applied. In the trial established on sandy soil, the lack of difference between treatments could have been associated with the low CEC of the zeolite used, to the presence of enough nitrogen in the soil arising from the fertilizer application in the soil and residues of previous cycle accumulation. The result of the experiment under greenhouse conditions show that the addition of zeolite material to the soil, raises pH as a result of cation liberation such as calcium and sodium adsorbed originally in this material. This last element could have caused phytotoxicity on plants. It was noticed a negative tendency in the aerial and root biomass production of the plant with zeolitic material application. The treatment with the highest rate of zeolite (30% of Zcu) was significantly lower in aerial and root biomass values if compared with the non treatment plot (0% Zcu). While comparing the two treatments, we could find that the one with 30% showed a smaller quantity of ammonium and nitrates in leaching solutions, which indicates that the zeolitic material at this concentration works as a sequestration agent of ammonium, thus reducing the amount available for the nitrification process.

I. ANTECEDENTES

En 1756 el mineralogista sueco Freiherr Axel Fredrick Cronstedt recolecta una muestra de un mineral al que llamó "zeolita", que significa "piedra que hierve", del griego, *zeo*: hervir, y *lithos*: piedra (Gottardi, 1978). La mayoría de las zeolitas presentes en las rocas sedimentarias se formaron a partir de cenizas volcánicas u otros materiales piroclásticos por reacción amorfa de vidrios aluminosilicatados con intrusión de poros hidratados. Otras, se originaron por la alteración de feldespatos, feldespatoides, sílice biogénico o arcillas minerales pobremente cristalinas. Los factores que controlan si una zeolita o un mineral arcilloso se forma a partir de un material inicial son poco conocidos, sin embargo la temperatura, presión, tiempo de reacción y la clase de elementos disueltos tales como el H^+ , sílice, aluminio y cationes alcalino y alcalinotérreos, parecen ser de especial importancia (Hay, 1978).

Fue hasta la mitad del siglo pasado cuando la comunidad científica reconoció la utilidad de las zeolitas debido a las propiedades físicas, químicas y el significado geológico de este mineral. A partir de 1950 varios artículos relacionados con las zeolitas han aparecido en la literatura técnica en los que se reportan datos sobre su aparición en rocas sedimentarias de origen volcánico, sus valiosas propiedades físicas y químicas y su potencial presente y futuro en aplicaciones tecnológicas en diversas áreas industriales y agrícolas. En la actualidad, se ha despertado un gran interés comercial y se realizan esfuerzos para utilizar las zeolitas naturales en muchas de las mismas aplicaciones en que se usan sus contrapartes sintéticas, así como en investigar nuevas aplicaciones en las que se aproveche el bajo costo de

extracción en minas localizadas cerca de la superficie terrestre (Mumpton, 1983; Ming y Allen, 2001).

Las zeolitas han sido utilizadas en áreas orientadas a abatir la contaminación; la mayoría de sus aplicaciones están basadas en su habilidad para intercambiar cationes en forma selectiva a partir de soluciones acuosas. Se han utilizado zeolitas naturales para extraer selectivamente metales contaminantes como el Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} y Cr^{51} con la ventaja de ser menos caros y más resistentes a la degradación nuclear que las resinas orgánicas de intercambio iónico (Moirou *et al.*, 2001). Se les ha utilizado en la remoción de SO_2 y CO_2 generado en plantas que utilizan como combustible el carbón o algún derivado del petróleo; por su baja densidad aparente y su capacidad para flotar, se les ha empleado en la limpieza de derrames de petróleo. También se les ha utilizado como catalizadores o soporte de catalizadores en procesos de refinación, petroquímica y química fina. Por sus propiedades de deshidratación durante el día y rehidratación durante la noche, se les emplea como material refrigerante en pequeños edificios. Se les ha utilizado como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales; debido a su alta selectividad por el ión amonio la zeolita clinoptilolita ha sido utilizada para extraer el nitrógeno amoniacal a partir de aguas negras y aquella procedente de usos pecuarios (Mumpton, 1976). En el área animal, las zeolitas han sido añadidas en la alimentación de aves y puercos, lo que ha contribuido a una mayor ganancia de peso en un periodo más corto, una menor incidencia de enfermedades y muertes de las especies tratadas. En acuicultura, han resultado ser

eficientes para capturar y remover el amonio que por sus efectos tóxicos resulta dañino y hasta mortal para la cría de peces (Mumpton, 1983).

En el área agronómica, las zeolitas han sido investigadas debido a su alta capacidad de intercambio iónico, a sus propiedades de hidratación y adsorción y al potencial que tienen como mejoradores del suelo y fertilizantes de lenta liberación (Mumpton, 1976; Nus y Brauen 1991; Huang y Petrovic, 1994; Ming y Allen 2001).

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Zeolitas

Las zeolitas son una familia de aluminosilicatos hidratados con estructura cristalina tridimensional formada por tetraedros de SiO_4^{4-} en los que el oxígeno de cada esquina está siendo compartido con tetraedros adyacentes.

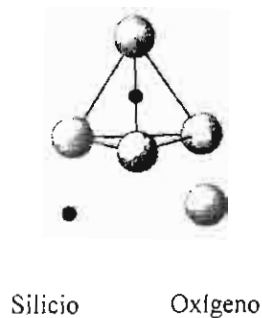


Figura 1. Estructura tetraédrica característica de la familia de las zeolitas

Algunos de los átomos con cuatro valencias de silicio son reemplazados por aluminio de tres valencias, dando lugar a una deficiencia de carga positiva local que confiere al mineral un valor de carga negativo que es balanceado por cationes alcalinos y alcalinotérreos localizados fuera de los tetraedros. Esto confiere a las zeolitas una capacidad de intercambio catiónico alta (Gottardi, 1978), estando su valor en función del grado de sustitución del aluminio por el silicio dentro de la estructura cristalina de la zeolita: a mayor sustitución, mayor deficiencia de cargas positivas. Un parámetro químico importante de las zeolitas es la relación $R = \text{Si}:(\text{Si}+\text{Al})$ que representa el porcentaje de tetraedros ocupados por Si. El valor de R varía de 0.5 a 0.87 y

permanece constante durante la mayor parte del intercambio catiónico. Los cationes estructurales no tienen la libertad de abandonar los cristales a menos que se les sustituya por su equivalente electroquímico o por otros cationes, ya que hay que neutralizar la carga aniónica de la red del aluminosilicato (Bosch y Schifer, 1988); sin embargo, la mayoría o todos los cationes no estructurales son intercambiados. La relación $(Al+Si):O$ es siempre 1:2 en la fórmula cristalina de la zeolita. No es conocida zeolita alguna que contenga más átomos de aluminio que de silicio, por lo que la relación $SiO_2:Al_2O_3$ es siempre igual o mayor que 2:1 (Mumpton, 1983). Las zeolitas minerales de acuerdo a su estructura y topología suelen designarse como Y y X. En las zeolitas Y, el número x de tetraedros con un aluminio en su centro es de alrededor de 76 a 48, en las zeolitas X varía de 96 a 77 (Bosch y Schifer, 1988).

Un mismo grupo de tetraedros o unidades secundarias de construcción (SUB), pueden ensamblarse en diferentes formas para producir varios tipos de estructura (Gottardi, 1978). Las principales unidades SUB (Figura 2) son:

- De cuatro anillos (S4R),
- De seis anillos, simples o dobles (S6R y D6R),
- Unidades fibrosas (4-1)
- Unidades mordenita (5-1)
- Unidades estilbita (4-4-1)

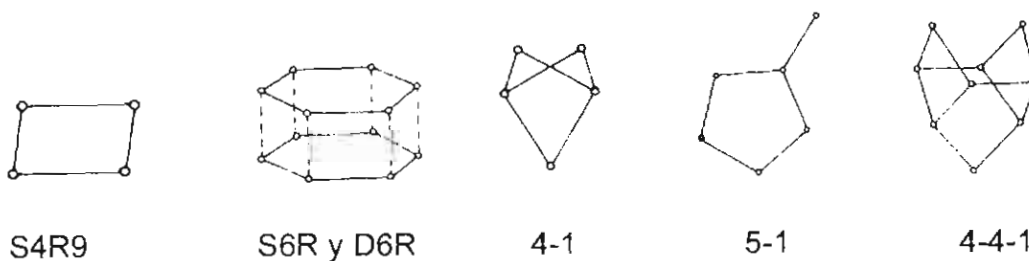


Figura 2. Unidades secundarias estructurales (SUB) de las zeolitas en las que se muestra únicamente la posición de los átomos de silicio

Con base en estas unidades SBU las zeolitas pueden ser clasificadas en grupos que presentan el mismo tipo de unidades (Cuadro 1).

Cuadro I. Características de algunas zeolitas agrupadas de acuerdo a sus unidades secundarias de construcción (SUB).

Grupo SBU	Tipo estructural	Especie	Contenido típico de la unidad celular	Espacio * Poroso %	Catión dominante	C.I.C.** cmol kg ⁻¹
4-4-1	Heulandita	Heulandita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂).24H ₂ O	35	Ca	2.91
	Heulandita	Clinoptilolita	Na ₈ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂)24H ₂ O	34	Na	2.16
	Esterelita	Estilbita	Na ₆ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂)24H ₂ O	38	Ca o Na	
	Leucita	Wairakita	Ca ₈ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O	18	Ca	n.d.
	Leucita	Analcina	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O	18	Na	4.54
	Laumontita	Laumontita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈)16H ₂ O	35	Ca	4.25
S4R	Filipsita	Filipsita	(K,Na) ₅ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O	30	Ca o Na o K	3.31
	Gismondina	Garronita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₈ O ₂₂).16H ₂ O	41	Ca	
	Gismondina	Gismondina	NaCa _{2.5} (Al ₁₈ Si ₁₀ O ₃₂)16H ₂ O	47	Ca	
S6R o D6R	Chabacita	Chabasita	Ca ₂ (Al ₄ Si ₈ O ₂₄)13H ₂ O	48	Ca o Na	3.84
	Heroinita	Erionita	(Ca,Mg,Na,K) _{4.5} (Al ₁ Si ₂₇ O ₇₂)27H ₂ O	36	Ca o Na o K	2.16
	Faujasita	Faujasita	Na ₁₂ Ca ₁₂ g ₁₁ (Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄)235H ₂ O	53	Na	3.39
4-1	Natrolitas	Natrolita	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O	21	Na	n.d.
	Edingtonita	Edingtonita	Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀)6H ₂ O	35	Ba	n.d.
	Thomsonita	Thomsonita	Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀)24H ₂ O	32	Ca	n.d.
5-1	Mordenitas	Modernita	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)24H ₂ O	26	Ca o Na	2.29
	Ferrierita	Ferrierita	Na _{1.5} Mg ₂ (Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂)18H ₂ O	24	Mg	2.33

*Determinado con relación al contenido de agua

** Calculado a partir de la fórmula de unidad celular

La presencia y distribución de las unidades SUB dan lugar a una forma cristalina única que puede ser visualizada como una red infinita de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ compartiendo átomos de oxígeno, que forman estructuras geométricas poliédricas

interconectadas que crean una gran cantidad de espacios vacíos o canales internos, cuyos diámetros varían desde 3 hasta 30 ángstroms (Breck 1974; Flanigen, 1983; Seff, 1996). Los canales pueden presentarse en una, dos o tres dimensiones que pueden o no estar interconectados, presentándose a lo largo de éstos, zonas más angostas llamadas "ventanas" o "anillos" que limitan el movimiento de iones o moléculas. Las áreas anchas de los canales son llamadas cavidades, que constituyen la fuente primaria de volumen intrazeolítico disponible para ser ocupado por iones o moléculas. En el conjunto de canales desarrollados, se introducen moléculas de agua, que no participan en la cohesión de la red y que al calentarse forman espuma. A esta propiedad se debe su nombre "piedra que hierve" (Breck 1974). Esta agua no tiene ningún papel en la estabilidad de la red cristalina y se puede eliminar sin que la red se destruya (Bosch y Schifer, 1988).

Los canales de las zeolitas pueden llegar a ser ocupados por cationes y/o moléculas que congestionan el libre movimiento interno o impiden cualquier intercambio, pudiendo entonces ser considerado el material como bloqueado. Este fenómeno no es particularmente difícil que se produzca en las zeolitas, que son consideradas sin utilidad cuando ello ocurre. Como resultado de este fenómeno, varias especies (átomos, moléculas, iones monoatómicos o poliatómicos) pueden ser encapsulados dentro de algunas o en todas las unidades de la estructura de la zeolita (Seff, 1996).

2.2. Caracterización de las zeolitas

Antes de que una zeolita pueda ser utilizada en una determinada aplicación, es necesario caracterizarla para saber si tiene las propiedades deseadas para esa

aplicación (Hooff y Roelofsen, 1991). Sin embargo, uno de los errores más comunes en investigación aplicada es que no se conocen las características de las zeolitas con las que trabajan, o bien, el conocimiento sobre ellas es muy pobre, lo que ha contribuido a dificultar la interpretación y reproducción de resultados experimentales (Sheppard, 1983; Seff, 1996; Ming y Allen, 2001). La mayoría de las investigaciones agrícolas solamente han reportado la especie de zeolita, el nombre del proveedor y el tamaño del material usado por lo que no han contribuido a establecer las bases racionales para el uso de las zeolitas en agricultura (Sheppard, 1983). Debido a que no todas las propiedades de las zeolitas son de la misma importancia para cada aplicación, es indispensable que los investigadores agrícolas caractericen en sus trabajos el tipo de material zeolítico presentando en forma sistemática los siguientes datos: 1) Nombre de la especie de zeolita; 2) Nombre y dirección del proveedor; 3) localización de la mina a nivel país, estado y localidad; 4) Tamaño de partículas o mallas; 5) intercambio catiónico y/o propiedades de adsorción; 6) descripción de cualquier modificación hecha al material; 7) composición mineralógica; 8) homogeneidad del material zeolítico; 9) tamaño del cristal de la zeolita (Sheppard 1983).

La identificación de una zeolita incluirá la determinación de los elementos que la constituyen, la distribución de los átomos en el espacio y la homogeneidad del mineral, para lo cual se recurre al análisis elemental, cristalográfico y por microscopía electrónica (Bosch y Schiffer, 1988).

2.2.1. Análisis por microscopía electrónica

Muchas rocas sedimentarias zeolíticas se encuentran bastante puras, siendo común que dos o más cristales de zeolitas bien formados y de tamaño micrométrico estén presentes en combinación con cenizas volcánicas, cristobalita, montmorillonita, feldspatos de potasio y otros minerales autogénicos. También se hallan presentes cantidades más pequeñas de material pirogénico, cuarzo, feldspatos, mica, etc., en granos de mayor tamaño (Mumpton, 1973).

El tamaño pequeño de las estructuras morfológicas de las zeolitas hace extremadamente difícil su observación mediante un microscopio de luz, por lo que su identificación mediante este procedimiento no se realiza. Sin embargo, la microscopía electrónica de barrido (MEB) permite un estudio detallado de las formas cristalinas y resulta una técnica ideal debido a la sencillez para preparar las muestras y a su amplia profundidad de campo. La forma, tamaño, homogeneidad, hábito y relación espacial de los constituyentes minerales puede ser observada sin destruir los agregados. Los datos proporcionados mediante MEB facilitan el entendimiento del mecanismo de crecimiento por el cual ocurre la transformación de cenizas volcánicas a cristales de zeolita euhedral (Mumpton, 1973; Hay, 1978). Las determinaciones realizadas exclusivamente mediante la MEB son de limitado valor debido a que solo una pequeña cantidad de minerales puede ser distinguida mediante la morfología del cristal o el hábito de los fragmentos o agregados. Al utilizar la MEB debe de considerarse que bajo condiciones de alto vacío y bajo el barrido de electrones, la estructura de la zeolita es frecuentemente alterada (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

2.2.2. Análisis cristalográfico

Las estructuras cristalinas se caracterizan por un arreglo tridimensional periódico y sistemático de átomos (o iones). Debido a que los cristales están compuestos de átomos espaciados regularmente, cada cristal contiene planos de átomos separados por distancias constantes. La distancia entre planos es característica de cada especie de cristal (Bosch y Schiffer, 1988).

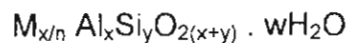
El análisis por difracción de rayos X (XRD) utiliza el fenómeno de difracción que implica la dispersión de rayos X por átomos del cristal y el refuerzo de éstos en direcciones definidas, alejándose del cristal. Los rayos difractados están cuantitativamente relacionados con la distancia interatómica en tres dimensiones y tienen suficiente intensidad para ser detectados en un arreglo de difracción única que sirve para identificar ese mineral (Black *et al.*, 1965; Sands, 1993). El método se basa en el hecho de que cada material cristalino tiene su propio patrón característico de difracción de rayos X. El análisis XRD es el mejor método para conocer la estructura de una zeolita y es el principal método de investigación para conocer contenidos de hasta 5-15% de zeolita en rocas que presentan diferentes minerales. El análisis XRD es el único que permite evaluar cualitativamente los diferentes contenidos y tipos de zeolitas presentes en las rocas. Los patrones de difracción de rayos X para todas las zeolitas naturales han sido medidos e interpretados con un alto grado de precisión (Hoof and Roelofsen, 1991; Tsitsishvili *et al.*, 1992). Además de la estructura del cristal, la intensidad de los picos de difracción puede ser usada para determinar la cristalinidad de la muestra, mientras que el ancho, da información

sobre el tamaño promedio del cristal (Hooff y Roelofsen, 1991; Sands, 1993; Borchardt, 1995).

2.2.3. Análisis elemental

La composición química total de un mineral no es una alternativa de identificación exacta, ya que diferentes materiales pueden tener en común la presencia de elementos iguales o muy similares, sin embargo, es una etapa importante en la caracterización de las zeolitas. Propiedades importantes de las zeolitas están estrechamente relacionadas con su composición química.

La constitución de la zeolita puede ser determinada mediante un análisis elemental en el que los resultados siempre mostrarán que existe la presencia de aluminio (Al), silicio (Si), hidrógeno (H) y oxígeno (O). La fórmula puede ser representada de la siguiente manera:



donde

- "M" es catión alcalino o alcalinotérreo
- "n" es valencia del catión
- "x" es número de átomos de aluminio
- "y" es número de átomos de silicio
- 2(x+y) es número de átomos de oxígeno
- "w" es número variable de moléculas de agua.

El número de moléculas de agua proporciona una idea sobre el volumen ocupado por canales en relación al volumen total.

El aluminio puede ser sustituido por Fe^{3+} pero sólo en una cantidad limitada, por Be en raras ocasiones y por Ga en compuestos sintéticos. El Si puede ser sustituido por P en algunos casos poco comunes y por Ge en compuestos sintéticos. Los cationes más abundantes en las zeolitas naturales son el Ca, Ba, Mg, Sr, Na, y K (Mumpton, 1976)

2.3. Caracterización y propiedades de la zeolita clinoptilolita

De entre las diferentes zeolitas existentes en la naturaleza, cerca de quince han sido identificadas en rocas sedimentarias, sobresaliendo la cabacita, erionita, heulandita, laumontita, clinoptilolita, mordenita y filipsita como aquellas que han mostrado un gran potencial agrícola. De entre ellas, la clinoptilolita (Zcp) es la más abundante y se presenta comúnmente en suelos que van de ligeramente ácidos a fuertemente alcalinos (Ming, 1986). En el Cuadro 2 se presentan datos que describen algunas características de la Zcp.

Cuadro 2. Datos característicos de la zeolita clinoptilolita.

Propiedad	Valores
Fórmula típica oxidada	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Contenido típico de la unidad celular	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6 \cdot (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Variación	Ca, K, Mg también presente; Na,K»Ca Si/Al 4.25 a 5.25
Simetría	Monoclínica
Constantes de la unidad celular	a = 7.41 Å
	b = 17.89 Å
	c = 15.85 Å
	$\beta = 91^\circ 29'$
Densidad real	2.16 g cm ⁻³
Espacio poroso	0.34 cm ³ cm ⁻³
Efecto de deshidratación	Muy estable en aire a 700°C
Molécula de mayor tamaño adsorbida	O ₂

Fuente: Breck, 1974.

2.3.1. Morfología

La clinoptilolita en rocas sedimentarias se presenta generalmente como placas y lajas de algunos micrones de longitud y 1-2 micrones de espesor. La mayoría de los cristales presentan características de simetría monoclínica (Figura 3), muchos de los cuales tiene forma de "ataud" (Merkle y Salughter, 1968). El hábito monoclínico de la Zcp es fácilmente reconocible mediante MEB; sin embargo, existen muestras que no presentan la morfología típica del material debido a que pudieron haber sufrido una parcial disolución o a que pudieran estar cubiertas con algún otro material. En estos casos, el análisis mediante XRD resulta ser el método determinante para confirmar la presencia de una especie zeolítica (Mumpton, 1983; Hooff y Roelofsen, 1991).

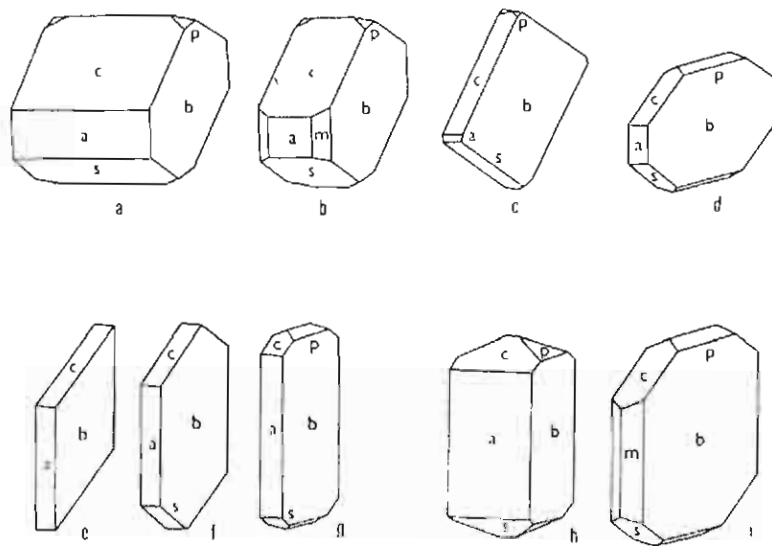


Figura 3. Formas características de la zeolita heulandita (a-c) y de la clinoptilolita (d-l).

La imagen de la Figura 4, obtenida mediante microscopía electrónica de barrido muestra la típica forma de "ataud", en la que se aprecian fibras de mordenita. El análisis mediante difracción por rayos X confirmó que la muestra es clinoptilolita casi pura (Mumpton y Ormsby, 1976).

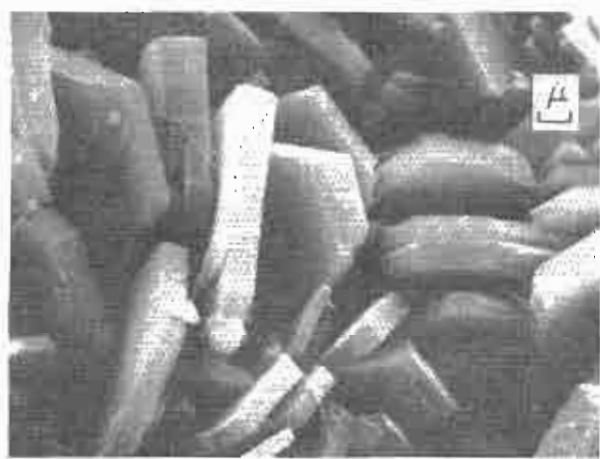


Figura 4. Micrografía obtenida mediante MEB de una clinoptilolita procedente de Hector, California. Se aprecia la simetría monoclinica de la morfología de "ataud" y la presencia de mordenita filiforme cruzando las placas de clinoptilolita (Tomada de Mumpton y Ormsby, 1976).

2.3.2. Cristalografía

Los patrones de difracción estándar son utilizados para conocer la presencia y pureza de una zeolita en cualquier muestra sometida a un análisis XRD. Los ángulos 2θ en los cuales la clinoptilolita difracta los rayos X procedentes de los planos sucesivos y su intensidad de reflexión son presentados en el Cuadro 3, que son los aceptados por Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) en su tarjeta de identificación 25-1349.

Cuadro 3. Ángulos 2θ e intensidades de difracción para la zeolita clinoptilolita (JCPDS 1997, tarjeta 25-1349).

2θ	Intensidad	h	k	l
9.838	85	0	2	0
11.186	40	2	0	0
13.096	15	-2	0	1
14.939	5	-2	2	0
16.953	15	-3	1	1
17.320	30	1	1	1
19.069	30	-1	3	3
20.435	10	-4	0	1
22.388	100	4	0	0
22.742	70	-4	2	1
23.193	10	2	2	1
25.091	20	-3	1	2
26.069	45	-2	2	2
26.344	25	-4	0	2
28.195	40	-4	2	2
28.591	25	-4	4	1
29.047	20	-1	3	2
30.026	65	1	5	1
32.033	40	-6	2	1
32.768	25	-6	0	2

2.3.3. Composición elemental

La clinoptilolita es una zeolita natural que presenta forma isoestructural como la heulandita, de ahí que se clasifique dentro del grupo de las heulanditas. La composición ideal de la clinoptilolita es $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}24\text{H}_2\text{O}$, presenta una pequeña cantidad de aluminio en su estructura esto es, su radio $\text{Si}:(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ oscila entre 4.3 y 5.3. La unidad de celda generalmente está caracterizada por 72 átomos de oxígeno y 24 moléculas de agua con Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} como los cationes más comunes balanceando la carga, sobresaliendo la presencia de potasio en el valor más alto del radio Si/Al . Su elevado radio Si/Al le confiere mayor termoestabilidad y resistencia a la acidez (Hawkins, 1983) .

2.3.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Como resultado de su composición, la estructura de una zeolita puede estar cargada o ser neutral. La mayoría de las zeolitas tienen carga negativa debido a la sustitución de silicio por aluminio en la estructura; sin embargo, recientemente han sido sintetizadas estructuras zeolíticas con carga positiva. Iones adicionales que no forman parte de la estructura de la zeolita son requeridos para balancear la carga. Estos deben ocupar parte del espacio interno de las zeolitas y pueden ocupar e incluso bloquear ventanas. Los cationes que balancean la carga de la estructura y pueden ocasionar bloqueo, son generalmente elementos metálicos de una o dos valencias positivas, tales como el Na^+ que está presente desde el momento en que se sintetizó la zeolita, y el Ca^{++} que puede ser fácilmente introducido para reemplazar al sodio en la mayoría de las zeolitas. También, cationes más grandes como el La^{3+} o

poliatómicos como el NH_4^+ pueden ocupar espacios en los canales internos (Seff, 1996). El efecto por bloqueo de cationes en las zeolitas puede ser minimizado por tratamiento ácido, lo que reduce la capacidad de intercambio catiónico debido al lavado de Al^{3+} estructural y a la sustitución por hidrógeno de algunos cationes remanentes (Barrer y Makki, 1964).

La presencia de cationes alcalinos y alcalinotérreos débilmente unidos en la estructura de la zeolita, llamados cationes intercambiables, resulta en una importante propiedad de las zeolitas llamada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Debido a que el radio Si:Al de la Zcp oscila entre 4.3 y 5.3, se origina una gran cantidad de cargas negativas que confieren a la clinoptilolita una alta capacidad de intercambio catiónico (Hawkins, 1983). En estado de alta pureza, los valores pueden oscilar entre 160 y 300 $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ (Ames, 1960; Vaughan, 1978; Ferguson *et al.*, 1986), que solo llegan a ser encontrados en especies como la mordenita (Barrer, 1976).

Las propiedades de intercambio iónico han sido investigadas más intensamente en la clinoptilolita que en cualquier otra zeolita. Su uso potencial como intercambiador iónico resulta de su capacidad para intercambiar libremente cationes dentro de su estructura con cationes en solución. Como resultado de su relación Al:Si, su arreglo estructural tridimensional y su estructura de canales y cavidades, cada zeolita tiene una selectividad única para varios cationes. En el caso de la zeolita clinoptilolita, se reporta la secuencia de selectividad catiónica como: $\text{Cs} > \text{NH}_4 \gg \text{Na}$, y más recientemente Chelishchev *et al.*, (1973) dieron las selectividades $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Sn} > \text{Li}$ y $\text{Pb} > \text{Ag} > \text{Cd} \sim \text{Zn} \sim \text{Cu} > \text{Na}$. También, Ames (1960) reportó la secuencia selectiva como $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$,

por lo que la clinoptilolita muestra una preferencia por cationes grandes como el NH_4^+ y K^+ . Este fenómeno ha sido aprovechado para desarrollar algunos usos en la agricultura (Huang y Petrovic, 1994). Sin embargo, en muchas condiciones agrícolas la presencia de otros iones complementarios como el Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y K^+ impide que la CIC de una zeolita sea utilizada completamente para remover un ión específico como el NH_4^+ . Por ello, la Zcp expresará su capacidad para retener amonio tan solo en una parte del valor total de su capacidad de intercambio catiónico (Semmens, 1983).

2.3.5. Espacio poroso

La clinoptilolita y la heulandita tienen el mismo arreglo topológico que consiste en láminas entrelazadas formadas por complejos de unidades con anillos de cuatro y cinco tetraedros y por unidades de ocho y diez tetraedros (Figura 5).

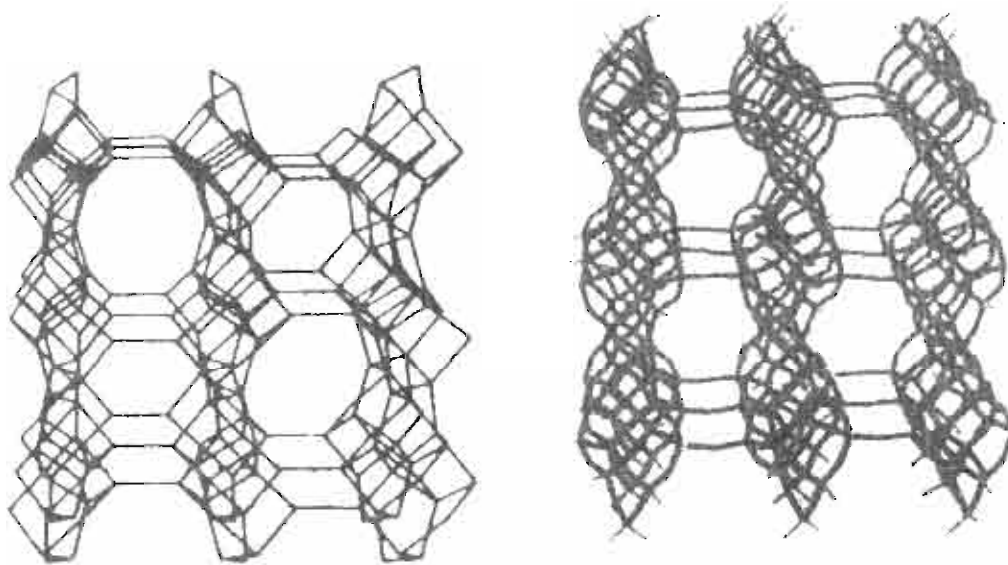


Figura 5. Esquema que presenta la estructura de la heulandita y la clinoptilolita.

La principal característica de la estructura es una densa red de cinco y ocho anillos entrelazados en un plano, entre los que existen canales abiertos de ocho y diez anillos con dimensiones aproximadas de 7.9 x 3.5 y 4.4 x 3 ángstroms, respectivamente (Vaughan, 1978).

La densidad real de las zeolitas oscila entre 2.1 y 2.2 g cm⁻³, pudiendo presentar un espacio poroso de hasta un 50% cuando el material está deshidratado. Tienen la característica particular de poseer poros uniformes en sus dimensiones moleculares, lo que limita la absorción con base en el tamaño molecular, por lo que sólo moléculas más pequeñas que el poro pueden entrar al cristal (Mumpton, 1983; Sheppard, 1983).

Al igual que con otras especies de zeolitas, en la Zcp los iones y moléculas pueden ocupar posiciones en las "ventanas" y ocasionarles un bloqueo. Debido a que menor cantidad de cationes divalentes que monovalentes son requeridos para neutralizar la carga en los canales de las zeolitas, menos espacio es requerido para acomodarlos, permaneciendo abiertas una mayor cantidad de cavidades y canales (Seff, 1996).

2.4. Aplicaciones agrícolas de la zeolita-clinoptilolita

El uso de zeolitas para mejorar la productividad agrícola está basada en sus propiedades físicas y químicas (como la elevada CIC, su selectividad catiónica, su densidad aparente) y su amplia distribución en depósitos sedimentarios derivados de materiales volcánicos. Una amplia variedad de aplicaciones han sido probadas para la utilización de zeolitas, incluyendo la de mejoradores de suelo, fertilizantes de lenta

liberación, portadores de plaguicidas y agentes de remediación en suelos contaminados (Ming y Allen, 2001).

Desde un punto de vista agrícola, es importante considerar las siguientes conclusiones en relación con la frecuencia y disponibilidad de las zeolitas naturales (Hawkins, 1983):

1. Son minerales-mercancía abundantes a nivel mundial
2. Debido a su distribución geográfica, tamaño, tipo de depósitos y su deseable propiedad como intercambiador catiónico (especialmente por el NH_4^+), la clinoptilolita es probablemente la más versátil de las zeolitas para la agricultura
3. El mayor costo que deberá absorber el consumidor es el de transportación

La Zcp cumple con alguna de las características deseables en los productos que se utilizan para evitar las pérdidas de N y agua en la rizósfera: tener una elevada actividad eléctrica que les de comportamiento hidrofílico (Shaw, 1977) y tener una amplia superficie específica que está íntimamente relacionada con el tamaño de partícula, con el porcentaje de adsorción y con el intercambio catiónico (Tan, 1993).

La utilidad agrícola de las zeolitas depende básicamente de una o más de las siguientes propiedades físicas o químicas: intercambio catiónico, adsorción, tamaño molecular de los espacios porosos y propiedades inherentes a los agregados o partículas rocosas como tamaño, forma y dureza (Tsitsihvili *et al.*, 1992).

Cuando la zeolita es agregada al suelo en un tamaño de partícula adecuado, se mejoran sus propiedades físicas (aireación, infiltración de agua, capacidad de retención y cantidad de agua disponible).

En trabajos con muestras de suelo enriquecidas con 1.2 a 3% de filipsita y clinoptilolita natural se determinó un incremento en la capacidad de retención de humedad entre 18 y 19% así como una mayor capacidad de intercambio catiónico (30 a 40%). No se encontró una diferencia entre las densidades aparentes de las muestras en comparación con el testigo.

Los valores de CIC que la Zcp puede mostrar, llegan a duplicar los 80-120 $\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$ presentados por el grupo de las esmectitas, al que pertenece montmorillonita (Brady y Weil, 1999). Además de esta ventaja química sobre las arcillas, cuando la clinoptilolita presenta el tamaño de un grano de arena, muestra un buen drenaje y llega a tener una mayor capacidad de retención de agua que la misma arena (Knowlton y White, 1981). Estas características le confieren a la Zcp algunas ventajas químicas de las arcillas y algunas propiedades deseables de las arenas (Ferguson *et al.* 1986).

2.4.1. Retención de nutrientes por la zeolita-clinoptilolita

La adición de zeolita a un suelo aumentará su CIC, lo que resultará en un incremento en su capacidad de retención de nutrientes y generalmente, en un aumento de su pH (Ming y Allen, 2001).

Mazur *et al.* (1984), reportaron que la adición de 35 t ha⁻¹ de clinoptilolita a un suelo arenoso aumentó el valor de CIC de 6.1 cmol_ckg⁻¹ a 11.2 cmol_ckg⁻¹, elevándose el pH de 5.2 a 7. Suwardi *et al.* (1994) aplicaron 50 t ha⁻¹ de zeolita (82% peso de clinoptilolita) a un suelo podzólico y a otro arenoso, logrando incrementar su CIC de 10.6 cmol_ckg⁻¹ a 14.6 cmol_ckg⁻¹ y de 6.45 cmol_ckg⁻¹ a 11.2 cmol_ckg⁻¹, respectivamente. Sin embargo, al aplicar la misma cantidad a un suelo originado a partir de cenizas volcánicas, la CIC varió tan sólo 0.6 cmol_ckg⁻¹ al pasar de 40.4 cmol_ckg⁻¹ a 41 cmol_ckg⁻¹. El ligero incremento parece deberse a la alta CIC existente en el suelo volcánico estudiado.

Huang y Petrovic, (1994) encontraron que al adicionar clinoptilolita en una relación del 10% del peso del suelo arenoso que trabajaron, la CIC se incrementó de 0.8 cmol_ckg⁻¹ a 15.59 cmol_ckg⁻¹, siendo que el pH varió de 5.4 a 6.6.

En suelos inundados donde se cultiva arroz, los valores de CIC varían entre 10 y 30 cmol_ckg⁻¹, habiéndose estimado que la adición de 0.1 kg kg⁻¹ de Zcp en estos suelos, casi equivaldría a 30 cmol_ckg⁻¹ del valor de CIC (Shoji *et al.*, 1976). Una alta capacidad de intercambio catiónico y una adecuada retención de humedad son características deseadas de la zona radicular, y están asociadas con una alta recuperación del nitrógeno aplicado en las etapas tempranas del crecimiento (Shoji *et al.*, 1976; Carlino *et al.*, 1998).

En estudios de campo no se ha encontrado respuesta a la aplicación de cantidades cercanas a 50 ton ha⁻¹ en suelos de textura fina que generalmente contienen arcillas minerales con alta CIC (Barbarick *et al.*, 1990).

Debido a la selectividad de la clinoptilolita por el K^+ y el NH_4^+ es difícil removerlos de los sitios de intercambio, por lo que una vez adsorbidos en la zeolita, ésta los libera lentamente en el tiempo, actuando como una fuente de lenta liberación o liberación controlada (Ming y Allen, 2001). Sin embargo, cantidades apreciables de Ca^{2+} y Mg^{2+} tienen efectos negativos sobre la capacidad de intercambio del NH_4^+ de esta zeolita (Semmens, 1983).

Dada su buena CIC diversas zeolitas naturales tienen un enorme potencial para reducir las pérdidas de nitrógeno en forma amoniacal procedente de los fertilizantes. Perrin *et al.* (1998) estudiaron la tasa de crecimiento y el balance de nitrógeno total o eficiencia en la utilización de nitrógeno en maíz cultivado en un suelo arenoso (Aridosol), al que en los suelos fertilizados le fue agregada clinoptilolita cargada con NH_4^+ (112, 224, 336 kg N ha⁻¹). La eficiencia en la utilización de N varió de 95.2% a 72.0% en el suelo con Zcp, mientras que ésta fue de 29.7% a 76.3% en los suelos sin zeolita y fertilizados con $(NH_4)_2SO_4$ en la dosis antes mencionadas. Los mismos autores (Perrin *et al.*, 1998) encontraron que el tamaño de partícula de la Zcp utilizada tiene un impacto significativo sobre la cantidad de nitrógeno lavado, siendo que el mayor tamaño (2-4 mm) tuvo menor lavado del nitrógeno total (24.9-32.5% lavado), que el medio (0.25-2 mm) y el pequeño (<0.25 mm) que presentaron tasa de lavado de 53.4% a 68.4% y 44.4% a 72.1% del total de N, respectivamente. Estas tasas reflejan la baja tasa de intercambio que ocurre en partículas de tamaño grande debido a que es requerido mayor tiempo para que ocurra la difusión intrapartícula. En experimentos con Zcp cargada con 128 cmol_ckg⁻¹ de N se determinó que su adición al suelo (6.4 y 8.6 g kg⁻¹) redujo la cantidad lavada de N- NO_3^- y N- NH_4^+ en

suelos de textura areno francosa. Sin embargo, en suelos franco arenosos, sólo se redujo significativamente la cantidad de nitrógeno amoniacal (Lewis *et al.*, 1983). En ambos casos, la adición máxima de Zcp correspondió solamente a un 0.9% del peso del suelo. Ando *et al.*, (1996) encontraron que la concentración de $N\text{-}^{15}\text{NH}_4^+$ en la solución del suelo disminuyó con la adición de Zcp, lo que puede ser comparable a la relación entre la recuperación de $N\text{-}\text{NH}_4^+$ en la solución del suelo y la CIC del mismo. MacKown y Tucker (1985) reportaron un decremento del 11% en las tasa de nitrificación en un suelo areno francoso y del 4% en uno franco arcilloso al agregar 30 t ha^{-1} de clinoptilolita cargada con NH_4^+ .

Notario *et al.* (1994), encontraron que el contenido de fósforo disponible en el suelo, fue significativamente mayor en las unidades que recibieron fertilizante con zeolita; sin embargo, no hubo diferencia en cuanto al potasio encontrado.

Investigaciones realizadas para evaluar factores que afectan la tasa de liberación de fósforo, amoniacal y potasio en sistemas de clinoptilolita-roca fosfórica, indican que ambos materiales pueden ser usados para obtener una liberación controlada del amoniacal, fósforo y potasio en el suelo (Allen *et al.*, 1996).

Se han demostrado efectos adversos al aplicar Zcp cuando el catión dominante de ésta es el sodio y se encuentra en concentraciones elevadas ($89\text{ a }126\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), ya que al ceder este catión a la solución del suelo ocasiona problemas osmóticos y de fitotoxicidad (Nishita y Haug, 1972; Pirela *et al.*, 1983; Ferguson *et al.*, 1986).

La utilización de Zcp para reducir la presencia de metales contaminantes en el suelo, ha sido abordada por varios investigadores. Moirou *et al.* (2001) reportaron una disminución considerable del Pb, Cd y Zn debido a la aplicación de Zcp (5, 10,15 y

20% base volumen) en suelos arcillosos contaminados con estos elementos; sin embargo, los niveles no pudieron descender más durante el proceso de intercambio, debido a la interferencia del Na^+ contenido en la Zcp.

2.4.2. Efecto de la zeolita-clinoptilolita sobre el crecimiento vegetal

Ferguson *et al.* (1986) observaron que en aplicaciones de Zcp (0, 5, 10% base volumen) a suelos arenosos, la retención de NH_4^+ por la Zcp, controló la tasa de disponibilidad del N y ocasionó un incremento en la calidad de pasto (*Agrostis palustris* Huds) aún en concentraciones de fertilización nitrogenada alta ($34 \text{ kg ha}^{-1} \text{ mes}^{-1}$), mejorando el porcentaje del N recuperado en tejido a los dos meses de realizada la aplicación. En ese mismo trabajo, encontraron que a mayor cantidad de Zcp aplicada, mayor era la cantidad de N y P recuperado en tejido; sin embargo, la cantidad porcentual de nitrógeno recuperado disminuyó al aumentar los volúmenes aplicados de fertilizante nitrogenado.

En trabajos con dos tipos de suelo (*Luvisol* y *Regosol*) se evaluó el efecto resultante al adicionar zeolita. Los rendimientos después de la adición (15 t ha^{-1}) en los *Regosoles* aumentaron en 54.3% para maíz, 46.2% para trigo de invierno y 23.1% para cebada de primavera, encontrándose un incremento de entre 113 y 151% en la capacidad de bases intercambiables y entre 78 y 80% en la capacidad de intercambio catiónico, mientras que en el *Luvisol* no se registró cambio. Para el caso de los *Luvisoles*, el incremento en maíz fue de 9.6%, 30.5% para trigo de invierno y 30.5% para cebada de primavera (Chimic y Torma, 1992).

La aplicación de zeolita (6.4 y 8.6 g kg⁻¹) a un suelo de textura franco arenosa no ocasionó respuesta significativa en parámetros como área foliar, peso seco, peso fresco de raíz y nitrógeno absorbido por la planta (Lewis *et al.*, 1983); mientras que las mismas cantidades ocasionaron valores significativamente mayores cuando el cultivo de rábano se desarrolló en suelos de textura areno francosa (Lewis *et al.*, 1983). Cantidades iguales fueron aplicadas de Zcp cargada con 128 cmol+kg⁻¹ de N a suelos de las texturas mencionadas, encontrándose en ambos casos diferencia significativa sobre el parámetro de área foliar. Sin embargo, solo en el caso de la textura franco arenosa se encontró diferencia significativa para peso seco de la planta, peso fresco de raíz y N en tejido (Lewis *et al.*, 1983).

Ando *et al.*, (1996) comprobaron que la adición de zeolita a suelo (0.1 kg kg⁻¹) inundado cultivado con arroz no incrementó el porcentaje recuperado de nitrógeno en tejido ni en peso seco, lo que sugiere que el crecimiento de la planta no fue influenciado apreciablemente con la adición de zeolita.

En tratamientos en los que se adicionó 0, 5 y 10% (base volumen) de Zcp a un suelo arenoso, se midió el porcentaje de carbono como un indicador de la masa radicular en pasto (*Agrostis palustris* Huds), determinándose un incremento significativo de este elemento y por ello una mayor masa radicular en los tratamientos adicionados con Zcp (Ferguson *et al.*, 1986).

Nishita y Haug (1972) encontraron que la adición de clinoptilolita a suelos contaminados, redujeron el contenido de ⁹⁰Sr en plantas de frijol de un 48 a 70, de 54 a 77 y de 44 a 77% en hojas, tallos, y frutos respectivamente, al ser comparados con plantas cultivadas en el suelo control.

Campbell y Davies (1997) evaluaron en experimentos de invernadero la efectividad de adicionar clinoptilolita (10% base porcentual) en suelos cultivados con pasto inglés que contenían Cs^+ . El contenido de este elemento en tejido, fue de 5.08 mg kg^{-1} comparado con 1864 mg kg^{-1} en el pasto cultivado en el suelo sin clinoptilolita. Sin embargo, Adriano *et al.* (1997) encontraron que la adición de clinoptilolita (22.4 t ha^{-1}) a suelos contaminados con Cs^+ no produjo efecto alguno sobre el contenido de Cs^+ en plantas de calabaza.

Haidouti (1997) reportó que en aplicaciones de entre 1 y 5% de zeolita, se redujo la solubilidad del mercurio por arriba del 86% en ápices vegetativos y en 58.2% en raíces de alfalfa (*Medicago sativa*) y pasto inglés (*Lolium perenne*) utilizados como cultivos indicadores establecidos en suelos contaminados con mercurio.

III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Los objetivos planteados en la presente investigación fueron:

1. Caracterizar los materiales zeolíticos investigados, mediante su estudio cristalográfico, morfológico, de composición elemental semicuantitativa y propiedades químicas que afectan el intercambio iónico .
2. Comparar tres metodologías utilizadas en la determinación de la CIC de materiales zeolíticos (acetato de amonio modificado, acetato de amonio y acetato de sodio).
3. Evaluar el efecto de aplicar material zeolítico al suelo en condiciones de campo, sobre el crecimiento vegetativo y el rendimiento de maíz.
4. Evaluar el efecto de aplicar material zeolítico a un suelo en macetas, sobre la producción de biomasa, la absorción de nutrimentos (N) en plantas de avena, la evapotranspiración, el pH y la retención de N y P en sustrato

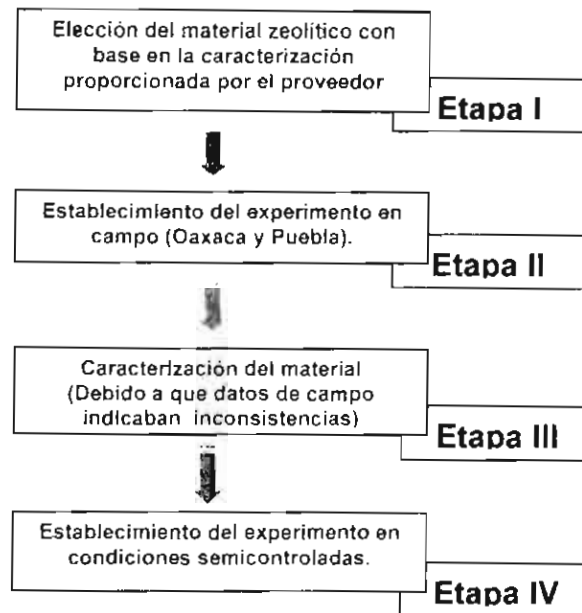
Las hipótesis que orientaron el desarrollo del trabajo de laboratorio y de campo-invernadero son:

1. El análisis cristalográfico por DRX permite determinar cualitativamente el contenido de la especie mineral zeolítica en materiales que supuestamente la contienen.
2. La CIC de un material zeolítico está directamente relacionado con su contenido de clinoptilolita.
3. Las metodologías utilizadas en la determinación de la CIC de materiales zeolíticos arrojan resultados similares.
4. Aplicaciones de material zeolítico al suelo incrementan el crecimiento (altura, área foliar, biomasa aérea) y rendimiento en grano.

5. Aplicaciones de material zeolítico al suelo (en maceta) favorecen la absorción de N por la planta, incrementando su biomasa aérea y contenido de nitrógeno.
6. Aplicaciones de material zeolítico al suelo (en maceta) favorecen la retención de nutrimentos (P y N), disminuyen la evapotranspiración e incrementan el pH del sustrato.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar la presente investigación, se realizaron las siguientes cuatro etapas:



En la Etapa I se identificaron proveedores de material zeolítico, de entre los cuales se contactaron a dos, uno con material procedente de Cuba y el otro procedente de Sinaloa, México. Información sobre los materiales fue proporcionada por ambos proveedores. El material cubano se recibió en primera instancia y fue el que se utilizó primeramente en la Etapa II, que consistió en establecer un experimento bajo condiciones de campo en el estado de Oaxaca. El material procedente de Sinaloa fue recibido posteriormente y utilizado en el experimento de Puebla. Con base en los resultados de campo, en la Etapa III se requirió realizar la caracterización de ambos materiales. Finalmente, en la Etapa IV se realizó un experimento en el que se aplicaron diferentes dosis del material cubano a un suelo cultivado con avena.

En este apartado se presenta la metodología de laboratorio y campo-invernadero utilizada en la investigación realizada con dos materiales zeolíticos. Uno de ellos procede de Cuba (zeolita cubana: Zcu) y el otro de México (zeolita mexicana: Zme). La primera, fue proporcionada por la empresa Productos Siderúrgicos Coper S.A., la segunda provino de un yacimiento explotado por Mina Monte Carlo S.A. de C.V. ubicado en Sinaloa. En ambos casos se indagó sobre el origen geológico de los materiales.

La caracterización de las zeolitas consistió en analizar su cristalografía mediante DRX, su morfología mediante MEB y su composición química semicuantitativa mediante la técnica EDS. Se estudiaron propiedades de interés agronómico como pH, conductividad eléctrica (C.E), capacidad de intercambio catiónico (CIC), cationes intercambiables, tamaño de partícula, densidad real y aparente, capacidad de campo, punto de marchitamiento permanente y punto de saturación. El trabajo experimental de aplicación del material zeolítico se realizó bajo condiciones de campo e invernadero. El primero, estuvo orientado a evaluar el efecto de aplicar diferentes dosis de zeolita sobre el crecimiento de maíz. Los suelos presentaron una textura franco arcillosa en Oaxaca y arenoso en Puebla. En el caso de Oaxaca, se utilizó la Zcu y en el caso de Puebla se trabajó con la Zme. En esta última localidad, además de las variables vegetales estudiadas, se determinó la CIC y pH del suelo al final del ciclo agrícola. Los experimentos se establecieron bajo condiciones de temporal, uno en el año de 1997 (Oaxaca) y el otro en 1999 (Puebla). En el trabajo en invernadero se estableció avena en diferentes mezclas suelo-zeolita (Zcu) y se evaluó su efecto en biomasa aérea, contenido de nitrógeno total en biomasa aérea y

sobre las formas nitrogenadas (NH_4^+ y NO_3^-) presentes en solución de lavado obtenida al final del ciclo agrícola.

4.1. Caracterización del material zeolítico

En ambos materiales zeolíticos (Zcu y Zme) se realizaron las mismas determinaciones, utilizando las mismas técnicas durante el proceso de caracterización. Los diferentes análisis se realizaron por triplicado; se eligieron al azar las muestras de material zeolítico obtenidas de los proveedores.

4.1.1 Análisis cristalográfico

El estudio cristalográfico fue realizado por DRX mediante un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre, utilizando como tarjetas base las emitidas por el Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). La velocidad angular para obtener el difractograma fue de $0.020 \text{ grados segundo}^{-1}$ y la radiación fue la emitida por un tubo de rayos X con ánodo de cobre de 1.5406 \AA .

4.1.2 Análisis morfológico

El estudio morfológico de los materiales zeolíticos fue realizado mediante un microscopio electrónico de barrido Philips, con sonda marca EDAX modelo New XL30 tipo zafiro, utilizando la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS). Los gránulos utilizados en el estudio morfológico fueron montados en un porta muestras y sometidos a un baño de evaporación de oro, en frío (sputtering), en cámara de vacío marca Denton Vacuum Desk 2, con la finalidad de mejorar su conductividad eléctrica.

En cada muestra estudiada se realizaron las determinaciones en un área de barrido de un milímetro cuadrado, eligiendo al azar tres puntos de observación.

4.1.3. Análisis elemental

Para la determinación química semicuantitativa se utilizó la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS) realizada mediante una sonda de análisis químico elemental marca EDAX modelo New XL30 tipo Zafiro, acoplada a un microscopio electrónico de barrido marca Philips. La muestra para la determinación fue molida en mortero hasta obtener una partícula de malla 120, compactándola en una prensa manual hasta obtener una pastilla de cinco milímetros de diámetro por tres de espesor, todo ello con la finalidad de obtener una superficie lisa y homogénea.

4.1.4. Propiedades físicas y químicas

Los análisis físicos y químicos y la preparación de las muestras, fueron realizados utilizando metodologías de la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP, 2001). El valor de CIC de ambos materiales zeolíticos fue obtenida mediante el método de acetato de amonio (AA) (SEMARNAP, 2001), acetato de sodio (AS) (Olsen y Sommers, 1982) y el de acetato de amonio modificado AAM (Kitsopoulos, 1999). Para este último método, la muestra fue molida y pasada a través de malla 60; se utilizó como referencia material zeolítico al que previamente se le había determinado su CIC mediante la técnica de AAM.

Utilizando las metodologías de la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP., 2001), se estudiaron el pH, la conductividad eléctrica, los cationes

intercambiables, la densidad aparente, la densidad real, la capacidad de campo, el punto de marchitamiento permanente, el punto de saturación y el tamaño de partícula de las zeolitas.

En el caso de la Zme, estudiada en presentación polvo y grano, se determinó la correlación entre la CIC y el volumen adicionado de zeolita (10, 25, 50, 75% peso/peso) al suelo del área de experimentación (Puebla).

4.2. Investigación de campo

Considerando que la efectividad de un material zeolítico como mejorador del suelo es muy variable debido a la gran heterogeneidad en las propiedades de éste (Ming y Allen, 2001), la cantidad de zeolita aplicada en ambos experimentos estuvo determinada por la disponibilidad del material zeolítico y considerando el espacio de exploración utilizado en investigaciones similares: 2 a 6 ton ha⁻¹ (Mazur *et al.*, 1984; Pirela *et al.*, 1983; Bouzo *et al.*, 1994).

Ming y Allen (2001) señalan que la investigación con zeolitas requiere aportar información sobre el cómo éstas mejoran las prácticas establecidas en el manejo de cultivos, por lo que en el experimento de campo de ambas localidades se realizaron las prácticas de fertilización recomendadas en la región: fertilización nitrogenada fraccionada y aplicación en banda.

4.2.1. Experimento Oaxaca

El establecimiento del cultivo fue realizado en el ciclo otoño-invierno 97/98 en la localidad de Ayotzintepec. El suelo es clasificado como *Luvisol crómico* (INEGI,

1998) y se encuentra influenciado por el arrastre de material de origen aluvial. En la localidad se practica una agricultura de temporal orientada en un 90% a la producción comercial de maíz.

Para la determinación de las características químicas y físicas del suelo en el área experimental, se utilizó una muestra compuesta de 10 submuestras tomadas a una profundidad de 0.30 m, misma que se analizó en laboratorio utilizando las metodologías de la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP, 2001). Los datos de precipitación y temperaturas promedio fueron obtenidos de la estación climatológica ubicada en Tuxtepec, Oaxaca.

4.2.1.1. Diseño experimental

El experimento de campo constó de dos tratamientos, 4.5 t ha⁻¹ de Zcu mezcladas con el fertilizante, y el testigo (sin aplicación). Se tuvieron cuatro repeticiones distribuidas en un diseño de bloques al azar, en el que las unidades experimentales contaban con cinco surcos de 4 m de largo, espaciados entre si 0.75 m y con plantas separadas 0.20 m (66,500 plantas ha⁻¹). Fue sembrado maíz híbrido Cargill 343 el día 28 de septiembre de 1997, utilizando como fuente de fertilización 300 kg de urea, 150 kg de fosfato diamónico y 50 kg de cloruro de potasio (N-P-K 165-69-30). Al momento de la siembra fue aplicada la Zcu en banda lateral a diez centímetros de las hileras del cultivo, mezclada con 150 kg de urea (82.5 kg de nitrógeno) a fin de facilitar la adsorción del N amoniacal por la zeolita. La mezcla fue cubierta con una delgada capa de suelo. Cuando la planta contaba con cinco hojas, etapa de

crecimiento V5 (Iowa State University, 1989), se aplicó la otra mitad del nitrógeno de acuerdo a como se hace esta práctica en la región.

4.2.1.2. Variables analizadas

En la etapa V10 se midió el área foliar y la altura en ocho plantas de los surcos centrales de cada unidad experimental. El área foliar de las hojas alternas siete y ocho se obtuvo multiplicando el ancho máximo \times largo de la hojas \times 0.75 (Francis *et al.*, 1969). La altura se determinó midiendo el largo de la planta desde el nivel del suelo hasta la última hoja extendida. El rendimiento en grano se determinó cosechando la parcela útil en la etapa R6 o de madurez fisiológica (desarrollo de la capa oscura en la base del grano) con una humedad en grano cercana al 14%, cuantificando posteriormente su peso en base seca (48 hrs, 65°C). Para cada una de las variables se realizó un análisis de varianza y en su caso, la prueba de Tukey sobre homogeneidad de promedios (Fowler *et al.*, 1997).

4.2.2 Experimento Puebla

El experimento fue establecido en el ciclo primavera-verano 1999 (abril-septiembre) en el municipio de Huejotzingo. El suelo es clasificado como Regosol eútrico (INEGI, 1998) de origen volcánico; presenta una textura arenosa y en la localidad se practica una agricultura de temporal orientada principalmente a la producción de maíz y frutales de drupa. Los datos de precipitación y temperaturas promedio fueron obtenidos de la estación climatológica ubicada en Huejotzingo, Puebla. La

determinación de las características químicas y físicas del suelo fueron realizadas utilizando las metodologías previamente descritas en el experimento Oaxaca.

4.2.2.1 Diseño experimental

Se evaluaron diez tratamientos (Cuadro 4) con cuatro repeticiones distribuidos en un arreglo de bloques al azar.

Cuadro 4. Tratamientos evaluados en el experimento Puebla

Tamaño de partícula	Dosis de zeolita t ha ⁻¹	Dosis de nitrógeno kg ha ⁻¹
Gránulo (Gr)	1.7	120
Gránulo (Gr)	1.7	160
Gránulo (Gr)	3.4	120
Gránulo (Gr)	3.4	160
Polvo (Po)	1.7	120
Polvo (Po)	1.7	160
Polvo (Po)	3.4	120
Polvo (Po)	3.4	160
0	0	120
0	0	160

Se experimentó con los factores presentación zeolita (gránulo o polvo), dosis de zeolita (1.7 y 3.4 t ha⁻¹) y dosis nitrógeno (120 y 160 kg ha⁻¹). El fósforo, potasio y la mitad del nitrógeno fueron aplicados al momento de la siembra, mientras que el

nitrógeno restante se aplicó en la etapa de crecimiento V5. El cultivar de maíz sembrado fue el híbrido HS2 producido por el Colegio de Postgraduados, establecido en forma mateada en surcos distanciados 0.90 m con cuatro plantas por cada mata, separadas 0.75 m ($79,000 \text{ plantas ha}^{-1}$). Como fuente de fertilización se utilizaron urea, superfosfato triple y cloruro de potasio granular para obtener las fórmulas NPK, 120-70-30 y 160-70-30.

4.2.2.2 Variables analizadas

Las variables área foliar, altura y rendimiento en grano fueron cuantificadas en igual forma a la descrita en el experimento Oaxaca. La variable de biomasa aérea del rastrojo fue cuantificada al momento de realizar la cosecha.

Al final del ciclo agrícola se realizó un muestreo de suelo en cada una de las unidades experimentales con la finalidad de estudiar los valores finales en las variables CIC y pH de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP, 2001). Las submuestras del suelo se recolectaron en 10 puntos de cada unidad experimental, ubicados en las posiciones donde se aplicó la zeolita. El suelo se muestreó a una profundidad comprendida entre 5 y 15 cm. Las 10 submuestras de cada unidad experimental se mezclaron en una sola muestra compuesta, para su análisis en el laboratorio.

Los datos de todas las variables fueron sometidas a un análisis de varianza y en su caso a la prueba de Tukey sobre homogeneidad de promedios (Fowler *et al.*, 1997)

4.3 Experimento con suelo-material zeolítico en macetas

Con base en los resultados obtenidos en campo, se estableció un experimento en maceta y bajo condiciones de invernadero. Esto, con la finalidad de conocer el comportamiento de algunas variables del crecimiento de avena y de propiedades físicas y químicas del suelo, sometidas a diferentes dosis de material zeolítico, que bajo condiciones de campo hubieran requerido la utilización de decenas de toneladas de material zeolítico.

La investigación fue desarrollada en el ciclo primavera-verano 2002 en el municipio de Naucalpan, estado de México. El suelo utilizado como sustrato fue obtenido de la zona agrícola de Parres D.F, clasificado como Andosol molico (INEGI, 1998) de textura arenosa. En la localidad predomina el monocultivo de avena bajo condiciones de temporal. Las muestras de suelo se tomaron a una profundidad de 0.30 m y se analizaron en laboratorio utilizando las metodologías de la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP, 2001).

4.3.1 Diseño experimental

Se evaluó la mezcla suelo-zeolita (0, 5, 10, 20 y 30 % peso base seca del sustrato) en un arreglo completamente al azar. Cada tratamiento tuvo cuatro repeticiones lo que resultó en 20 unidades experimentales. La fertilización aplicada consistió en 1.7 g de urea (783 mg de nitrógeno), 1.36 g de super fosfato de calcio triple (626.6 mg de fósforo) y 800 g de cloruro de potasio (480.4 mg de potasio). Se mezcló el suelo, material zeolítico y fertilizante en un tambo rotativo de plástico, agitándolo durante cinco minutos. El sustrato fue depositado en macetas de 20 cm de diámetro por 18

cm de profundidad, colocando una pieza de papel filtro (calibre 20) en el fondo de la maceta con la finalidad de evitar la pérdida de suelo fuera de la maceta. Se sembró avena (variedad Chihuahua) el 6 de julio de 2003; se dejó una población de ocho plantas por maceta.

4.3.2 Variables analizadas

4.3.2.1 Biomasa aérea y de raíz en avena

Las plantas fueron cortadas 1 cm arriba del suelo cuando el grano se encontraba en estado lechoso a masoso, que es cuando alcanza el equilibrio de máxima calidad y rendimiento de avena (Merlo y Robles, 1986). Para determinar el peso seco, las plantas se secaron en horno a 65⁰C durante 48 h. La materia seca obtenida de la biomasa aérea fue utilizada para determinar el contenido de nitrógeno total, utilizando el método de Micro-Kjeldahl (Bremner, 1965).

Para recuperar el máximo de biomasa de raíces y separarla del sustrato, se procedió a tamizar en una malla 18, eliminando al máximo el suelo adherido al tejido mediante un lavado doble con agua destilada. El peso seco de la raíz fue determinado utilizando la metodología empleada en la biomasa aérea.

4.3.2.2 Evapotranspiración, solución de lavado y pH en sustrato

Cada maceta del experimento fue llevada a saturación y se dejó drenar durante 24 h para determinar el peso del sustrato a capacidad de campo. El peso del suelo a

capacidad de campo se mantuvo constante mediante riegos controlados cada tercer día, con ello se evitaron pérdidas de humedad por lixiviación. La cantidad de agua consumida por evapotranspiración a lo largo del ciclo se obtuvo mediante la sumatoria de las aportaciones realizadas en cada riego.

Al final del experimento y antes de extraer la raíz, se aplicó una lámina de sobre riego de 500 ml, suficiente para sobresaturar el suelo y ocasionar un escurrimiento. La solución de lavado fue congelada en forma inmediata para posteriormente determinar la concentración de nutrimentos a analizar ($N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, $P-PO_4^{3-}$).

Al final del ciclo se obtuvieron muestras de suelo de cada tratamiento, las cuales fueron analizadas para determinar valores de pH, CIC y P, $N-NH_4^+$, (Cuadro 5).

Cuadro 5. Métodos utilizados en la determinación de las variables analizadas.

Variable	Método	Referencia
Nitrógeno total en tejido	Micro-Kjeldahl	Bremer, 1965
Amonio en solución	Nessler	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998
Nitratos en solución	Ácido cromotrópico	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998
Fósforo en solución	Digestión acida-persulfato	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998
pH del sustrato 1:2	AS-02	NOM-021-RECNAT-2001 (SEMARNAP,2001)

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los materiales zeolíticos

5.1.1 Origen geológico

Zcu procede de depósitos de zeolitas vinculados a las secuencias de las cuencas de retroarco de edad Cretácico y Paleoceno-Eoceno y a las secuencias superiores de la zona axial del arco Cretácico. Se forman clinoptilolita, mordenita y, en menor medida, montmorillonita por la transformación del vidrio volcánico contenido en las tobas, de composición intermedia a ácida, La clinoptilolita sustituye pseudomórficamente los fragmentos de vidrio volcánico, mientras que la mordenita se forma posteriormente a ésta (Orozco y Rizo, 1998).

Zme es el producto de actividad volcánica de un ambiente geológico esencialmente integrado por rocas volcánicas sin diferenciar, y deformadas del Cenozoico, que se distinguen por estar abiertas y deformes. En la región cercana al yacimiento se aprecian principalmente, andesitas con zeolitas, tobas y brechas; localmente riolitas, ignimbritas y areniscas del Terciario inferior continental (Consejo de Recursos Minerales, 1991).

5.1.2 Análisis cristalográfico

El análisis radiocristalográfico realizado a ambas zeolitas muestra difractogramas (Figura 6 y 7) que coinciden con la tarjeta de identificación 25-1349 (1997 JCPDS) que corresponde y define las reflexiones para la especie clinoptilolita ($2\theta = 9.83, 22.38$ y 26.34°). Además de la presencia de clinoptilolita, la zeolita la Zcu, muestra un

número mayor de reflexiones que corresponden a la especie mordenita (tarjeta de identificación 29-1257), sobresaliendo con una mayor intensidad los ubicados en los ángulos $2\theta = 13.42$, 25.57 y 27.68° .

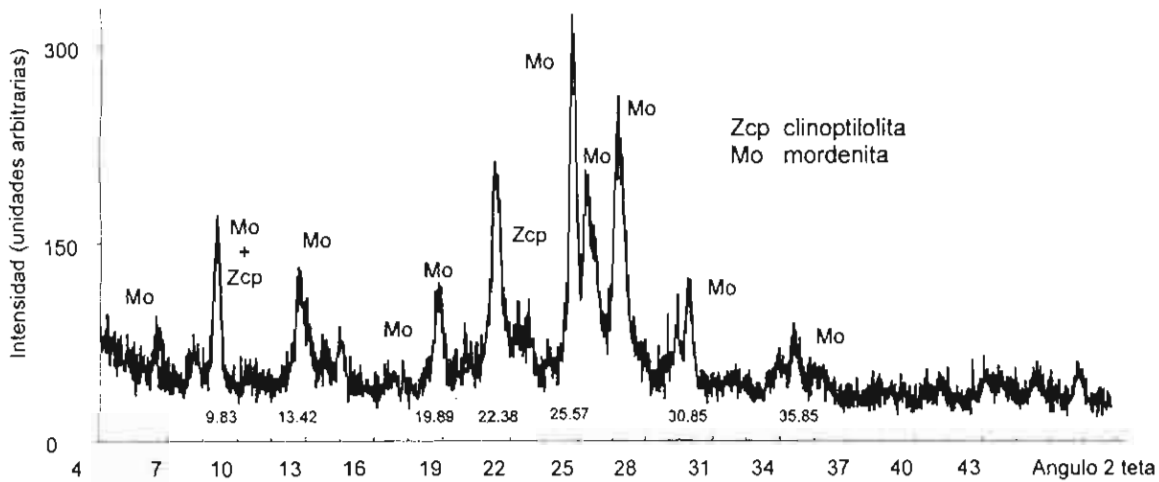


Figura 6. Diffractograma de la Zcu utilizada en el experimento Oaxaca.

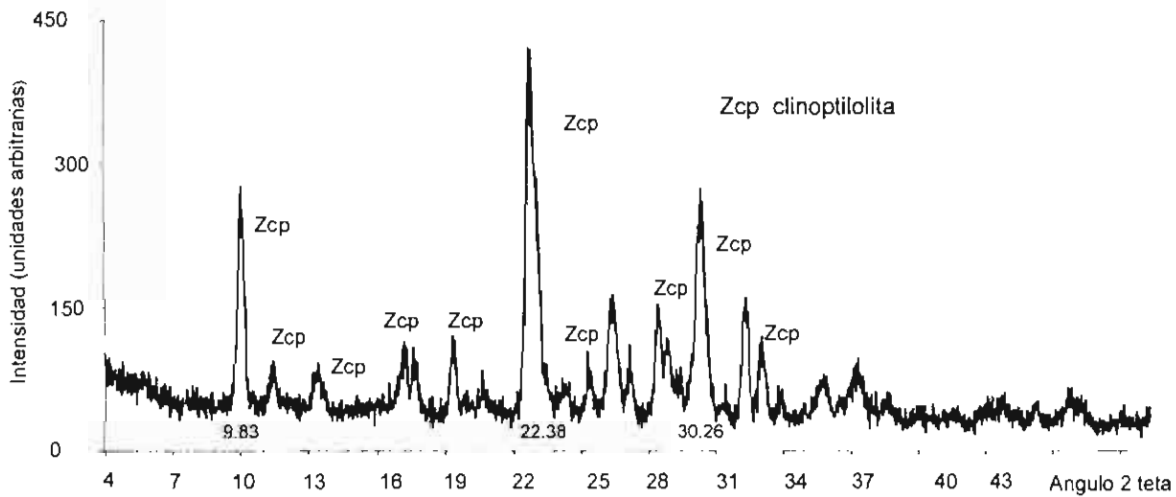


Figura 7. Diffractograma realizado a la Zme gránulo utilizada en el experimento Puebla.

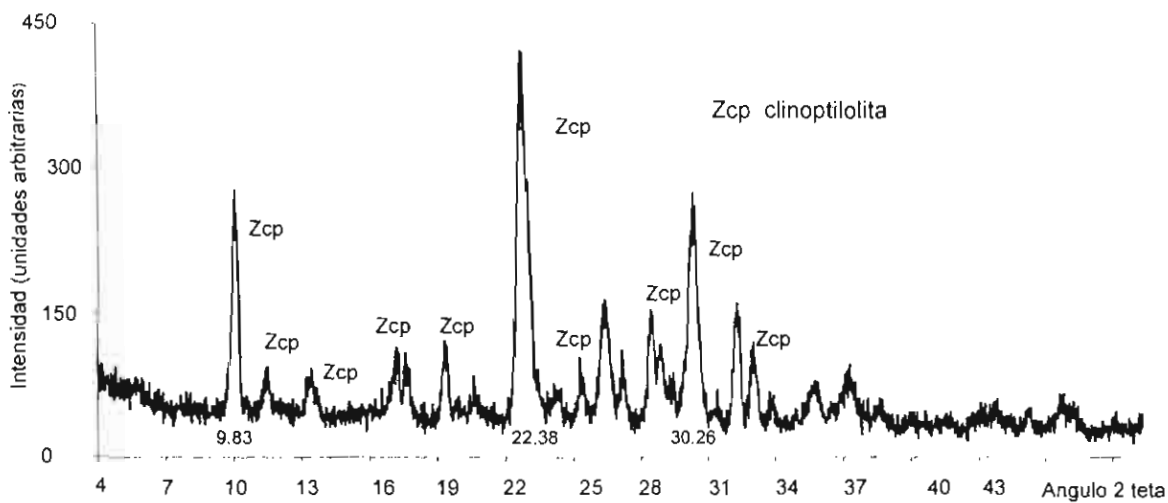


Figura 8. Diffractograma realizado a la Zme polvo utilizada en el experimento Puebla.

Considerando que las intensidades del diffractograma permiten determinar la cristalinidad de la muestra, mientras que el ancho da información sobre el tamaño promedio del cristal (Hooff y Roelofsen, 1991; Sands, 1993; Borchardt, 1995), en la caracterización realizada a ambos materiales se determinó cualitativamente (Hoof and Roelofsen, 1991; Tsitsishvili et al, 1992) que el contenido y tipo de zeolita en la Zcu fue del orden del 45% de clinoptilolita y del 55% de mordenita (Figura 6). La descripción geológica de los yacimientos de la Zcu reporta la presencia de zeolitas en una mezcla clinoptilolita-mordenita, lo que coincide con lo encontrado en el análisis cristalográfico. En la Zme, el orden fue del 90% en clinoptilolita y un 10% de otros minerales, probablemente cuarzo entre ellos (Figura 7). En este caso, la

descripción geológica no indica la especie de zeolita existente en la zona de explotación del mineral.

5.1.3 Análisis elemental

5.1.3.1 Semicuantitativo por EDS

El espectro EDS de composición química semicuantitativa muestra la presencia de calcio, magnesio, fierro y titanio en ambas muestras. No hay presencia de nitrógeno, lo que coincide con lo reportado por otros autores (Lewis *et al.*, 1981; Pirela *et al.*, 1983; Pe-Piper, 2000). La composición semicuantitativa obtenida mediante EDS (Cuadro 6 y 7) muestra una relación $R=Si:(Si+Al)$ de 0.80 y de 0.84 para la Zme y la Zcu respectivamente, el que corresponde al de una zeolita con elevada carga negativa (Bosch y Schifer, 1988), característica deseable en aplicaciones agrícolas.

Zeolita cubana (Zcu)

El análisis semicuantitativo para determinar la composición química aparente realizado mediante EDS presentó cantidades similares de elementos en los tres puntos de barrido (Cuadro 6 y Figura 9). Los datos indican la presencia de oxígeno, silicio, aluminio, y calcio como elementos predominantes. Están presentes elementos como el fierro, potasio, sodio, magnesio y titanio en cantidades similares a las reportadas por otros investigadores (Pirela *et al.*, 1983; Lewis *et al.*, 1983); sin embargo, no incluyen en su reporte trabajo alguno de caracterización por DRX o MEB.

Cuadro 6. Composición química semicuantitativa de la Zcu, obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.

Elemento	Peso %			Atomos %		
	I	II	III	I	II	III
Na ₂ O	1.18	1.18	1.16	1.1	1.1	1.08
MgO	0.78	0.78	0.75	0.68	0.68	0.66
Al ₂ O ₃	7.72	7.72	7.62	6.13	6.13	6.04
SiO ₂	39.88	39.88	39.71	30.41	30.41	30.26
K ₂ O	1.49	1.49	1.47	0.82	0.82	0.81
CaO	3.37	3.37	3.5	1.8	1.8	1.87
TiO	0.21	0.21	0.18	0.1	0.1	0.08
Fe ₂ O ₃	1.84	1.84	1.91	0.71	0.71	0.73

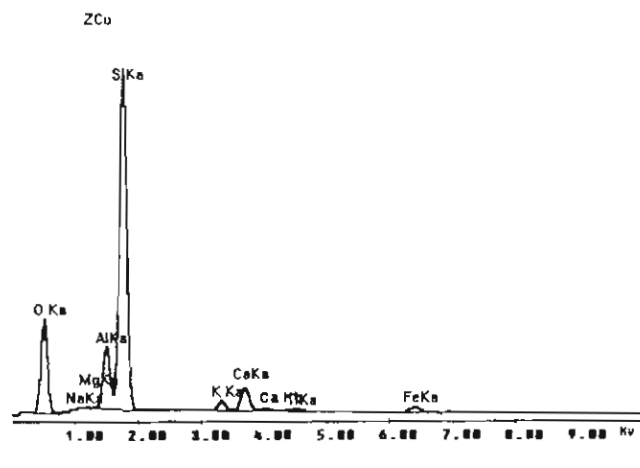


Figura 9. Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la Zcu.

Zeolita mexicana

El análisis semicuantitativo mostró cantidades similares de elementos en ambas presentaciones (grano y polvo), en los tres puntos de barrido (Cuadro 7, 8 y Figura 10, 11), existiendo el oxígeno, silicio, aluminio, y calcio como elementos predominantes. Están presentes elementos como el fierro, potasio, magnesio y titanio en cantidades similares a las reportadas por otros investigadores (Pirela *et al.*, 1983; Lewis *et al.*, 1983); sin embargo, tampoco incluyen en su reporte trabajo alguno de caracterización por DRS o MEB. La diferencia más importante en cuanto a composición entre ambas presentaciones es que la muestra en polvo no presenta sodio, y aproximadamente el doble de contenido de titanio. Esto muestra la importancia de caracterizar los materiales zeolíticos, ya que pueden existir variaciones en su composición aunque procedan del mismo yacimiento.

Cuadro 7. Composición química semicuantitativa de la Zme gránulo obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.

Elemento	Peso %			Átomos %		
	I	II	III	I	II	III
Na ₂ O	0.5	0.55	0.5	0.45	0.49	0.45
MgO	1.64	1.66	1.65	1.4	1.42	1.42
Al ₂ O ₃	8.47	8.48	8.49	6.52	6.54	6.55
SiO ₂	35.57	35.56	35.56	26.3	26.33	26.36
K ₂ O	0.64	0.66	0.62	0.34	0.35	0.33
CaO	3.83	3.91	4.24	1.99	2.03	2.2
TiO	0.12	0.13	-	0.05	0.05	-
Fe ₂ O ₃	1.05	1.06	1.05	0.39	0.39	0.39

Cuadro 8. Composición química semicuantitativa de la Zme polvo obtenida en tres puntos de barrido mediante técnica EDS.

Elemento	Peso %			Átomos %		
	I	II	III	I	II	III
MgO	1.63	1.61	2.14	1.4	1.38	1.85
Al ₂ O ₃	8.85	8.75	8.62	6.85	6.76	6.71
SiO ₂	36.16	36.05	35.56	26.9	26.77	26.6
K ₂ O	0.73	0.68	0.47	0.39	0.36	0.25
CaO	3.65	3.77	3.95	1.9	1.96	2.07
TiO	0.22	0.21	0.27	0.1	0.09	0.12
Fe ₂ O ₃	1.32	1.21	2.05	0.49	0.45	0.77

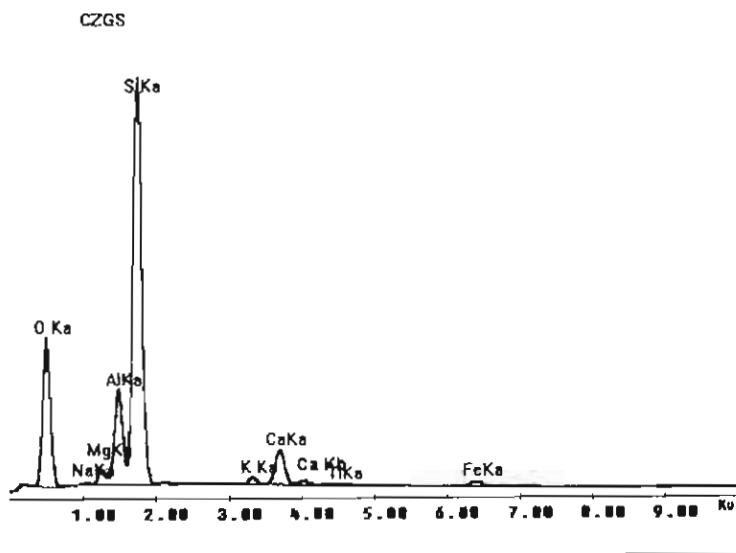


Figura 10. Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la Zme gránulo.

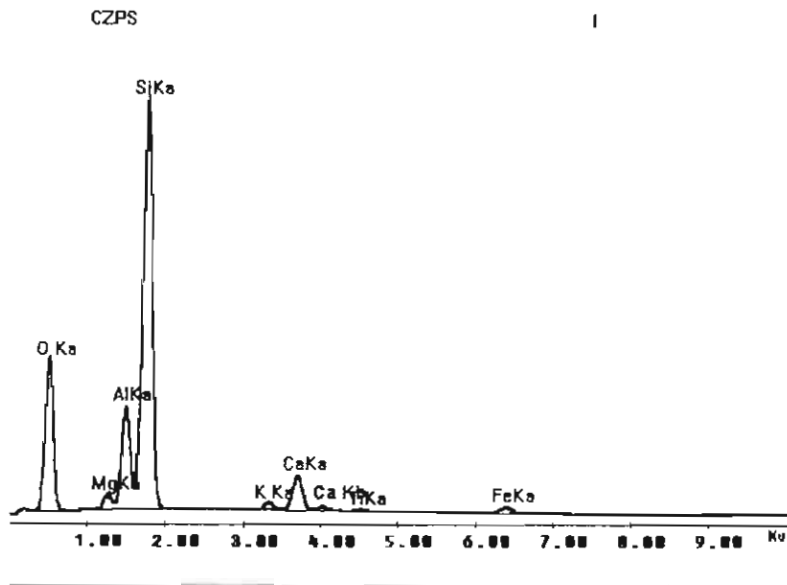


Figura 11. Espectro EDS de composición química semicuantitativa de la Zme polvo.

5.1.3.2 Cuantitativo.

El análisis químico de composición elemental (Cuadro 9), corrobora la presencia de algunos de los cationes encontrados mediante EDS. Este análisis, muestra la presencia de calcio y sodio en la Zcu, cationes reportados como dominantes en mordenita; mientras que el sodio es reportado como catión dominante en clinoptilolita (Gottardi, 1978). La Zme muestra cantidades considerablemente menores de sodio, lo que parece estar asociado con un bloqueo en su superficie interna de intercambio (Seff, 1996) que limitó la adsorción de estos cationes. El bloqueo, puede explicar la escasa presencia de otros cationes como el calcio, potasio y magnesio en este material (Zme). Ambos materiales muestran un pH moderadamente alcalino y un valor bajo de conductividad eléctrica, resultado de la presencia de pocos cationes

que, al ser liberados en el suelo, incrementarán débilmente su salinidad y pH. Mazur et al. (1984) reportaron incrementos en pH de 5.2 a 7 al adicionar 35 t ha⁻¹ de Zcp a un suelo de textura gruesa.

5.1.4 Análisis morfológico

El estudio morfológico mediante MEB de la Zcu (Figura 12), no mostró las formaciones típicas de placas de la clinoptilolita y tampoco las formaciones filamentosas características de mordenita (Mumpton y Ormsby, 1976). Sin embargo, pudieron apreciarse morfologías similares a lasaj, aparentemente cubiertas por partículas más pequeñas de algún otro material, seguramente mordenita. La Zme gránulo (Figura 13) muestra formaciones de placa cuyo tamaño varía entre 5 y 8 micrones con un espesor de 1 a 3 micrones, en las que se aprecia la característica forma de "ataúd" de la clinoptilolita (Mumpton y Ormsby, 1976).

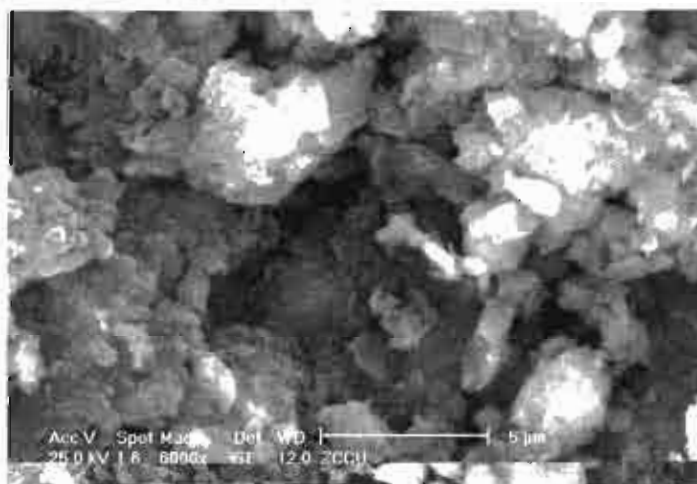


Figura 12. Micrografía de la Zcu. Se aprecian algunas formas parecidas a lasaj recubiertas por partículas más pequeñas.

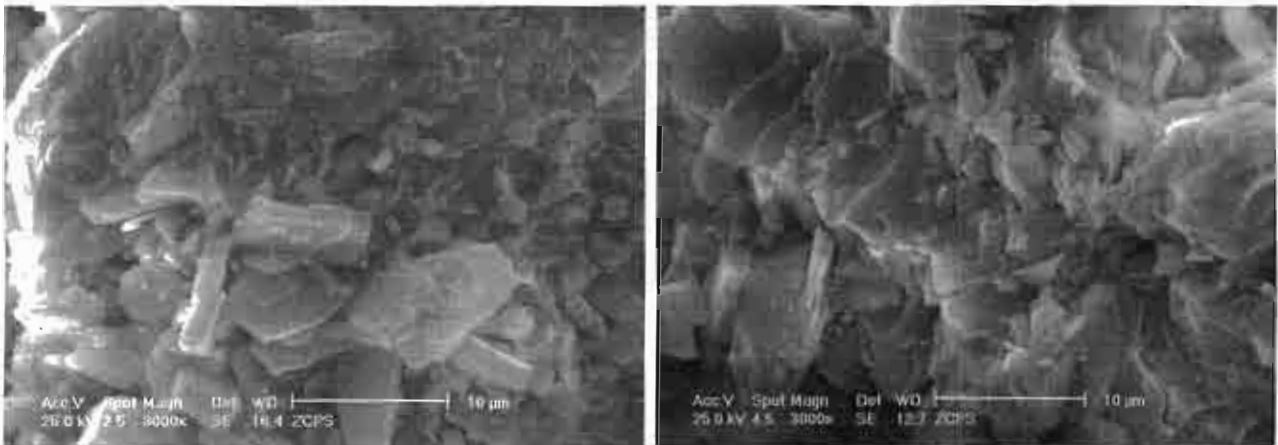


Figura 13. Micrografías de la Zme gránulo. En la imagen de la izquierda, se aprecian placas bien desarrolladas en la morfología típica de "ataud" de la clinoptilolita.

El estudio morfológico realizado a la Zme en presentación polvo, muestra formaciones de placa aparentemente en un estado de desarrollo incipiente (Figura 14) y la presencia de partículas más pequeñas cuyo tamaño varía entre 1 y 4 micrones.

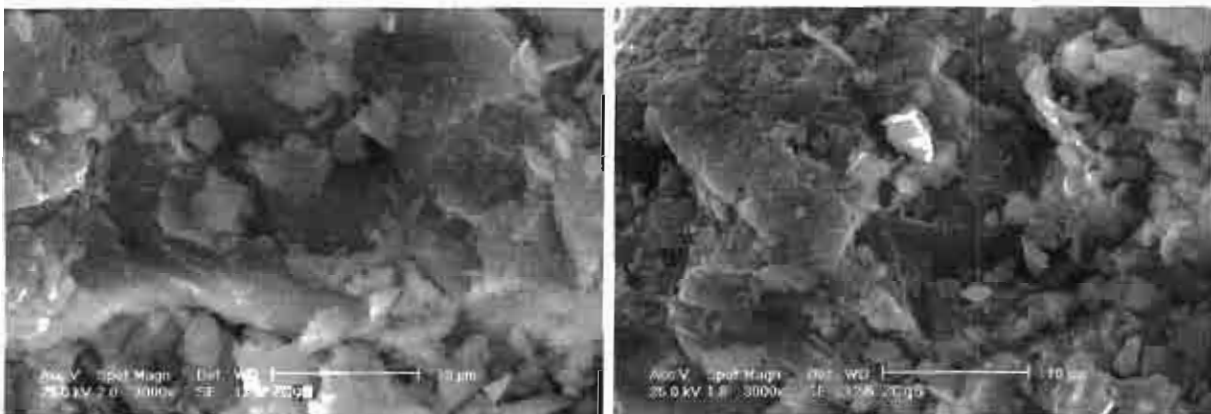


Figura 14. Micrografías de la Zme polvo. Se aprecian placas en un estado de desarrollo inicial. La morfología muestra similitud con una de las micrografías de la Zme gránulo.

Resulta importante el hecho de que ambas presentaciones de la Zme no muestran una morfología idéntica a pesar de que ambas provienen del mismo yacimiento, lo cual coincide con lo reportado por Sheppard (1983), quien puntualiza la importancia del estudio morfológico para conocer la variación del tamaño del cristal entre un yacimiento y otro e incluso dentro de un mismo depósito.

5.1.5 Propiedades físicas y químicas.

Zeolita cubana

La determinación de los cationes intercambiables en Zcu (Cuadro 9) muestra como dominantes al calcio ($86.8 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), seguido del sodio ($54.34 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), magnesio ($23.2 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y potasio ($13.52 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$). La Zcu contiene predominantemente calcio y sodio en las posiciones catiónicas intercambiables, lo cual coincide con los cationes más abundantes para las especies mordenita y clinoptilolita, respectivamente (Gottardi, 1978). De acuerdo a la secuencia selectiva reportada por Chelishchev *et al.*, (1973) el potasio es preferentemente retenido por la clinoptilolita en comparación con el sodio. Ames (1960) reporta una mayor selectividad de la clinoptilolita por el sodio que por el calcio y el magnesio; por ello, podría esperarse que la Zcu intercambiara a la solución en una primera instancia el magnesio, seguido del calcio, sodio y potasio.

El valor de densidad real de la Zcu (2.24 Mg m^{-3}) corresponde al reportado en literatura (Mumpton, 1983). El espacio poroso total que presenta el material es del 57%, calculado con base en el dato de densidad real y el de densidad aparente de 0.96 Mg m^{-3} . Este valor se aproxima al de la porosidad inter-partícula, ya que el intra-

partícula no puede ser evaluado por este método.

El análisis granulométrico indica la presencia de al menos un 90% de partículas comprendidas entre 0.99 y 2.0 mm, por lo que el tipo de partícula se asemeja al de una arena gruesa (Brady y Weil, 1999).

Cuadro 9. Características químicas y físicas medidas de la Zcu y Zme.

Propiedades		Método	Zcu	Zme gránulo	Zme polvo
pH en agua	(1:2)	AS-02 ¹	8.02	7.70	7.87
Conductividad Eléctrica	(dS m ⁻¹)	AS-18 ¹	0.94	0.48	0.38
Cationes intercambiables	Na ⁺ (cmol.kg ⁻¹)	AS-12 ¹	54.3	0.76	0.52
	Ca ⁺⁺ (cmol.kg ⁻¹)		86.8	8.85	12.25
	Mg ⁺⁺ (cmol.kg ⁻¹)		23.2	3.90	5.40
	K ⁺ (cmol.kg ⁻¹)		13.52	0.48	0.59
Densidad aparente	(Mg m ⁻³)	AS-03 ¹	0.96	0.96	1.19
Densidad real	(Mg m ⁻³)	AS-04 ¹	2.24	2.20	2.19
Capacidad de campo	0.03 MPa	AS-06 ¹	19.5	19.34	31.78
Punto de Marchitamiento Permanente	1.5 MPa	AS-06 ¹	17.8	12.75	17.16
Punto Saturación		AS-17 ¹	42	39.34	53.51
				%	
Tamaño de partícula	>2.00 mm	AS-09 ¹	6.9	2.4	0
	1.00 a 1.99 mm		63.2	41.3	0
	0.425 a 0.999 mm		27.5	53.7	0
	< 0.425 mm		2.4	2.7	100

¹ NOM-021-RECNAT- 2001 (SEMARNAP,2001)

Zeolita mexicana

El valor de densidad real de ambas presentaciones (Zme grano: 2.20 Mg m⁻³ y Zme polvo: 2.19 Mg m⁻³) corresponde al reportado en la literatura (Mumpton, 1983). El espacio poroso total que presenta la Zme granulada es de 56% y el de la

presentación en polvo es de 45%, calculado con base en los datos de densidad real y densidad aparente determinadas en laboratorio.

El análisis granulométrico de la Zme granulada, indica la presencia de al menos un 90% de partículas comprendidas entre 0.99 y 2.0 mm, por lo que el material se asemeja al de una arena gruesa. La Zme en polvo presenta la totalidad de partículas menores a 0.424 mm, por lo que el material se asemeja al de una arena fina (Brady y Weil, 1999). La mayor proporción de partículas pequeñas, como las presentadas por esta zeolita, favorece valores mayores en la CIC (Nus y Brauen, 1991). Es de esperarse una menor tasa de intercambio catiónico en las partículas de mayor tamaño debido a que mayor tiempo es requerido para que ocurra la difusión intrapartícula (Perrin *et al.*, 1998).

En ambas presentaciones, los datos de densidad aparente y densidad real (Cuadro 9) que coinciden con los valores reportados por otros autores (Mumpton, 1983; Sheppard, 1983) indican que el espacio poroso es similar.

Finalmente, los datos de capacidad de campo y punto de marchitamiento permanente (Cuadro 9) muestran que la Zme granulada presenta un mayor porcentaje de agua disponible que la Zcu con similar granulometría, característica deseable en aplicaciones agrícolas.

Capacidad de Intercambio Catiónico

Se encontraron diferencias significativas en la CIC (Cuadro 10), determinada mediante las técnicas AA, AS y AAM.

Cuadro 10. Promedios y desviaciones estándar de los valores de CIC ($\text{cmol}_+ \cdot \text{kg}^{-1}$) analizados mediante tres técnicas.

Técnica	Zcu	Zme granulada
AA	$142.06^b \pm 0.72$	$14.43^b \pm 0.05$
AS	$105.95^c \pm 0.68$	$15.35^b \pm 0.07$
AAM	$176.00^a \pm 2.00$	$86.66^a \pm 5.68$

La Zcu muestra diferencias altamente significativas entre los valores de CIC obtenidos por las tres técnicas. La diferencia de CIC entre la técnica de saturación con acetato de amonio y la que utiliza acetato de sodio, podría explicarse al suponer que el potasio existente en la zeolita no fue reemplazado por el sodio de la solución de saturación, ya que este último ocupa una posición más baja en la secuencia de selectividad catiónica de la clinoptilolita (Ames, 1960; Chelishchev *et al.*, 1973); también, podría no haber sido suficiente la cantidad de acetato de amonio utilizada en la técnica AS para reemplazar el sodio procedente de la solución de saturación (NaOAc) y el contenido en la zeolita ($54.34 \text{ cmol}_+ \cdot \text{kg}^{-1}$). El valor de CIC obtenido mediante AA es significativamente menor al obtenido mediante AAM. Kitsopoulos (1999) encontró diferencias similares al utilizar ambos métodos y concluyó que la variable tiempo de saturación es determinante para que ocurra el reemplazamiento de los cationes adsorbidos a la zeolita.

En el caso de la CIC de la Zme determinada mediante AA y AS no existió una diferencia en los valores obtenidos al utilizar ambas técnicas, lo que es resultado de la baja cantidad de cationes adsorbidos al material zeolítico, que fueron reemplazados fácilmente por los cationes procedentes de las soluciones de

saturación. La determinación de la CIC del material Zme (95% de clinoptilolita) mediante AA ($14.43 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), AS ($15.33 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y en menor proporción mediante AAM ($86.66 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), presenta valores de CIC por debajo del rango entre 160 y $300 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ que de acuerdo con varios reportes (Lewis *et al.*, 1983, Ferguson *et al.*, 1986), caracteriza a la especie clinoptilolita. Los valores bajos de CIC de la Zme podrían estar relacionados con un bloqueo parcial de anillos y canales internos de la zeolita. Elementos metálicos de una o dos valencias positivas, tales como el Na^+ que está presente desde el momento en que se sintetizó la zeolita, y el Ca^{++} pueden ocasionar este bloqueo. Las zeolitas pueden sufrir este fenómeno, disminuyendo, e incluso perdiendo su utilidad como intercambiadores cuando iones o moléculas congestionan el espacio interno e impiden la difusión a través de éste (Seff, 1996).

El valor tan bajo de CIC ($14.43 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) determinado para la Zme por el método AA, utilizado comúnmente por investigadores que trabajan con Zcp (Ferguson *et al.*, 1986; Allen *et al.*, 1996) indica que este material no sería útil como intercambiador iónico; sin embargo al utilizar la metodología de AAM, recomendada para determinar CIC en zeolitas (Kitsopoulos, 1999), se obtuvo un valor significativamente mayor ($86.66 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), por lo que al ser aplicado a un suelo, podría esperarse un efecto positivo sobre el crecimiento del cultivo.

El valor de CIC de la Zme tan bajo (AA y AS) coincide con los valores registrados por otros investigadores para materiales que contienen clinoptilolita, pero que no indican el contenido porcentual de ésta (Broschat, 2001). Como se mencionó anteriormente, la diferencia altamente significativa entre los valores de CIC obtenidos por AA y los

encontrados con AAM se debe al tiempo de saturación (Kitsopoulos, 1999) considerablemente mayor para este último método.

Valores mayores de CIC se encontraron en la Zcu (contenido en clinoptilolita 45%), que se asemejan a valores de $171 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ reportados por investigadores como Allen *et al.* (1996) quienes utilizaron el método de AA para determinar el valor de la CIC. Nuevamente, se observa una diferencia significativa entre el valor de CIC determinado mediante AA y AAM, resultados del mayor tiempo de saturación en esta última técnica. El contenido bajo de clinoptilolita no disminuyó el valor de CIC debido a que estaba combinada con mordenita (55%), zeolita que en estado de alta pureza también presenta valores de capacidad de intercambio catiónico tan elevados como $230 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Barrer, 1976). Esto explica que aún sin ser una clinoptilolita pura muestra un elevado valor de CIC. Soca *et al.*, (1991) reportaron para un material zeolítico procedente de Cuba que contenía mordenita y clinoptilolita una CIC de $141 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, valor muy cercano al encontrado en la Zcu estudiada.

5.2 Experimentos en campo

Los suelos de ambos experimentos (Cuadro 11) presentan una moderada acidez y valores de CIC que están asociados a una baja capacidad para retener nutrientes (Brady y Weil, 1999) como el amonio. La CIC del suelo donde se realizó el experimento Puebla, de textura arenosa, muestra un valor muy bajo ($4.34 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), lo que está asociado a su bajo contenido de arcilla (10%). El suelo del experimento Oaxaca, presentó una de CIC ($19.9 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), como resultado de una dominancia de arcilla 1:1, característica de los Luvisoles tropicales (FAO, 2001).

Cuadro 11. Características físicas y químicas de los suelos de Oaxaca y Puebla (profundidad 0-0.30 m).

Propiedad	Método	Oaxaca	Puebla
pH en agua (1:2)	AS-02 ¹	5.10	5.10
CIC (Cmol _c kg ⁻¹)	AS-13 ¹	19.93	4.34
Arcilla (%)		38.00	10.00
Limo (%)	AS-09 ¹	35.00	7.00
Arena (%)		27.00	83.00
Textura		Franco arcillosa ¹	Arenosa ¹

¹ NOM-021-RECNAT- 2001 (SEMARNAP, 2001).

5.2.1 Oaxaca

Las temperatura promedio de 24.4°C y precipitación media de 2167 mm (Figura 15) resultaron favorables para el crecimiento y desarrollo de la variedad de maíz establecido.

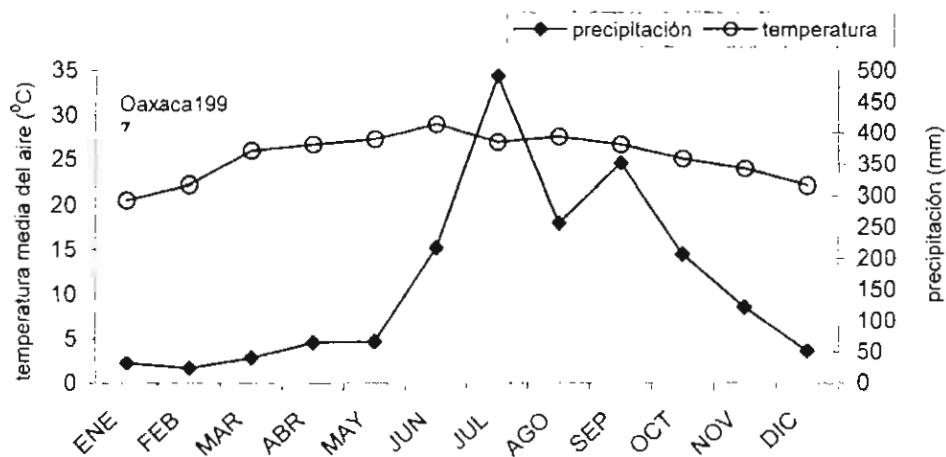


Figura 15. Condiciones climáticas en las que se desarrolló el experimento en Oaxaca.

5.2.1.1 Altura y área foliar.

La altura y el área foliar (Cuadro 12) de las plantas de maíz que recibieron aplicaciones de la Zcu no fueron estadísticamente más elevados respecto al tratamiento sin zeolita. En ambos casos, el tratamiento que no recibió la Zcu presentó los valores más elevados en estas variables.

Cuadro 12. Valores promedio y desviaciones estándar de las variables analizadas en el experimento Oaxaca.

Variable	Zcu	Testigo
Altura (cm)	112.7 ^a ± 9.7	114.6 ^a ± 7.1
Área foliar (cm ²)	660.3 ^a ± 102.6	681.4 ^a ± 95.8
Grano (t ha ⁻¹)	7846.4 ^a ± 1469.0	7918.8 ^a ± 998.2

Valores promedio con la misma letra en sentido horizontal indican igualdad estadística ($P \leq 0.05$)

5.2.1.2 Rendimiento en grano

Respecto al rendimiento (Cuadro 12), se obtuvieron valores altos, lo cual es consistente con las buenas condiciones de precipitación y temperatura durante el ciclo agrícola (Figura 16). Sin embargo, la aplicación de zeolita no afectó el rendimiento. De esta forma, los resultados coinciden con los reportados por otros investigadores (Lewis, 1983; Ando *et al.*, 1996) en que la aplicación de Zcp no tiene un efecto a corto plazo sobre el crecimiento y rendimiento de los cultivos. Pirela *et al.* (1983), además de no encontrar una respuesta positiva a la aplicación de Zcp (0.5, 2 y 8 t ha⁻¹) a un suelo franco arcilloso cultivado con maíz, observaron una disminución

significativa que suponen fue debida a la liberación de Na^+ procedente de la zeolita. Esto pudo ocasionar un efecto tóxico o de antagonismo en la absorción de otros iones. Este fenómeno no se presentó en el experimento Oaxaca, aún cuando la cantidad de sodio contenida en la zeolita era alta ($54.34 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), que equivaldría a $51 \text{ kg Na}^+ \text{ ha}^{-1}$ si el 100% hubiera sido liberado al medio. La gran cantidad de Ca^{2+} ($86.8 \text{ Cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) contenida en la Zcu y la precipitación del ciclo (500 mm) pudo haber influido para que ocurriera un lavado del catión sódico y no se diera un efecto negativo por toxicidad.

La falta de respuesta a la aplicación de zeolita pudo deberse a la presencia de suficiente nitrógeno proveniente de la fertilización aplicada (NPK 165-69-30), misma que se aplica en la región cada año al inicio del ciclo agrícola. Chimic y Torma (1992) reportaron que conforme disminuye la disponibilidad de N en la solución del suelo, ocurre una liberación gradual del N que está atrapado en la Zcp. Dadas las características del experimento realizado en la presente investigación, no se cuenta con los elementos para saber si este fenómeno ocurrió durante el ciclo del cultivo.

5.2.2 Puebla

La precipitación promedio de 879 mm (Figura 16), fue suficiente para garantizar el desarrollo del cultivo. La temperatura promedio en el área de 15.5°C , favoreció que el híbrido completara su requerimiento calórico y pudiera expresar su potencial logrando la productividad promedio de 6040 kg ha^{-1} (Cuadro 13) comparativamente más alta con relación al promedio nacional bajo condiciones de temporal.

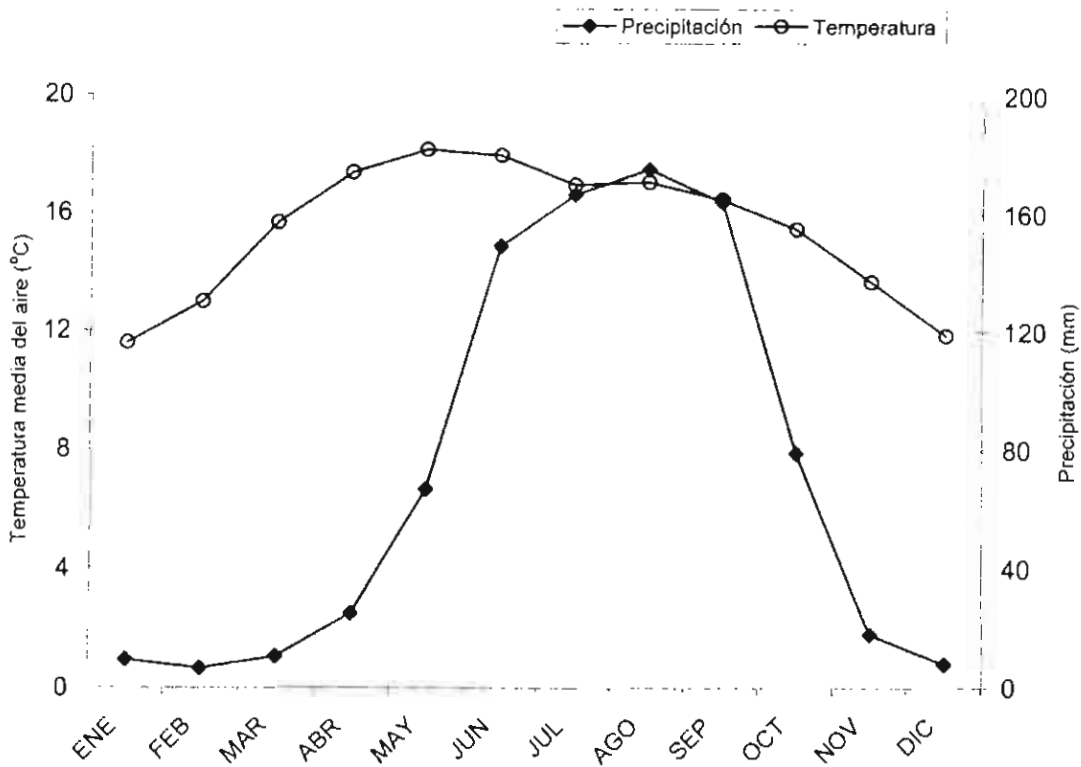


Figura 16. Condiciones climáticas en las que se desarrolló el experimento en Puebla.

5.2.2.1 Altura y área foliar

Para ambos parámetros (Cuadro 12) no se presentaron diferencias estadísticas entre tratamientos. Lewis *et al.* (1983) encontraron un incremento significativamente mayor para este parámetro en el cultivo de rábano, pero utilizando Zcp cargada con amonio ($128 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) en suelos de textura media (13% arcilla) y gruesa (6% arcilla), atribuyendo la respuesta a una menor pérdida de nitrógeno amoniacal.

Cuadro 13. Valores promedio y desviaciones estándar de las variables analizadas en el experimento Puebla

Tratamiento			Área foliar cm ²	Altura cm	Grano Mg ha ⁻¹	Rastrojo Mg ha ⁻¹
Gr	1.7	120	769.0 ^a ± 128.6	151.0 ^a ± 13.7	5.98 ^a ± 1.02	12.78 ^a ± 2.55
Gr	1.7	160	762.0 ^a ± 169.7	154.2 ^a ± 9.4	6.00 ^a ± 0.71	13.19 ^a ± 1.21
Gr	3.4	120	764.6 ^a ± 164.6	148.3 ^a ± 9.2	5.93 ^a ± 0.91	10.17 ^a ± 1.11
Gr	3.4	160	767.1 ^a ± 136.0	154.9 ^a ± 8.5	6.80 ^a ± 0.97	10.49 ^a ± 5.12
Po	1.7	120	727.2 ^a ± 110.6	148.0 ^a ± 22.1	5.53 ^a ± 1.51	12.57 ^a ± 1.87
Po	1.7	160	789.4 ^a ± 126.8	148.0 ^a ± 16.	6.67 ^a ± 0.88	11.78 ^a ± 4.88
Po	3.4	120	760.2 ^a ± 94.8	148.8 ^a ± 11.2	6.96 ^a ± 1.98	12.98 ^a ± 3.43
Po	3.4	160	758.5 ^a ± 113.6	148.8 ^a ± 11.0	4.97 ^a ± 0.66	17.45 ^a ± 7.06
		120	769.1 ^a ± 137.1	153.2 ^a ± 7.5	6.78 ^a ± 2.64	13.64 ^a ± 4.04
		160	737.1 ^a ± 111.1	146.0 ^a ± 4.1	5.27 ^a ± 1.52	10.13 ^a ± 2.78

Letras diferentes en sentido vertical indican diferencia estadística a $P \leq 0.05$

5.2.2.2 Rendimiento en grano y rastrojo

Las aplicaciones de Zme ya sea granulada o en polvo produjeron rendimientos de grano y rastrojo similares a los tratamientos en los que se aplicó nitrógeno (Cuadro 13). Ello indica que no hubo una respuesta al incremento en la cantidad de nitrógeno aplicado, lo cual sugiere, al igual que en el experimento Oaxaca, que la presencia de suficiente nitrógeno proveniente de las dosis de fertilizante aplicadas pudieron enmascarar el efecto positivo de la Zme sobre la disponibilidad de nitrógeno en el suelo.

La aplicación de Zme en ambas presentaciones (granulada y polvo) y dosis (1.7 y 3.4 Mg ha⁻¹) tampoco tuvo efecto alguno sobre las variables área foliar y altura en un suelo arenoso con baja CIC. En igual forma que en el experimento Oaxaca, los resultados coinciden con los reportados por otros autores (Lewis *et al.*, 1983; Pirela *et al.*, 1983; Ando *et al.*, 1996) quienes indican que la aplicación de zeolita no tiene un efecto de corto plazo (seis meses) sobre el crecimiento y rendimiento de los cultivos.

5.2.2.3 CIC y pH

El análisis de la muestra de suelo obtenida al final del ciclo agrícola indicó que existen diferencias significativas en los valores de CIC (Cuadro 14).

Las cantidades de Zme aplicadas al suelo de 3.4 t ha⁻¹ y 1.7 t ha⁻¹ corresponden aproximadamente al 0.068% y 0.034%, respectivamente, del peso total del suelo a una profundidad de 0.30 m. Huang y Petrovick (1994) trabajando en experimentos en maceta, obtuvieron disminuciones significativas en la cantidad de nitrógeno lavado al adicionar un 10% (base peso del suelo) de zeolita, lo que equivaldría a aplicar 500 t ha⁻¹ de zeolita al suelo de Puebla. Autores como Mazur *et al.* (1984) han reportado incrementos de hasta 5.1 cmol.kg⁻¹ al aplicar 37.5 t ha⁻¹ de Zcp a suelos de textura arenosa, dosis que es casi diez veces mayor que la utilizada en el experimento Puebla.

Cuadro 14. Valores promedio y desviaciones estándar de las variables CIC y pH tomadas al final del experimento Puebla.

Tratamiento			CIC cmol ₊ kg ⁻¹	pH
Gr	1.7	120	3.60 ^a ± 0.2061	5.80 ^a ± 1.8840
Gr	1.7	160	3.54 ^a ± 0.1658	5.13 ^a ± 1.2791
Gr	3.4	120	3.66 ^a ± 0.1212	5.20 ^a ± 0.5156
Gr	3.4	160	3.61 ^a ± 0.2729	5.48 ^a ± 0.9798
Po	1.7	120	3.46 ^a ± 0.2443	4.67 ^a ± 0.7422
Po	1.7	160	3.55 ^a ± 0.2392	5.49 ^a ± 1.4400
Po	3.4	120	3.62 ^a ± 0.2477	4.94 ^a ± 1.0040
Po	3.4	160	3.62 ^a ± 0.1857	5.90 ^a ± 1.9787
		120	3.60 ^a ± 0.2174	6.18 ^a ± 1.6676
		160	3.72 ^a ± 0.0942	5.73 ^a ± 1.3200

Letras diferentes en sentido vertical indican diferencia estadística a $P \leq 0.05$

Los datos anteriores muestran que las dosis de Zme fueron muy bajas para modificar la CIC del suelo; lo que estuvo acentuado por el hecho de que la Zme presentaba un valor de CIC relativamente bajo (AAM: 86.66 cmol₊ kg⁻¹)

La aplicación de Zme tampoco afectó significativamente el valor del pH. Esto indica que en el corto plazo (seis meses), el pH del suelo no se modificó por el efecto acidificante de la fuente de nitrógeno utilizada (urea y fosfato diamónico). La aplicación de Zme no afectó significativamente el pH debido a que las dosis de Zme aplicada por hectárea y la cantidad de cationes intercambiables adsorbidos en su superficie fueron muy bajas.

La ausencia de un efecto significativo en el crecimiento y rendimiento de grano, al adicionar zeolita en los suelos trabajados parece estar asociada a la utilización de cantidades de zeolita bajas en los suelos del experimento Oaxaca y Puebla. Ello ocasionó un efecto no significativo sobre el incremento de la CIC, lo que no modificó la cantidad de nitrógeno asimilable por la planta. Bajo las condiciones de ambos experimentos, la hipótesis alternativa de trabajo no es aceptada, ya que no hubo un mayor crecimiento (altura, área foliar y rendimiento en grano) por efecto de adicionar al suelo material zeolítico.

5.3 Experimento con suelo-material zeolítico en maceta

Los datos obtenidos del experimento en campo (Oaxaca y Puebla) muestran la ausencia de efecto sobre el crecimiento y rendimiento en grano de maíz cultivado en suelos de textura francosa y arenosa a los que les fue agregado material zeolítico con CIC baja (Zme) y alta (Zcu). Las dosis de material zeolítico agregado fueron insuficientes para modificar la CIC del suelo con mayor contenido de arena (Puebla), textura en la que, a diferencia de texturas medias y pesadas, se ha reportado una respuesta positiva a la agregación de zeolita sobre las propiedades físicas y químicas del suelo (Huang y Petrovic, 1994; Perrin *et al.*, 1998; Ming y Allen, 2001). Con base en lo anterior, se estableció un experimento bajo condiciones de invernadero en el cual se agregaron dosis mayores del material zeolítico Zcu que en el experimento de campo. La Zcu fue utilizada como material zeolítico debido a que presentó un valor de CIC ($176 \text{ cmol}_+ \text{ kg}^{-1}$) mayor que Zme ($86.66 \text{ cmol}_+ \text{ kg}^{-1}$).

Algunas propiedades del suelo utilizado en este experimento son presentadas en el Cuadro 15.

Cuadro 15. Propiedades físicas y químicas del suelo utilizado en el experimento en maceta.

Propiedad	Método	Valor
pH en agua (1:2)	AS-02 ¹	5.6
CIC (cmol _c ·kg ⁻¹)	AS-13 ¹	10.7
Arcilla (%)		17.0
Limo (%)	AS-09 ¹	36.0
Arena (%)		47
Textura		Arenosa

¹NOM-021-RECNAT- 2001 (SEMARNAP, 2001).

5.3.1 Biomasa aérea y de raíz en avena

El coeficiente de determinación ($R^2=0.72$) indica una alta correlación (Fowler *et al.*, 1997) entre las variables biomasa aérea y biomasa radicular (Figura 17), lo cual es consistente con los valores reportados para cereales como la avena.

En ambas variables (biomasa aérea y radicular) ocurre un efecto negativo por la adición de material zeolítico, lo que se observa en los valores negativos de las pendientes (Figura 18 y 19) obtenidas de ambas relaciones biomasa-material zeolítico. Se aprecia una muy fuerte correlación ($R^2= 0.84$) entre la biomasa radicular y la aplicación de material zeolítico y una correlación alta ($R^2= 0.77$) entre la biomasa aérea y la aplicación de material zeolítico. Lo anterior indica que la

aplicación de material zeolítico afecta negativamente la acumulación de biomasa aérea y en un menor grado, la acumulación de biomasa radicular. El tratamiento con 30% de material zeolítico mostró un valor de biomasa aérea significativamente menor que el de 0% (Anexo 1). La respuesta anterior pareciera estar asociada a un efecto de toxicidad ocasionado por la presencia del sodio liberado a partir de la Zcu, que lo contenía como catión intercambiable ($54.3 \text{ cmol}_+, \text{kg}^{-1}$). Pirela *et al.* (1983) reportan igualmente una disminución significativa sobre el rendimiento de grano de maíz, que suponen fue debida a la liberación de Na^+ procedente de la zeolita.

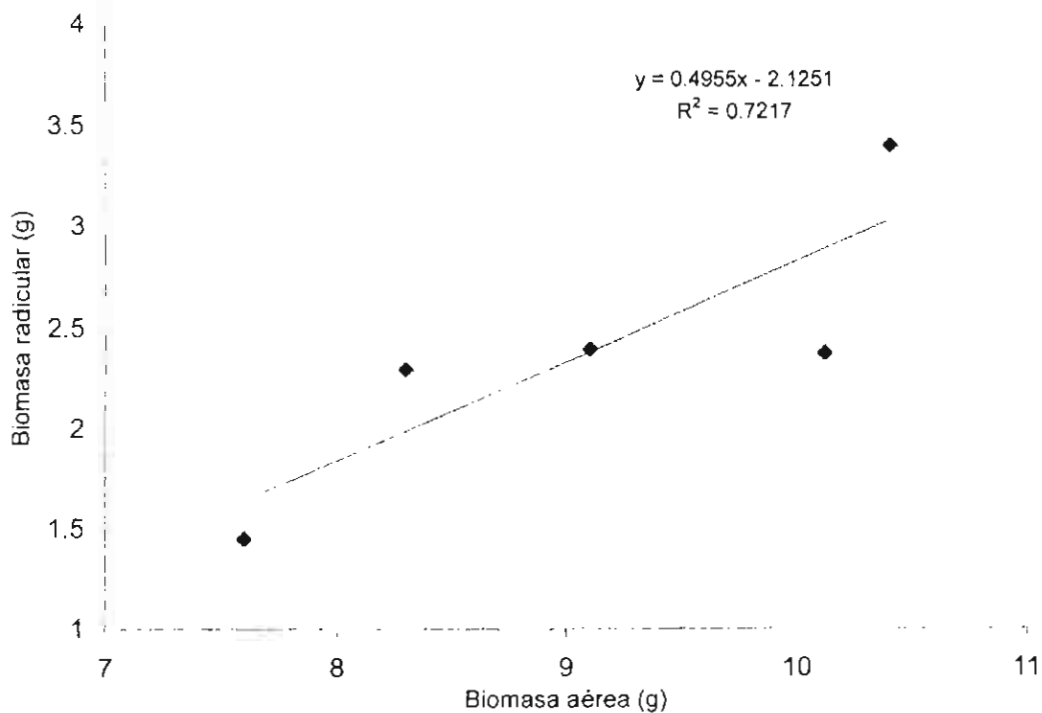


Figura 17. Relación de la biomasa aérea y biomasa radicular del cultivo de avena establecido en sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

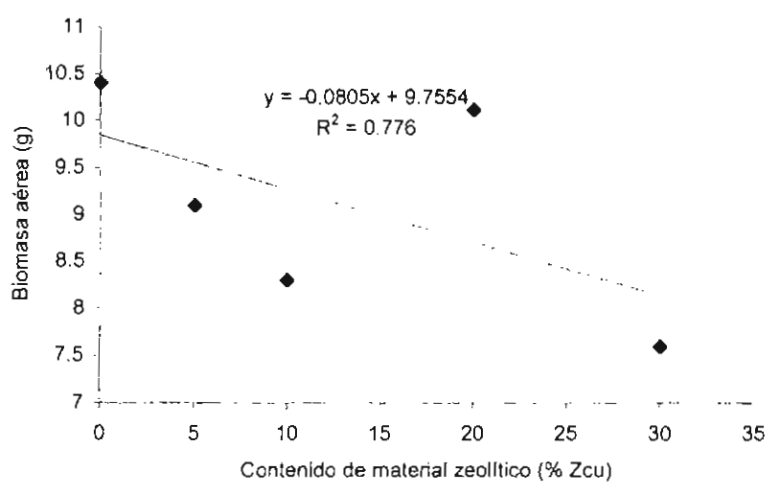


Figura 18. Relación de la biomasa aérea de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).

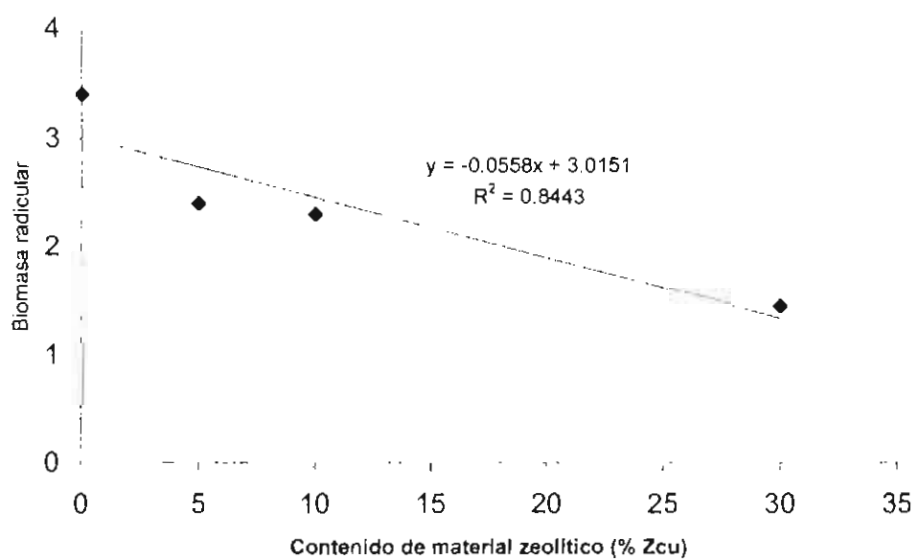


Figura 19. Relación de la biomasa radicular de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).

5.3.2 Nitrógeno en biomasa aérea

A diferencia del comportamiento observado en la biomasa aérea y radicular, el contenido de nitrógeno en biomasa aérea muestra una alta correlación a la aplicación del material zeolítico (5, 10, 20%). Sin embargo, esta tendencia disminuye al variar de 10% a 20% y resulta negativa cuando la cantidad de material zeolítico aplicado es del 30% (Figura 20). El bajo contenido de nitrógeno en el tejido en el tratamiento 0% de Zcu hace suponer que la cantidad aplicada fue superior a los requerimientos totales del cultivo por lo que actuó fitotóxicamente. Un comportamiento similar es reportado por Huang y Petrovic (1994). La cantidad de material zeolítico aplicada (5, 10 y 20%) parece que disminuyó este efecto fitotóxico al adsorber el amonio en exceso, permitiendo con ello una mayor recuperación de nitrógeno por la planta. Morton *et al.*, (1988) indican que el movimiento de NH_4^+ en suelos sin zeolita es más rápido que en aquellos adicionados con Zcp.

La adsorción de amonio por la Zcu provoca la liberación de cationes como el sodio que ocupa una posición menos alta en la secuencia de selectividad (Ames, 1960). Esta liberación aumenta al incrementarse la cantidad de material zeolítico en el sustrato. La presencia de cantidades cada vez mayores de sodio en la solución del sustrato explica la disminución en los incrementos de nitrógeno en tejido al variar la cantidad de Zcu del 5 al 10% y del 10 al 20%. Al parecer, esta liberación resulta tóxica al incrementarse la aplicación de Zcu del 20 al 30%, lo que se manifiesta en una pendiente negativa entre estos dos puntos (Figura 20). Este fenómeno está relacionado con una menor disponibilidad de nitrógeno en la solución del sustrato

como resultado de que Zcu en la concentración del 30% actuó como secuestrante del nitrógeno. Este último tratamiento mostró un valor de contenido de nitrógeno en biomasa significativamente menor que el tratamiento de 10 y 20% de aplicación de Zcu (Anexo 2).

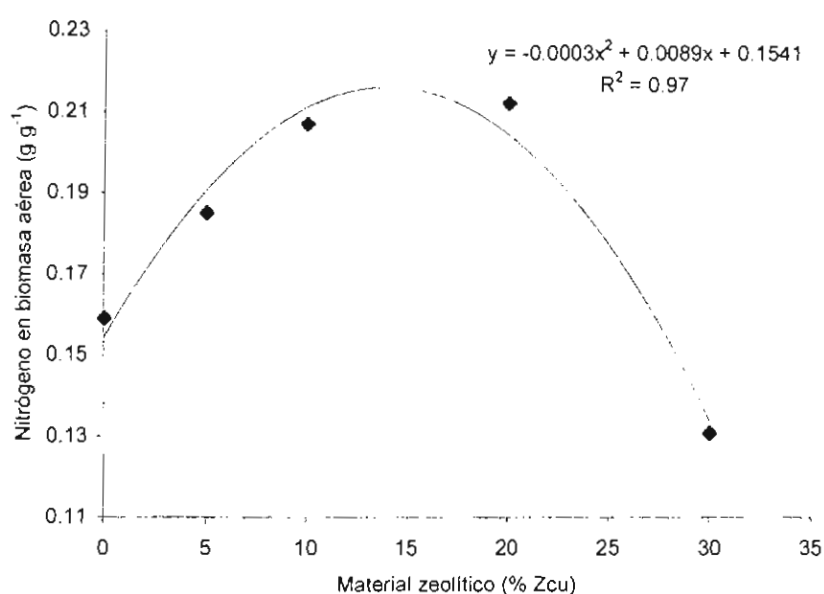


Figura 20. Relación del contenido de nitrógeno en la biomasa aérea de avena y el contenido de material zeolítico (0, 5, 10, 20, 30%Zcu).

5.3.3 Evapotranspiración.

Se obtuvo una alta correlación negativa ($R^2 = 0.86$) entre el consumo de agua y la aplicación de material zeolítico en los puntos de 0, 5, 10 y 20% (Figura 21), lo que

indica que existe una tendencia a que ocurra un menor consumo de agua al aumentar el % de Zcu. Este comportamiento cambia al agregar 30% de Zcu, lo que pudiera explicarse en parte como resultado de un menor crecimiento de la biomasa de la avena y por tanto de su tasa de transpiración. La liberación de sales a partir de la Zcu seguramente incrementó el potencial de soluto en la solución del sustrato.

Knowlton y White (1981) mencionan que la clinoptilolita llega a tener una mayor capacidad de retención de agua que la arena. Huang y Petrovic (1995, 1996) reportan que la cantidad de agua disponible para las plantas se incrementa al incrementar la cantidad aplicada de Zcp en 5 y 10% (peso) y que la tasa de evapotranspiración fue 6% superior en pastos crecidos en arena a la cual se le había agregado 10% (peso) de Zcp. Este comportamiento no se observó en el experimento (Anexo 3).

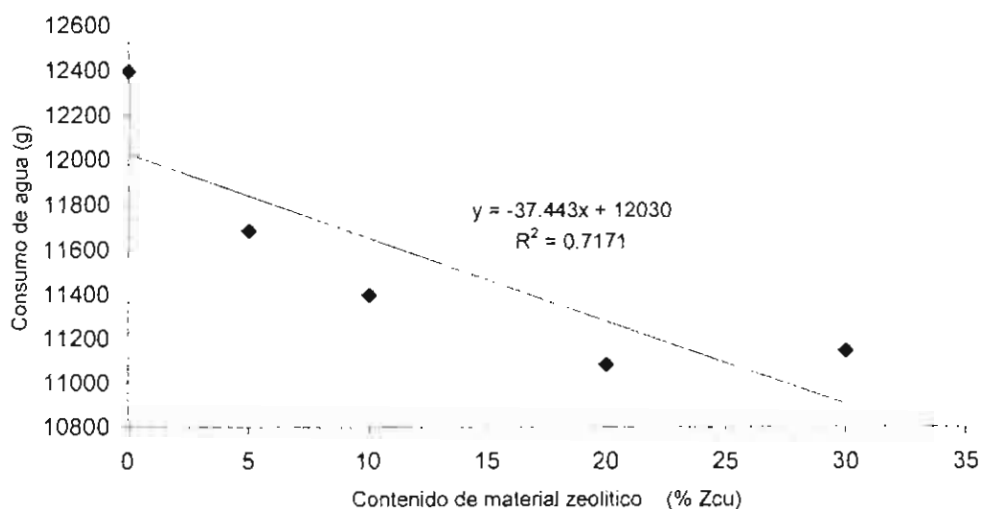


Figura 21. Relación del consumo de agua en el cultivo de avena y el contenido de material zeolítico (Zcu).

5.3.4 Amonio en solución

El contenido de amonio analizado en la solución de lavado no muestra una tendencia lineal en cuanto a la relación de esta variable y el contenido de material zeolítico (Figura 22). Investigaciones realizadas (MacKown y Tucker 1985; Huang y Petrovic, 1994) muestran que la adición de Zcp a suelos arenosos disminuía significativamente la cantidad de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ en soluciones de lavado por lo que la cantidad de este ión retenido en el suelo era mayor. Acorde con los resultados de MacKown y Tucker (1985) y Huang y Petrovic (1994), solo en el tratamiento con 30% de Zcu se encontró un valor significativamente inferior para esta variable (Anexo 4), lo que parece estar asociado a la capacidad del material para retener amonio adsorbido en su superficie interna y externa. Esto es consistente con el menor contenido de nitrógeno en tejido encontrado en el tratamiento de 30% de Zcu.

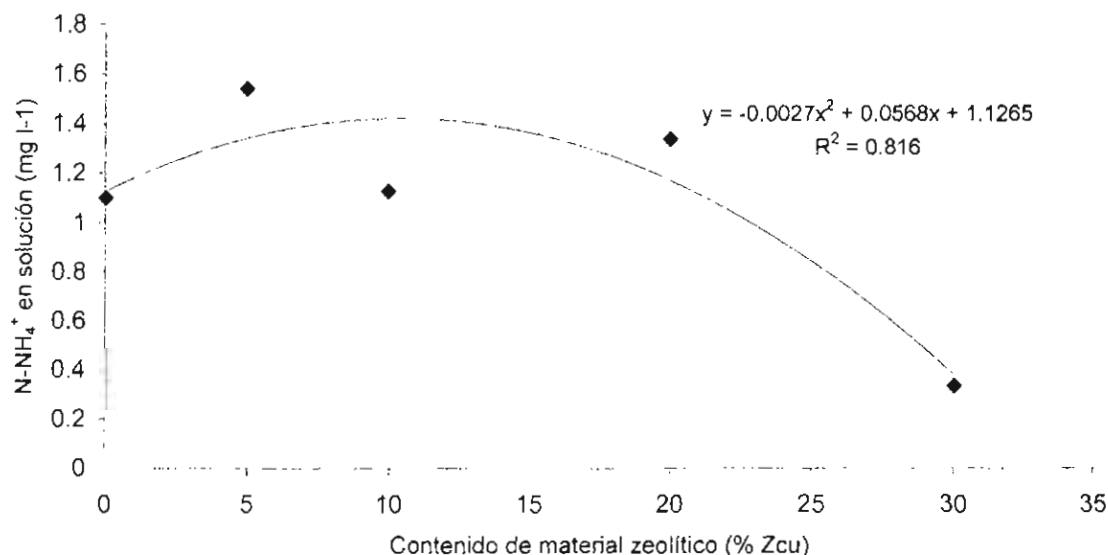


Figura 22. Relación del contenido de amonio en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

5.3.5 Nitratos en solución

Se encontró que en la solución de lavado el contenido de NO_3^- es mayor que el del NH_4^+ , lo cual concuerda con la información reportada por Morton *et al.*, 1988 en cuanto a la mayor presencia de nitratos en soluciones de lavado.

Huang y Petrovic (1994) determinaron experimentalmente que en arenas adicionadas con Zcp (9 a 1 v/v) disminuyeron las concentraciones de N-NO_3^- en soluciones de lavado, siendo proporcionalmente menores al incrementarse las concentraciones de nitrógeno aplicado. En forma consistente con lo reportado por estos autores, el tratamiento con 30% Zcu mostró un valor significativamente menor de nitratos en solución (Anexo 5); siendo que los demás tratamientos se comportaron igual. Esto muestra que solo la aplicación de 30% de Zcu logró disminuir la cantidad de nitratos en la solución de lavado (Figura 23), lo que parece ser resultado de una menor cantidad de amonio libre con posibilidades de sufrir el proceso de nitrificación.

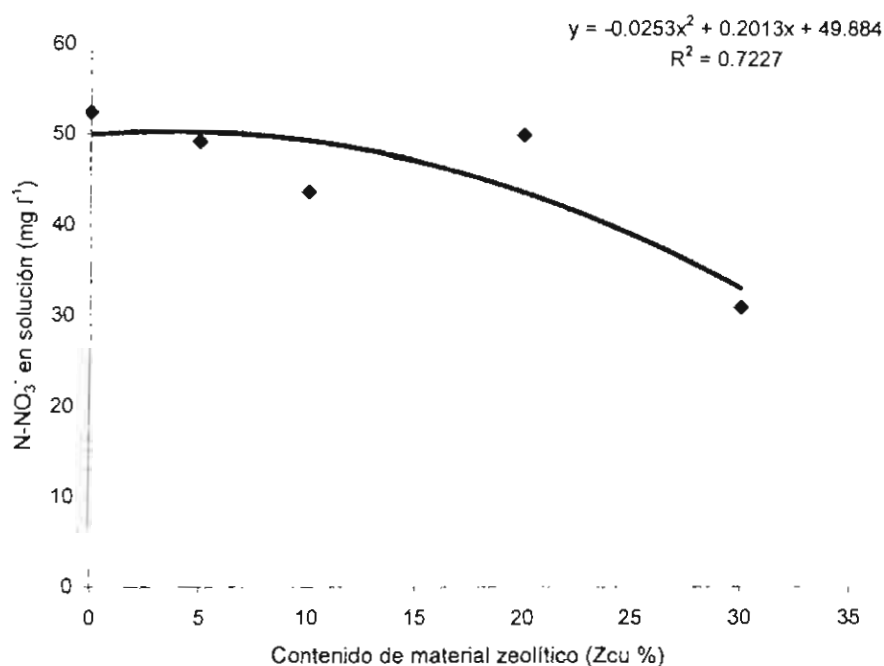


Figura 23. Relación del contenido de nitratos en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

5.3.6 Fósforo en solución.

No se encontró diferencia entre los tratamientos en cuanto a la variable fósforo en solución (Figura 24 y Anexo 6). Moller y Mogensen (1953) utilizando una zeolita sintética saturada con sodio incrementaron la cantidad de fósforo liberada a la solución del suelo, siendo observado igual fenómeno por Barbarick *et al.* (1990) al incrementar la relación zeolita clinoptilolita/roca fosfórica. En el experimento con Zcu, no se observó este comportamiento, quizá por el alto contenido de calcio ($86.8 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) en la Zcu, lo que pudo haber limitado la liberación calcio a partir del

fertilizante fósforo, inhibiendo con ello la liberación de fósforo a la solución de lavado.

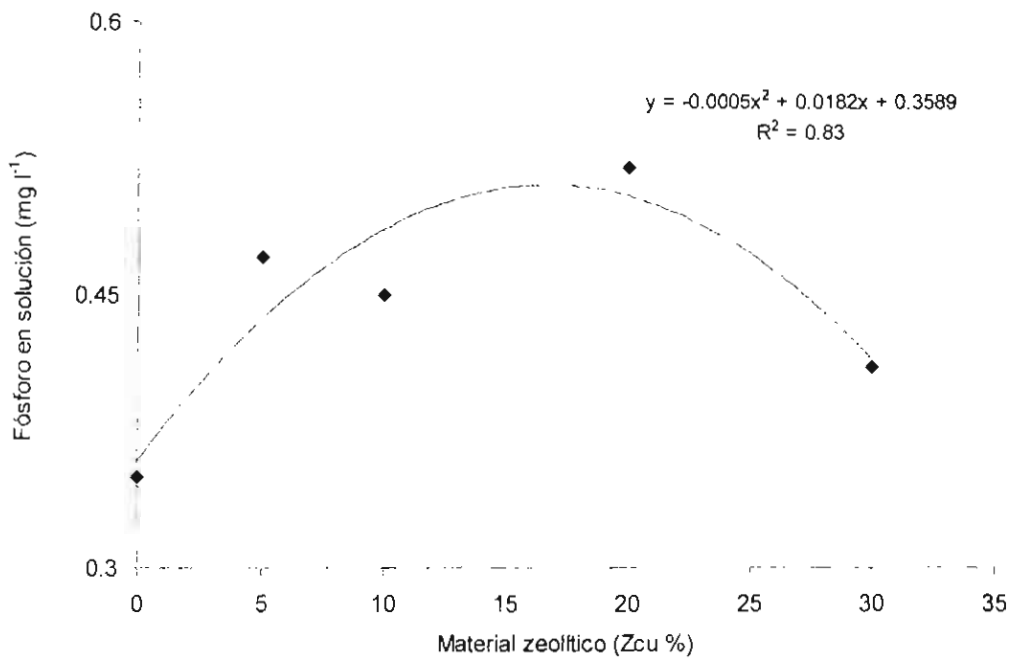


Figura 24. Relación del contenido de fósforo en la solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

5.3.2.5 pH en sustrato.

Con respecto a esta variable, se observa una alta correlación positiva ($R^2=0.96$) a la aplicación de material zeolítico (Figura 25). Esto coincide con lo reportado por Ming y Allen (2001), quienes indican que la aplicación de materiales zeolíticos generalmente incrementa el valor del pH. El incremento del pH es explicado como resultado de la

liberación de cationes contenidos en Zcu como el calcio ($86.8 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y sodio ($54.3 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) que al reaccionar con la solución del suelo ocasionan la formación de radicales OH^\cdot . Los valores de esta variable corroboran el supuesto de un aumento en la cantidad de sodio de la solución del suelo al incrementar la cantidad aplicada de Zcu. Esto apoya el supuesto de que la Zcu liberó cantidades importantes de sodio que ocasionaron efectos de toxicidad en el crecimiento del cultivo de avena (Anexo 7).

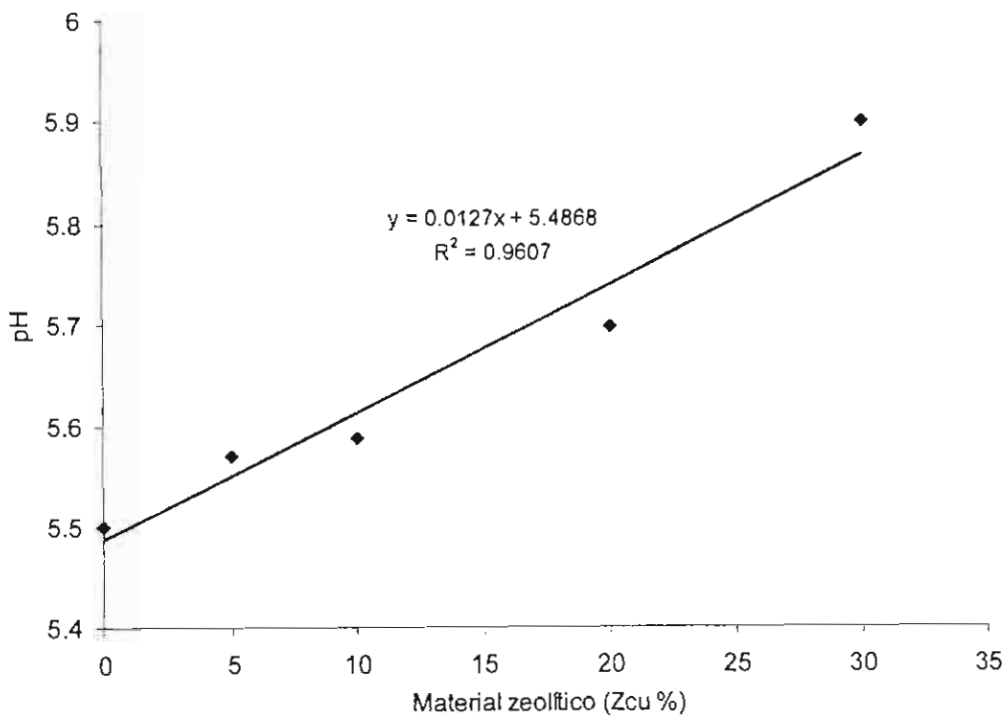


Figura 25. Relación del pH en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

VI. CONCLUSIONES

1. El análisis de materiales zeolíticos mediante DRX permitió determinar cualitativamente el contenido de la especie mineral zeolítica. La MEB no proporcionó información sobre la morfología típica de uno de los materiales zeolíticos estudiados.
2. Contrario a lo esperado, la CIC del material zeolítico (zeolita mexicana) no estuvo directamente relacionado con su contenido de clinoptilolita.
3. La técnica de saturación con acetato de amonio modificada (AAM) proporcionó valores de CIC mayores de los materiales zeolíticos que la de acetato de amonio (AM).
4. La aplicación de material zeolítico en campo (1.7 y 3.4 t ha^{-1}) no produjo incremento significativo sobre la altura, el área foliar y el rendimiento en grano en maíz.
5. La aplicación al suelo de material zeolítico sódico afectó negativamente el crecimiento del cultivo.
6. La aplicación de material zeolítico (30% peso base seca) disminuyó la cantidad de nitratos y amonio en solución de lavado, lo que indica una capacidad para retener amonio en su superficie.
7. El material zeolítico utilizado (Zcu) liberó gran cantidad de cationes que ocasionaron indirectamente un incremento en el pH del sustrato.

VII. LITERATURA CITADA

- Adriano, D., J. Albright, F. Whicker, I. Iskandar, C. Sherony. 1997. Remediation of metal and radionuclide contaminated soils. *In: Iskandar I, Adriano D., eds. Remediation of soils contaminated with metals. Science Reviews, UK. p 27-45*
- Allen, E.R., L.R. Hossner, D.W. Ming, D.L. Henninger. 1996. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Sci. Soc. Am. J. 60: 1467-1472*
- Ames, L.L. 1960. The cation sieve properties of clinoptilolite: *Am. Mineral. 45, 689-700*
- Ando, H., C. Mihara, K. Kakuda, G. Wada. 1996. The fate of ammonium nitrogen applied to flooded rice as affected by zeolite addition. *Soil Sci. Plant Nutr. 42 (3), 531-538*
- Barbarick, K.A., T.M. Lai, D.D. Eberl. 1990. Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghum-sudangrass. *Soil Sci. Soc. Am. j. 54: 911-916*
- Barrer, R.M. 1976. Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. *In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, L.B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press Elmsford, New York, 385-395.*
- Barrer, R.M. and M.B. Makki. 1964. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite: *Can. J. Chem. 42, 1481-1487.*
- Black, C.A., D. D. Evans, J.L. White, L.E. Ensminger, F.E. Clark. 1965. *Methods of soil analysis. Wisconsin.*
- Borchardt, W. 1995. *Crytallography. Ed. Springer-Verlag. New York.*
- Bosch, P. y I. Schifter. 1988. *La zeolita. Una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica. México.*
- Bouzo L., M. López, R. Villegas, E. García, J. Acosta. 1994. Use of natural zeolites to increase yields in sugarcane crop minimizing environmental pollution. *Trans. XV Congress Int'l Soc. Soil. Sci. 5a: 695-701*
- Brady, N.C. and R. Weil. 1999. *The nature and properties of soils. Prentice-Hall Inc. New Jersey.*
- Breck, D.W. 1974. *Zeolite molecular sieve: Wiley, New York, 771 pp.*
- Bremner, J.M. 1965. Organic forms of nitrogen. *In: C.A. Black (ed.). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy 9:1238-1255.*
- Broschat, T. 2001. Substrate nutrient retention and growth of container-grown plants in clinoptilolitic zeolite-amended substrates. *HorTechnology 11:75-78*

- Campbell, L., B. Davies. 1997. Experimental investigation of plan uptake of caesium from soils amended with clinoptilolite and calcium carbonate. *Plant and Soil* 189:65-74
- Carlino, J.L., W.A. Kimberly, E.R. Allen 1998. Evaluati3n of zeolite-based soilless root media for potted chrysanthemum production. *HorTechnology* 8: 373-378
- Chelishchev, N.F., N.S. Martynova, L.K. Fakina, B.G. Berenshtein. 1973. Ion exchange of heavy metals on clinoptilolite: *Dok. Akad. Nauk S.S.S.R.* 2217, 1140-1141
- Chimic, J. and S. Torma. 1992. Natural zeolite-possible improver of soil characteristics. *Journal of Pedologie a Meliorace*. Slovakia.
- Consejo de Recursos Minerales. 1991. Monografía geol3gica minera del estado de Sinaloa. Consejo de Recursos Minerales. M3xico
- Ferguson, G.A., I.L. Pepper, W.R. Kneebone. 1986. Growth of creeping bentgrass on a new media for turfgrass growth: clinoptilolite zeolite-amended sand. *Agron. J.* 78:969-980.
- Flaningen, E. 1983. Adsorption properties of molecular sieve zeolites. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp.33-43.
- Fowler, J., L. Cohen, P. Harvis. 1997. *Practical statistics for field biology*. John Wiley & Sons Ltd. England.
- Francis, C.A., J. Rutger, A. Palmer. 1969. A rapid method for plant leaf area estimation in maiz (*zea mayz* L.). *Crop Science* Vol 9. 1-6: 537-539
- Gottardi, G. 1978. Mineralogy and cristal chemistry of zeolites. In: *Natural Zeolites: Ocurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press Elmsford, New York, 135-143.
- Haidouti, C. 1997. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. *Sci. Total Eniron.* 208, 105-109
- Hay, R. 1978. Geologic occurrence of zeolites. In: *Natural Zeolites: Ocurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press Elmsford, New York, 113-132.
- Hawkins, D. 1983. Ocurrence and availability of natural zeolites. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp 69-78
- Hoof, J. and J.W. Roelofsen. 1991. Techniques of zeolite characterization. In: *Introduction to zeolite sciences and practise*. H. Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, eds. Elsevier Science Publishing Company INC. N York.
- Huang, Z., and A. Petrovic 1994. Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand bases golf green. *J. Enviromental . Qual.* 23-1190-1194

- INEGI, 1998. Cartas Edafológicas 1: 1000 000. Dirección General de Geografía. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. México.
- Iowa State University. 1989. How a corn plant develops. Cooperative Extension Service, Ames, Iowa.
- Kitsopoulos, K. 1999. Cation exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays and Clay Minerals*. 46: 688-696.
- Knowlton, G. and T. White. 1981. Termal study of types of water associated with clinoptilolite. *Clays Clay miner.* 29:403-411
- Lai, T.M., D.D. Eberl. 1986. Controlled and renewable release of phosphorus in soils from mixtures of phosphate rock and ammonium-exchanged clinoptilolite. *Zeolites* 6:129-132
- Lal, R. 1998. Soil quality and agricultural sustainability. Ann Arbor Press. Michigan.
- Lewis, M., F. Moore, K. Goldsberry. 1983. Ammonium-exchanged clinoptilolite and granulated clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp 105-111
- MacKown C., T.Tucker. 1985. Ammonium nitrogen movement in coarse-textured soil amended with zeolite. *Soil Sci Soc Am J* 49:235-238
- Mazur G., G. Medvid, T. Grigora. 1984. Use of natural zeolites for increasing the fertility of light-textured soils. *Pochvovedenie* 10:70-77
- Merkle, A.B. and M. Salughter. 1968. Determination and refinement of the structure of heulandite: *Amer. Mineral.* 53, 1120-1138
- Merlo, C., R. Robles. 1986. Cultivo de la avena (*Avena sativa*). *En: Robles R. (ed.). Producción de granos y forrajes*. Limusa. México pp 267-284
- Ming, D.W. 1986. Manufacturs soils for plant growth at a lunar base, p. 93-105. In: D.W. Ming and D.L. Henninger, eds. *Lunar base agriculture: soils for plant growth*. Amer. Soc. Agron.- Crop. Sci. Soc. Amer.- Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wis.
- Ming, D., E. Allen. 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. *Natural zeolites: Ocurrence, properties, aplicaciones*. In: Bish D. and Ming D. (eds). *Reviews in mineralogy and geochemistry* Vol 45: 619-654.
- Moirou, A., A. Xenidis, I. Paspaliaris. 2001. Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite. *Soil and sediment contamination* 10 (3): 251-267.
- Moller, J., and T. Mogensen. 1953. Use of an ion-exchanger for determinig available phosphorus in soils. *Soil Sci.* 76:297-306.
- Morton, T.J., A.J. Gold, And W.M. Sullivan. 1988. Influence of overwatering and fertilization on nitrogen losses from home lawns. *J. Enviroment. Qual.* 17:1124-130

- Mumpton, F. A. 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites: Molecular Sieves: Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf., pp 159-161
- Mumpton, F.A. 1983. Natural zeolites. In: Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp 33-43.
- Mumpton, F.A. 1976. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, L.B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press Elmsford, New York, pp 3-27.
- Mumpton F.A. and W. Ormsby. 1976. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. In: Clays Clay minerals , 24, 1-23
- Nishita, H., R.M. Haug. 1972. Influence of clinoptilolite on Sr90 and Cs137 uptakes by plants: Soil Sci. 114, 149-157
- Notario, J. I. Arteaga, M. González, J. Hernández. 1994. Response of alfalfa to a phillipsite-based slow release fertilizer. Commun soil Sci Plant Anal 25:2231-2245
- Nus, J.L. and S.E. Brauen. 1991. Clinoptilolitic zeolite an amendment for establishment of creeping bentgrass on sandy media. HortScience, Vol. 26(2) 117-119.
- Olsen, S.R. and L.E. Sommers. 1982. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Page, A.L., R.H. Miller, and D.R. Keeney eds., Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wis.
- Orozco, G., Rizo, R. (1998): Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispánica*, 1998, 33(1-4):335-349
- Pe-Piper, G. 2000. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada. *The Canadian Mineralogist* 38, 1215-1232
- Perrin, T., D. Drost, J. Boettinger, J. Norton. 1998. Ammonium loaded clinoptilolite: A slow release ammonium fertilizer for sweet corn. *J.Plant Nutrition* 21:515-530
- Pirela, H., D. Westfall, K.A. Barbarick. 1983. Use of clinoptilolite in combination with nitrogen fertilization to increase plant growth. In: Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp.113-124.
- Sands, D. 1993. Introduction to crystallography. Dover Publications Inc. N. York
- Seff, K. 1996. What can be in the channels and cavities of zeolites? In: Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology. H. Chon, S.I. Woo and S.E. Park, eds., Elsevier Science B.V. 1996. The Netherlands, pp. 267-293

- SEMARNAP. 2001. Norma Oficial Mexicana NOM-021-REC/NAT- 2001. Ley Federal sobre Metrología y Normalización. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, 17-X-2000.
- Semmens, M. 1983. Cation exchange properties of natural zeolites. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp. 45-53.
- Shaw, D.J. 1977. Introducción a la química de superficies y coloides. Ed. Alhambra, Serie Exedra 54. Madrid.
- Sheppard, R. 1983. Characterization of zeolitic material in agricultural research In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press 1984. Colorado, pp. 79-87.
- Shoji, S., T. Nogi, J. Takahashi, G. Wada. 1976. The fate of fertilizer nitrogen applied to the paddy field and its absorption by rice plant. 8 comparative studies of the fate of basal nitrogen and the absorption by rice plants in different paddy fields. *Proc. Crop. Sci. Soc. Jpn.*, 45, 226-231
- Soca M., R. Ruz, C. Peña. 1991. Determinación de la dosis de zeolita natural en el pasto *Sorghum vulgare* y suelo solonchizado gleyoso. In: Rodríguez G., González J., eds. *Zeolita 91: Memoirs of the 3rd Int'l Conference Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Cuba, p 44-46
- Standard methods for examination of water and wastewater 20th edition. 1998. Clesceri, L., A. Greenberg, A. Eaton (eds). American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Swardi, G., M. Ninaki. 1994. The quality of natural zeolites from Japan and Indonesia and their application effects for soil amendment. *J. Agri Sci. Tokio* 39:133-148
- Tan, H.K. 1993. Principles of soil chemistry. 3th edition, Marcel Decker, Inc. New York.
- Tsitsishvili, G.V., T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov and L.D. Filizova. 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood Limited. England.
- Vaughan, D., 1978. Properties of natural zeolites. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press Elmsford, New York, pp. 353-371.
- Wild, A., K.C. Cameron. 1980. Leaching of nitrate through soils and environmental considerations with special reference to recent work in the United Kingdom. In "Soil nitrogen as fertilizer or pollutant," *Proc. IAEA/FAO Symp.*, Piracicaba, Brazil, 1978. pp 289-306. IAEA, Viena.

ANEXOS.

Anexo 1. Valores promedio y desviaciones estándar de biomasa aérea y radicular.

Tratamiento % Zcu	Biomasa aérea (g)	Biomasa de raíz (g)
0	10.4 ^a	3.4 ^a
5	9.1 ^{bc}	2.4 ^{abc}
10	8.3 ^{bc}	2.3 ^{abc}
20	10.1 ^a	2.38 ^{ab}
30	7.6 ^{bc}	1.45 ^{bc}

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística ($P \leq 0.01$)

Anexo 2. Valores promedio de nitrógeno contenido en biomasa aérea de tratamientos suelo-material zeolítico.

Tratamiento % Zeolita	Nitrógeno total en biomasa aérea (g).
0	.159 ^{ab}
5	.185 ^{ab}
10	.207 ^a
20	.212 ^a
30	.131 ^b

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística ($P \leq 0.01$).

Anexo 3. Valores promedio de la variable consumo de agua.

Tratamiento % Zeolita	Agua (g)
0	12396 ^a
5	11685 ^a
10	11460 ^a
20	11085 ^a
30	11148 ^a

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística ($P \leq 0.05$)

Anexo 4. Valores promedio del contenido de amonio en la solución de lavado del sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

Tratamiento % Zeolita	N-NH ₄ ⁺ en solución (mg l ⁻¹)
0	1.10 ^a
5	1.11 ^a
10	1.13 ^a
20	1.34 ^a
30	0.33 ^b

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística ($P \leq 0.01$)

Anexo 5. Valores promedio del contenido de nitratos en solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

Tratamiento % Zcu	Nitratos en solución (mg l ⁻¹)
0	52.4 ^a
5	49.2 ^a
10	43.8 ^a
20	50.0 ^a
30	31.5 ^b

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística (P≤0.05)

Anexo 6. Valores promedio de fósforo en solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

Tratamiento % Zeolita	Fósforo en solución mg l ⁻¹
0	0.37 ^a ± 0.06
5	0.45 ^a ± 0.05
10	0.40 ^a ± 0.10
20	0.48 ^a ± 0.07
30	0.41 ^a ± 0.03

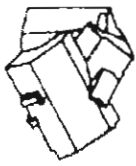
Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística (P≤0.05)

Anexo 7. Valores promedio de pH en solución de lavado obtenida en el sustrato suelo-material zeolítico (Zcu).

Tratamiento % Zeolita	pH
5	5.53 ^b ±
10	5.55 ^b ±
20	5.57 ^b ±
30	5.84 ^a ±

Valores promedio con la misma letra indican igualdad estadística (P<0.01).

IX DIFUSIÓN DE RESULTADOS



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Calle Alenza 13, 28011, Madrid
Tel. +34 91 5782285-6

MEMBERIA ORDINARIA: como Director Responsable de la Edición del Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, hace constar que el trabajo referido

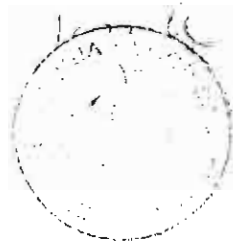
SE REALIZA EN EL ÁMBITO DE LA INVESTIGACIÓN Y TÉCNICA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS NATURALES DE USO COMERCIAL

Y VÁLIDAMENTE

EN EL ÁMBITO DE LA INVESTIGACIÓN Y TÉCNICA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS NATURALES DE USO COMERCIAL, por el Sr. FÉLIX GONZÁLEZ

El Sr. FÉLIX GONZÁLEZ, con D.N.I. nº 40.000.000-1, en fecha 26 de Enero de 2013

se compromete a publicar los resultados de su trabajo en el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía



Caracterización mineralógica y técnica de materiales zeolíticos naturales de uso comercial.

Caracterización de materiales zeolíticos comerciales

Antonio Flores Macías¹, Pedro Bosch Giral², Victor Lara Corona³, Victor Ordaz Chaparro⁴, José I. Cortés Flores⁴, Fernando De León González¹.

¹Laboratorio de Fisiología y Tecnología de Cultivos, Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, 04960 México D.F., México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, México D. F., México

³Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Michoacán y La Purísima, México D.F., México.

⁴Instituto de Recursos Naturales. Colegio de Postgraduados. Km. 35.5 Carr. México-Texcoco. Montecillo, Edo de México

Dirección de correspondencia:

Antonio Flores Macías. Laboratorio de Fisiología y Tecnología de Cultivos,
Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, 04960
México D.F., México.

Tel.: 5483 71 96

Fax: 5483 71 68

e-mail: floresm@att.net.mx

RESUMEN.

Es frecuente que en investigaciones que experimentan con zeolitas como intercambiadores iónicos no se conozcan sus características. Este trabajo compara los resultados mineralógicos, morfológicos y de composición química de dos materiales zeolíticos caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersiva de rayos X (EDS). Se discuten los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) obtenidos mediante las técnicas de saturación con acetato de amonio (SAM), acetato de sodio (SAS) y acetato de amonio modificado (SAMM). El estudio mediante DRX de ambos materiales zeolíticos mostró la presencia de clinoptilolita (Zcp) en grados del 90% y del 45%. Los valores de CIC obtenidos son significativamente diferentes, encontrándose los valores más bajos con las técnicas de SAM y SAS. Contrariamente a lo esperado, la muestra con mayor contenido en clinoptilolita presentó los valores menores de CIC, mientras que la de menor contenido mostró los valores más altos. Los resultados de CIC sugieren que la utilización de una u otra técnica podría subestimar o sobreestimar las interacciones de intercambio iónico cuando el material zeolítico fuera destinado a una aplicación como intercambiador catiónico. Los datos de DRX y CIC indican que un elevado contenido mineralógico de clinoptilolita no siempre está asociado con una alta CIC.

Palabras clave: Clinoptilolita, mordenita, DRX, MEB, zeolitas naturales, intercambiador iónico, capacidad de intercambio catiónico (CIC).

ABSTRACT.

One of the most common limitations of the research work on zeolites as ionic exchangers is that the used natural zeolite features are unknown. This work compares the crystallographic and morphological properties as well as the semiquantitative chemical composition of two materials. The used techniques were X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). The cation exchange capacity (CEC) values obtained through the saturation techniques with ammonium acetate (SAM), sodium acetate (SAS) and modified ammonium acetate (SAMM) are also shown. The XRD study of both zeolites showed the presence of clinoptilolite (Zcp) in a percentage of 90% and 45%. The CEC values obtained through SAM, SAS and SAMM are substantially different, the lower values were obtained using the SAM and SAS techniques. Unexpectedly, the higher clinoptilolite-zeolite content showed lower CEC values, while the less one registered the highest values. CEC results suggest that the use of one or the other technique might underestimate or overestimate the ionic exchange interactions when the zeolite was meant to function as a cation exchanger. According to the XRD and CEC data, the clinoptilolite content of a zeolite material is not always related to a high CEC level.

Key words: Clinoptilolite, Mordenite, Natural zeolites, XRD, SEM, Ion exchanger, Cation exchange capacity (CEC).

INTRODUCCION.

Las zeolitas son un grupo de aluminosilicatos hidratados con estructura cristalina tridimensional formada por tetraedros de SiO_4^{4+} , en los que la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} crea un valor de carga negativo que le confiere al mineral una alta capacidad de intercambio catiónico. En las zeolitas naturales, el intercambio catiónico ocurre en la superficie externa e interna del cristal, lo que las coloca como uno de los mejores intercambiadores ya que sus capacidades son del orden de 2 a 3 meq/g (Mumpton, 1983 y 2000).

A partir de 1950 varias investigaciones relacionadas con las zeolitas han aparecido en la literatura técnica. Se publican datos sobre su aparición en rocas sedimentarias de origen volcánico, sus valiosas propiedades físicas, químicas y su potencial presente y futuro en aplicaciones tecnológicas en diversas áreas industriales (Galindo *et al.*, 2000; Colela *et al.*, 2001) o agrícolas (Buondonno *et al.*, 2000). Sin embargo, uno de los defectos más comunes en la información recogida es que no se conocen las características de las zeolitas utilizadas. En otras ocasiones, los resultados son de limitado valor debido a que las muestras se prepararon en forma inadecuada, se usaron muestras diferentes considerándolas como idénticas, o bien, no hubo un conocimiento del comportamiento químico de las zeolitas, todo lo cual ha contribuido a dificultar la interpretación y reproducción de los resultados experimentales (Sheppard, 1983; Seff, 1996).

Métodos como la DRX (Hoof y Roelofsen, 1991), MEB y el estudio de propiedades específicas, como la capacidad de intercambio catiónico son los más utilizados para caracterizar una zeolita (Pe-Piper, 2000). Para la determinación de esta última propiedad en zeolitas, se suele utilizar el método de saturación con acetato de amonio (SAM) como si se tratara de arcillas (Kitsopoulos, 1999), aunque también existen el de saturación con acetato de sodio (SAS) y el modificado de acetato de amonio (SAMM).

En el presente trabajo, se muestran los resultados obtenidos al estudiar muestras de material zeolítico que, por sus propiedades, están siendo utilizados como intercambiadores iónicos en el tratamiento de aguas residuales y en aplicaciones agropecuarias. Los objetivos del estudio incluyeron: 1) Determinar la composición mineralógica de la fase zeolítica de los dos materiales estudiados, 2) comparar la composición de la fase zeolítica con los valores de CIC determinados mediante tres técnicas de laboratorio y 3) Conocer, en ambas muestras, algunas propiedades químicas y físicas de interés en investigación aplicada.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Una de las muestras de material zeolítico investigadas procede de Cuba (Zcu) y la otra de México (Zme). La primera, fue proporcionada por la empresa Productos Siderúrgicos Coper S.A., la segunda proviene de un yacimiento explotado por Mina Monte Carlo S.A. de C.V. ubicado en, Sinaloa (México).

Zme es el producto de actividad volcánica de un ambiente geológico esencialmente integrado por rocas volcánicas sin diferenciar y deformadas del Cenozoico, que se distinguen por estar abiertas y deformes. Principalmente, se aprecian andesitas con zeolitas, tobas y brechas; localmente riolitas, ignimbritas y lavas del Terciario inferior continental (CRM., 1991).

Zcu procede de depósitos de zeolitas vinculados a las secuencias de las cuencas de retroarco de edad Cretácico y Paleoceno-Eoceno y a las secuencias superiores de la zona axial del arco Cretácico. Se forman clinoptilolita, mordenita y, en menor medida, montmorillonita por la transformación del vidrio volcánico contenido en las tobas, de composición intermedia a ácida. La clinoptilolita sustituye pseudomórficamente los fragmentos de vidrio volcánico, mientras que la mordenita se forma posteriormente a ésta (Orozco y Rizo, 1998).

Para su caracterización, se realizaron por triplicado los diferentes análisis, siendo elegidas al azar las muestras obtenidas de los lotes proporcionados por los proveedores. El estudio cristalográfico fue realizado por DRX mediante un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre, y a un monocromador de haz difractado, utilizando para las identificaciones las fichas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). La velocidad angular para obtener el difractograma fue de 0.020 grados/segundo.

Se determinó la morfología utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 y la composición química mediante analizador EDAX con detector de zafiro. Los gránulos utilizados en el estudio fueron montados en un portamuestras y sometido a un baño de evaporación de oro en frío (sputtering), en cámara de vacío marca Denton Vacuum Desk 2, con la finalidad de mejorar su conductividad eléctrica. En cada muestra estudiada se realizaron las determinaciones en un área de barrido de un milímetro cuadrado, eligiendo al azar tres puntos de observación. Para la determinación química semicuantitativa se utilizó la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS). Las muestras para las determinaciones elementales fueron igualmente elegidas al azar del lote de zeolita, molida en

mortero hasta tamaño de malla 120 y compactada en prensa manual hasta obtener una pastilla de cinco milímetros de diámetro por tres de espesor.

A cada material zeolítico se le determinó por triplicado su capacidad de intercambio catiónico (CIC) mediante el método de saturación con acetato de amonio (SAM 24 h) (Chapman, 1965), con acetato de sodio (SAS 24 h) (Chapman, 1965) y con acetato de amonio modificado (SAMM 240 h) (Kitsopoulos, 1999). También, utilizando técnicas convencionales de laboratorio (SEMARNAP, 2001), se estudiaron el pH, la conductividad eléctrica, los cationes intercambiables, la densidad aparente, la densidad real, la capacidad de campo, el punto de marchitamiento permanente, el punto de saturación y la granulometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La composición mineralógica de ambas muestras presenta un alto contenido de fase zeolítica. Ambos difractogramas (Fig. 1 y 2) coinciden con la ficha de identificación de la clinoptilolita 25-1349 (JCPDS). Además de la clinoptilolita, la muestra Zcu presenta picos que corresponden a la mordenita (ficha 29-1257). Estimaciones cuantitativas a partir de la intensidad de los picos de difracción (Hoof y Roelofsen, 1991; Sands, 1993; Borchardt, 1995) indican que Zcu está formada por alrededor de un 45% de clinoptilolita (Zcp) y de un 55% de mordenita (Zmo).

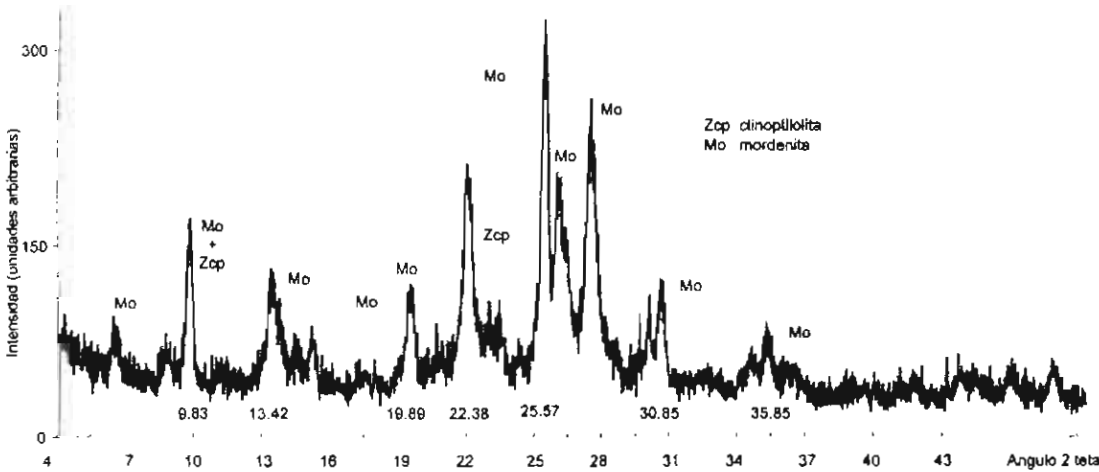


Figura 1. Difractograma de la zeolita natural Zcu

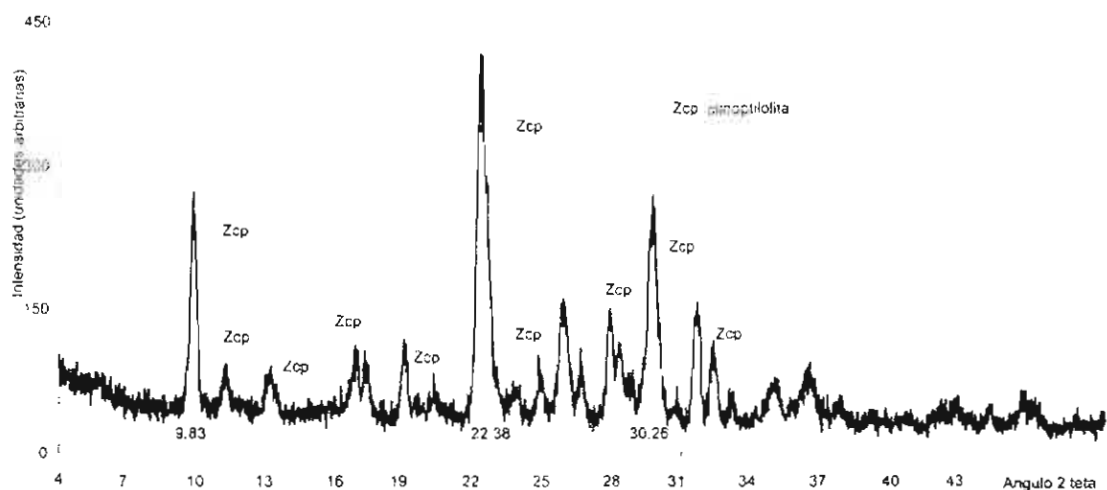


Figura 2. Difractograma de la zeolita natural Zme

La composición mineralógica de Zme muestra una fase zeolítica constituida de clinoptilolita en cantidad cercana al 90%, estando constituido el 10% restante por cuarzo y otros compuestos amorfos.

El estudio morfológico mediante MEB de la Zcu (Fig. 3), no mostró las formaciones típicas de placas de clinoptilolita y tampoco las formaciones filamentosas características de mordenita (Mumpton y Ormsby, 1976). Sin embargo, pudieron apreciarse morfologías similares a lájas, aparentemente cubiertas por partículas más pequeñas de algún otro material, seguramente mordenita. La Zme (Fig. 4) muestra formaciones de placa cuyo tamaño varía entre 5 y 8 micrones con un espesor de 1 a 3 micrones, en las que se aprecia la característica forma de "ataúd" de la clinoptilolita (Mumpton y Ormsby, 1976).

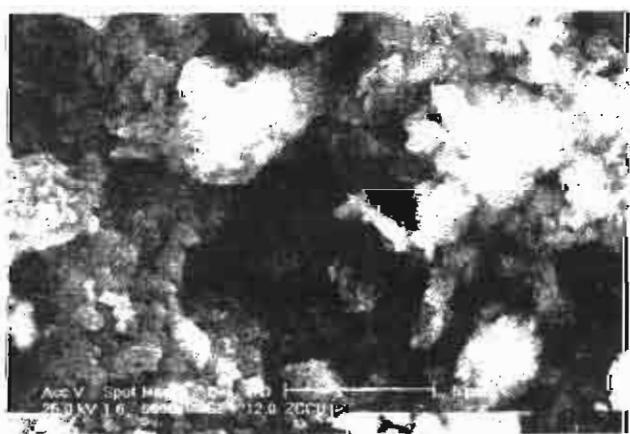


Figura 3. Micrografía de Zcu en la que se aprecian algunas formas parecidas a lájas recubiertas por partículas más pequeñas.

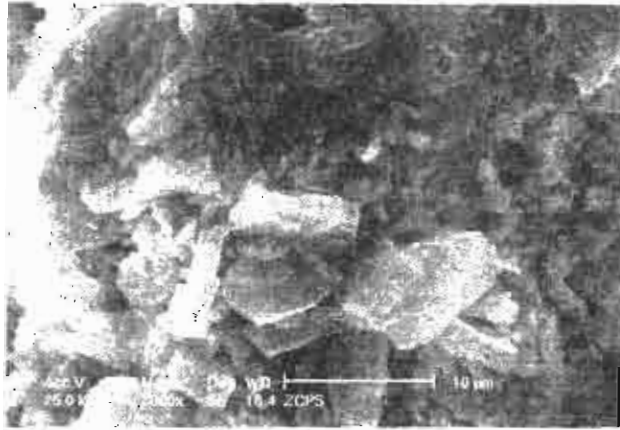


Figura 4. Micrografía de Zme en la que se aprecian placas desarrolladas con la morfología típica de "ataúd" de la especie clinoptilolita.

El espectro EDS de composición química semicuantitativa de ambas zeolitas (Tabla I, Fig. 5), muestra la presencia de los cationes típicos de éstos minerales, sin encontrarse entre estos formas nitrogenadas, lo que coincide con lo indicado por otros autores (Lewis, 1981; Pirela et al., 1983; Pe-Piper, 2000).

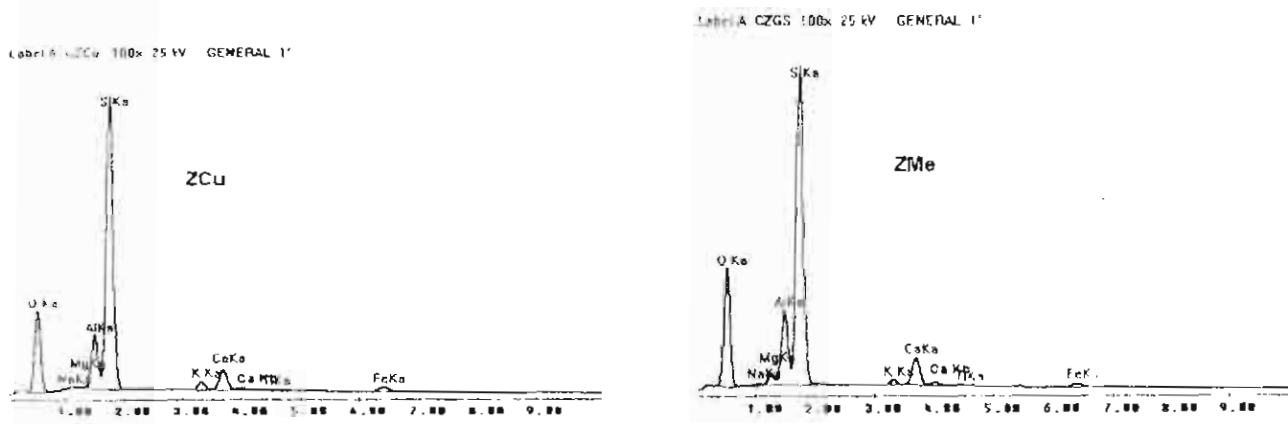


Figura 5. Espectro EDS de composición química semicuantitativa de Zcu y de Zme.

La presencia de una alta relación molar Al/Si en la composición química en ambas muestras zeolíticas, permite esperar una elevada estabilidad térmica y resistencia a los agentes ácidos, característica deseable en aplicaciones prácticas.

Tabla I. Composición elemental (% peso)

Elemento	Zme	Zcu
MgO	1.8	0.8
Al ₂ O ₃	8.7	7.7
SiO ₂	35.9	39.8
K ₂ O	0.6	1.5
CaO	3.8	3.4
TiO	0.2	0.21
Fe ₂ O ₃	1.5	1.9
Na ₂ O	-	1.2

Como es característico de las zeolitas calcico-sódicas, Zcu (Tabla II) contiene predominantemente calcio y sodio en las posiciones intercambiables, lo cual coincide con los valores de los cationes más abundantes reportados para la especie mordenita y clinoptilolita, (Gottardi, 1978). El pH de alcalinidad media, de este material, es influido por la presencia abundante de los cationes mencionados, en forma similar al reportado por otros autores (Ferguson *et al.*, 1986).

Tabla II. Propiedades de la zeolita cubana Zcu y de la mexicana Zme determinadas en laboratorio (Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT- 2001). Se presentan datos de una zeolita sódica.

Propiedades		Zcu	Zme	Zcp*
pH en agua	(1:2)	8.02	7.70	8.2
Conductividad eléctrica	(dS m ⁻¹)	0.940	0.480	0.2
Cationes intercambiables (meq/g)	Na ⁺	.5434	0.7642	126
	Ca ⁺⁺	.868	.0885	.020
	Mg ⁺⁺	.232	.0390	.04
	K ⁺	.135	.0048	.48
Densidad aparente	(g cm ⁻³)	0.96	0.96	-
Densidad real	(g cm ⁻³)	2.24	2.20	2.10
Capacidad de campo	0.3 bar	19.5	19.34	-
Punto de marchitamiento permanente	15.0 bar	17.8	12.75	-
Punto de saturación		42	39.34	-
Tamaño de partícula (%)	>2.00 mm	6.9	2.4	-
	1.00 a 1.99 mm	63.2	41.3	84.6
	0.425 a 0.999 mm	27.5	53.7	13.9
	< 0.425 mm	2.4	2.7	1.5

*Zeolita clinoptilolita sódica (Ferguson *et al.*, 1986)

En comparación con la Zcu, la Zme muestra cantidades considerablemente menores de cationes, lo que parece estar más asociado con una baja capacidad de intercambio, que a la no presencia de estos en

el mineral. El análisis granulométrico indica que ambas muestras están constituidas al menos en un 90% por gránulos comprendidos entre 0.99 y 2.0 mm, por lo que el tipo de grano se asemeja al de una arena gruesa (Brady y Weil, 1999). Sin embargo, la Zcu muestra una mayor proporción de granos pequeños que deben favorecer valores mayores en su CIC (Nus y Brauen, 1991).

Se encontraron diferencias significativas para los valores de CIC (Tabla III), determinados mediante las técnicas SAM, SAS y SAMM.

Tabla III. Promedios y desviaciones estándar de los valores de CIC (meq/g) analizados mediante tres técnicas.

Técnica	Tiempo de saturación	Zcu	Zme
SAM	24 h	1.4206 ± 0.72	0.1443 ± 0.05
SAS	24 h	1.0595 ± 0.68	0.1535 ± 0.07
SAMM	240 h	1.7600 ± 2.00	0.8666 ± 5.68

La Zcu muestra diferencias altamente significativas entre los valores de CIC obtenidos por las tres técnicas. La diferencia significativamente menor de CIC entre la técnica de saturación con acetato de amonio y la que utiliza acetato de sodio, podría explicarse al suponer que el potasio existente en la zeolita no fue reemplazado por el sodio de la solución de saturación, ya que este último ocupa una posición más baja en la secuencia de selectividad catiónica de la clinoptilolita (Huang y Petrovic, 1994); también, podría no haber sido suficiente la cantidad de acetato de amonio utilizada en SAS para reemplazar el sodio procedente de la solución de saturación NaOAc y el contenido en la zeolita (0.5434 meq/g). El valor de CIC obtenido mediante SAM es significativamente menor al obtenido mediante SAMM como resultado del menor tiempo utilizado en la saturación con acetato de amonio, 24 h y 240 h respectivamente. El tiempo es una variable importante para que ocurra el reemplazamiento de los cationes adsorbidos a la zeolita (Kitsopoulos, 1999).

El valor de CIC tan bajo (SAM y SAS) y bajo (SAMM) de Zme, coincide con los valores registrados por otros investigadores para materiales que contienen clinoptilolita, pero que no indican el contenido porcentual de ésta (Broschat, 2001). La diferencia altamente significativa entre los valores de CIC obtenidos por SAM y SAS y los encontrados con SAMM se debe al tiempo de saturación, considerablemente mayor para este último método. Sobresale el hecho de que Zme presente una alta

proporción de clinoptilolita pero, al contrario de lo esperado, el valor de CIC es muy bajo. Este material, cuyo análisis difractométrico muestra un contenido de clinoptilolita del 90%, presenta valores de CIC por debajo del rango de entre 1.60 y 3.00 meq/g que caracteriza a la especie clinoptilolita (Lewis et al., 1983, Ferguson et al., 1986); ello, podría estar relacionado con el bloqueo de anillos y canales internos de la zeolita. Las zeolitas pueden sufrir este fenómeno, perdiendo su utilidad como intercambiadores cuando iones o moléculas congestionan el espacio interno e impiden la difusión y el intercambio a través de éste (Seff, 1996). Los datos de densidad aparente y densidad real, que coinciden con lo reportado por otros autores (Tabla I), indican que ambas zeolitas presentan un espacio poroso similar (56%), lo que sugiere que la superficie interna de la Zme no es accesible y por lo tanto no ocurren la difusión y el intercambio antes mencionados.

Valores mayores de CIC se encontraron en Zcu (contenido en clinoptilolita 45%), que coinciden con los reportados por diversos investigadores (Ferguson et al., 1986; Allen et al., 1996). El bajo contenido de clinoptilolita de este material no disminuyó el valor de CIC debido a que estaba combinada conordenita, zeolita que en estado de alta pureza también presenta valores de CIC tan elevados como 2.30 meq/g (Barrer, 1976), no es sorprendente entonces que aún sin ser una clinoptilolita pura muestre un elevado valor de CIC.

Finalmente, los datos de capacidad de campo y punto de marchitamiento permanente (Tabla II) muestran que la Zme presenta un mayor porcentaje de agua disponible que la Zcu, característica deseable en aplicaciones agrícolas.

CONCLUSIONES.

La determinación mineralógica realizada mediante DRX resultó ser el principal método para reconocer la presencia de zeolita en materiales que contenían otros minerales.

La muestra zeolítica que tuvo mayor contenido en clinoptilolita y la morfología típica de esta especie mineral, presentó un valor relativamente bajo de CIC, probablemente como resultado de un bloqueo de los anillos y de los canales internos del material. Materiales que presentan este fenómeno, no cumplen con las características de un intercambiador iónico. Por lo tanto, no debe asumirse que la riqueza en clinoptilolita de un material zeolítico es un indicador correlacionado con una alta CIC. Lo anterior indica

que para la utilización de zeolitas como intercambiadores iónicos debe de realizarse, además de la correcta caracterización mineralógica, la determinación de su CIC.

Las tres técnicas usadas para determinar la CIC dan resultados significativamente diferentes, lo que indica que las técnicas utilizadas para determinar esta propiedad en las arcillas (SAM y SAS) y que han sido utilizadas comúnmente en zeolitas, no son igualmente útiles, ya que éstas últimas requieren un periodo mayor de saturación.

La presencia abundante de sodio y de calcio como cationes intercambiables en una de los materiales zeolíticos (Zcu) podría ser un factor limitante para utilizarla en aplicaciones en las que la liberación de estos elementos pudieran ocasionar problemas al sistema estudiado.

REFERENCIAS.

Allen, E., Hossner, L., Ming, D., Henninger, D. (1996): Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60. 1467-1472.

Barrer, R. (1976): Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. In: *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use.* Sand L.B. and F.A. Mumpton eds. Pergamon Press 1978. New York., 385-397.

Borchardt, W. (1995): *Crytallography.* Ed. Springer-Verlag. N. York.

Brady, N.C. y Weil, R. (1999): *The nature and properties of soils.* Prentice-Hall Inc. New Jersey.

Broschat, T. (2001): Substrate nutrient retention and growth of container-grow plants in clinoptilolitic zeolite-amended substrates. *HorTechnology* 11,75-78.

Buondonno, A., Coppola, E., Caianiello, A., Di Sarno, I., Langella, A., Marino, R. (2000): Short-term effects of Italian zeolitic tuffs on the availability of beneficial and toxic elements. In: *Natural Zeolites for the Third Millenium.* C. Colella and F. A. Mumpton eds., 2000 De Frede Editore, Nápoles, Italia, 459-470.

Chapman, H. (1965): Cation exchange capacity. In *Methods of soil analysis (number 9 in Series Agronomy), Part 1,* A. Black, (Editor). American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, 891-901.

CRM., 1991. *Monografía geológica minera del estado de Sinaloa.* Consejo de Recursos Minerales. México

Ferguson, G.A., Pepper, I.L., Kneebone, W.R. (1986): Growth of creeping bentgrass on a new media for turfgrass growth: clinoptilolite zeolite-amended sand. *Agron. J.* 78,969-980.

Galindo, C., Ming, D. W., Carr, M. J., Morgan, A., Pickering, K. D. (2000): Use of Ca-exchanged clinoptilolite for ammonium removal from NASA's advanced life-support wastewater system. In: *Natural Zeolites for the Third Millenium.* C. Colella and F. A. Mumpton eds., 2000 De Frede Editore, Nápoles, Italia, 363-371.

Gotardi, G. (1978): Mineralogy and cristal chemistry of zeolites. In: *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use.* Sand L.B. and F.A. Mumpton eds. Pergamon Press 1978. New York. , 31-44.

off, J.H., Roelofsen, J.W. (1991): Techniques of zeolite characterization. In: Introduction to zeolite science and practice. H. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen eds. Elsevier Science Publishing Company Inc. 1991. New York, 241-283.

uang, Z., Petrovic, A. (1994): Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand bases golf green. *J. Environmental. Qual.* 23,1190-1194.

itsopoulos, K. (1999): Cation exchange capacity (CEC) of zeolitic volcaniclastic materials: applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays and Clay Minerals.* 46, 688-696.

ewis, M. (1981): Clinoptilolite as a N, K and Zn source of plants: M.S. thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 118p

ewis, M., Moore, F., Goldsberry, K. (1983): Ammonium-exchanged clinoptilolite and granulated clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture.* G. Pond and A. Mumpton eds. Westview Press 1984. Colorado, 105-111.

Mumpton, F.A. (1983): Natural zeolites. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture.* G. Pond and A. Mumpton eds. Westview Press 1984. Colorado, 33-43.

Mumpton, F.A. (2000): Natural zeolites: where have we been, where are we going. In: *Natural Zeolites for the Third Millenium.* C. Colella and F. A. Mumpton eds., 2000 De Frede Editore, Nápoles, Italia, 19-24.

Mumpton, F.A., Ormsby, W. (1976): Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clays and Clay minerals.* Vol. 24, 1-23.

Nus, J.L. y Brauen, S.E. (1991): Clinoptilolitic zeolite an amendment for establishment of creeping bentgrass on sandy media. *HortScience*, 26(2), 117-119.

Drozco, G., Rizo, R. (1998): Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispánica*, 1998, 33(1-4):335-349

Pe-Piper, G. (2000): Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada. *The Canadian Mineralogist* 38, 1215-1232.

Pirela, H., Westfall, D., Barbarick, K.A. (1983): Use of clinoptilolite in combination with nitrogen fertilization to increase plant growth. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture.* G. Pond and A. Mumpton eds. Westview Press 1984. Colorado,113-124.

Sands, D. (1993): Introduction to crystallography. Dover Publications Inc. N. York.

SEMARNAP. (2001): Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT- 2001. Ley Federal sobre Metrología y Normalización. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, 17-X-2000.

Seff, K. (1996): What can be in the channels and cavities of zeolites? In: *Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology.* H. Chon, S.I. Woo and S.E. Park eds. Elsevier Science B.V. 1996. The Netherlands, 267-293.

Sheppard, R. (1983): Characterization of zeolitic material in agricultural research. In: *Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture.* G. Pond and A. Mumpton Eds, Westview Press 1984. Colorado 79-87.

AH00401
83942