



Cinvestav

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

Uso de zeolita enriquecida como fertilizante en suelos áridos:
evaluación de la volatilización de amoníaco

Tesis que presenta

Ing. Andrés Patricio Torres Gómez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Sustentabilidad de los Recursos Naturales y
Energía

Directoras de Tesis:

Dra. Dulce Yaahid Flores Rentería

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus

Saltillo, Coahuila.

Septiembre 2018

Dedicatoria

A la memoria de mis padres, cuyas enseñanzas y palabras llevo en mi corazón y mente, las cuales me permiten seguir adelante.

A la memoria de mis tíos por la sabiduría transmitida a lo largo de mi camino por la vida, que me ha permitido soñar y alcanzar la meta.

A mi adorada esposa Karely González, por su incondicional amor y apoyo, ya que sin él no hubiese podido llegar a la culminación de este proyecto, con amor ha guiado mis pensamientos y así en conjunto, el éxito es compartido.

A mi hija Allison Torres quien a su tierna edad es mi motor de sueños.

A la Sra. Manuela Ugartechea, Sr. Javier González, Sra. Julieta Ugartechea y Sr. Tomas Hernández por su apoyo a lo largo de este proyecto y palabras de aliento.

A mis compañeros de maestría, que se han convertido en parte de mi vida, por su apoyo en los retos que se presentaron en mi proyecto.

A mis amigos y familiares que de alguna u otra forma me han acompañado y apoyado para la culminación de este proyecto.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante la realización de la maestría.

Al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) Unidad Saltillo, por facilitar la infraestructura de sus laboratorios Interacciones Planta-Suelo-Microorganismos y Generales en donde se llevó a cabo la investigación del proyecto de maestría.

A mis directoras de tesis, Dra. Dulce Y. Flores Rentería y la Dra. Ivonne L. Alonso Lemus, por su asesoría y apoyo en el proyecto de investigación.

Al Dr. Fabian Fernández Luqueño, por su apoyo y conocimiento brindado a lo largo de los estudios e investigación de maestría.

A mi comité de revisión por sus valiosas observaciones y aportaciones a mi trabajo de tesis.

A la Dra. Mayra Figueroa por brindarme su apoyo en el préstamo de un instrumento de medición clave para mi proyecto de tesis.

Al Dr. Antonio Juárez por sus valiosas observaciones hacia mi proyecto de tesis.

Contenido		
Resumen	iii	
Abstract	iv	
1	Introducción	1
2	Antecedentes	3
2.1	Gases de efecto invernadero en la agricultura	3
2.2	Suelos en regiones áridas	5
2.3	Nitrógeno en la agricultura	5
2.3.1	Fertilizantes Nitrogenados	8
2.3.2	Volatilización de amoníaco	14
3	Justificación	18
4	Objetivos	19
4.1	Objetivo General	19
4.2	Objetivos Particulares	19
5	Metodología	20
5.1	Etapa 1: Enriquecimiento de zeolita Clinoptilolita	20
5.2	Etapa 2: Propiedades del suelo	21
5.3	Etapa 3: Evaluación de la volatilización de amoníaco en suelo de campo	23
5.3.1	Diseño y calibración de trampas de amoníaco	23
5.3.2	Monitoreo de la volatilización de amoníaco	25
6	Resultados	29
6.1	Propiedades fisicoquímicas de la zeo CLI	29
6.2	Propiedades de suelo	31
6.3	Evaluación de la Volatilización de amoníaco	36

6.3.1	Calibración de trampas de amoniaco	36
6.3.2	Monitoreo de la volatilización de amoniaco	38
7	Discusión	46
7.1	Propiedades fisicoquímicas de la zeo CLI	46
7.2	Propiedades del suelo	47
7.3	Evaluación de la volatilización de amoniaco	49
7.3.1	Monitoreo de volatilización de amoniaco	49
8	Conclusiones	52
9	Recomendaciones para trabajos futuros	53
10	Referencias bibliográficas	54

Resumen

La intervención antropogénica ha causado que los gases de efecto invernadero (GEI) hayan incrementado su concentración en la atmósfera. La agricultura, una de las actividades económicas principales a nivel global es responsable de casi un cuarto de las emisiones de GEI. La volatilización de amoníaco en el sector agrícola se ha incrementado debido al uso de fertilizantes nitrogenados, principalmente aquellos que contienen urea. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el uso de zeolita Clinoptilolita (zeo CLI) enriquecida con amonio como fertilizante mejorador de suelos y mitigador de la volatilización de amoníaco en suelos de zonas áridas. Para ello, se enriqueció zeo CLI natural con amonio por el método de intercambio iónico y se determinó la volatilización de amoníaco en suelos fertilizados con zeo CLI enriquecida y sin enriquecer. Para fines de comparación se evaluó la volatilización de amonio aplicándolo directamente en solución. Los resultados mostraron que la zeo CLI enriquecida con amonio mejora las propiedades químicas del suelo tales como pH, conductividad eléctrica, y contenido de amonio, además de disminuir notablemente la volatilización de amoníaco en comparación con la del fertilizante aplicado en solución de amonio. Por otra parte, la aplicación de zeo CLI sin enriquecer mejoró significativamente las propiedades químicas del suelo (pH, conductividad eléctrica, y contenido de amonio), y redujo la volatilización de amoníaco en comparación con el suelo sin zeo CLI, ambos sin fertilizar. El uso de zeo CLI enriquecida con amonio, es una alternativa como mejorador de suelos y mitigador de la volatilización de amoníaco para suelos de zonas áridas.

Abstract

Anthropogenic intervention has caused that greenhouse gases (GHG) have increased their concentration in the atmosphere. Agriculture, one of the main economic activities globally, is responsible for almost a quarter of GHG emissions. The ammonia volatilization in the agricultural sector has increased due to the use of nitrogen fertilizers, mainly those that contain urea. The aim of this this research was to evaluate the use of natural Clinoptilolite zeolite (zeo CLI) enriched with ammonium as a soil improver fertilizer and mitigate the ammonia volatilization in arid zones. Zeo CLI was enriched with ammonium through the ion exchange method. The ammonia volatilization was determined in soils fertilized with enriched and unenriched zeolite, as well as with direct application of ammonium solution. The results showed that ammonium enriched zeo CLI improves the soil chemical properties (pH, electrical conductivity and ammonium concentration), in addition to a significant reduction of ammonia volatilization compared with the application of ammonium solution fertilizer. On the other hand, the application of zeo CLI without enrichment improved significative the soil chemical properties (pH, electrical conductivity and ammonium concentration), with a decrease in the ammonia volatilization in comparison with the soil without zeo CLI, both unfertilized. The use of ammonium enriched zeo CLI is an alternative to both improve the soil properties and mitigate the soil ammonia volatilization in arid zones.

1 Introducción

Las actividades antropogénicas han incrementado las concentraciones de los gases de efecto invernadero (GEI), causando serios deterioros al medio ambiente, México contribuye con el 1.67% de estas emisiones [1]. Específicamente, en lo que se refiere al sector agrícola contribuyó con el 24% de las emisiones de GEI a nivel global en 2014 [2]; en México este sector aportó el 12% del total de las emisiones [3].

Ahora bien, de acuerdo con la Secretaria de Medio Ambiente del estado de Coahuila y el Centro para estrategias climáticas, en Coahuila se emitieron 1.44 millones de toneladas de CO₂-e [4]. Así mismo, se sabe que el sector agrícola requiere de fertilización ya que sus suelos son áridos y por ende muy pobres de nutrientes necesarios para cualquier cultivo. El fertilizante más utilizado por los agricultores es la urea (fuente de nitrógeno), debido a su bajo costo y fácil manejo, sin embargo, no todo el nitrógeno es aprovechado por los cultivos porque más del 50% se pierde por lixiviación y volatilización de N en forma de nitrato y amoníaco, respectivamente [5, 6].

La volatilización de amoníaco en la atmósfera ha cobrado cada vez más importancia, pues a pesar de no estar considerado como un GEI, es precursor en la formación de óxido nitroso y de óxido nítrico, a la vez el amoníaco puede reaccionar en la estratosfera debilitando la capa de ozono, para caer finalmente al suelo en forma de ácido nítrico (lluvia ácida) [1].

El incremento de la presencia de amoníaco en la atmósfera registrado de 2002 a 2016, está fuertemente relacionado con el uso de fertilizantes, la acumulación de desechos de animales, y la menor retención de amoníaco por parte de suelos de regiones cálidas [7].

Una de las alternativas para suplir a los cultivos con los nutrientes necesarios es el uso de fertilizantes minerales naturales. La zeolita natural y en particular la de tipo clinoptilolita, ha sido poco aprovechada en el país a pesar de que su uso en la agricultura ha sido ampliamente recomendada por la FAO [8].

En esta investigación se estudió el efecto que tiene el uso de zeolita clinoptilolita como fertilizante sobre la volatilización de amoníaco y las propiedades fisicoquímicas del suelo. Cabe destacar que en este estudio se utilizó suelo de campo de la zona de General Cepeda, Coahuila. Este estudio emplea la zeolita clinoptilolita enriquecida con nitrógeno como fertilizante en el cultivo de cilantro, y como mitigador de las volatilizaciones de amoníaco.

2 Antecedentes

2.1 Gases de efecto invernadero en la agricultura

El efecto invernadero es un proceso natural en la Tierra que permite mantener temperaturas semi constantes en la atmósfera, promoviendo condiciones ambientales relativamente estables para el desarrollo de la vida. Sin embargo, la intervención antropogénica ha incrementado las concentraciones de GEI, debido principalmente a la quema de combustibles fósiles, acumulando el calor producido por los rayos solares contenidos por la atmósfera [1].

El dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O) han sido identificados como los principales gases causantes de este efecto invernadero, debido a su contribución a nivel mundial, 77%, 20% y 15.8% respectivamente [1]. Con base en lo anterior, existe un interés a nivel mundial de reducir la emisión de GEI como medida de mitigación del cambio climático.

En México, la Ley General de Cambio Climático (LGCC) que entró en vigor en octubre de 2012, establece como metas para México en materia de mitigación, la reducción del 30% de emisiones de GEI al 2020, y 50% al 2050, en ambos casos, en relación a las emitidas en el año 2000 [3].

Si bien es cierto que la agricultura es el pilar de la sociedad humana, la agricultura intensiva contribuye al agotamiento de las aguas subterráneas, la contaminación por agroquímicos, el desgaste del suelo y el cambio climático mundial [9].

En la Fig. 1 se muestran las distintas actividades económicas y su porcentaje de emisión de GEI según el quinto informe del Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) 2014, donde se observa que el sector agrícola aporta aproximadamente el 24% de las emisiones, en conjunto con la silvicultura y otros usos de suelo [2].

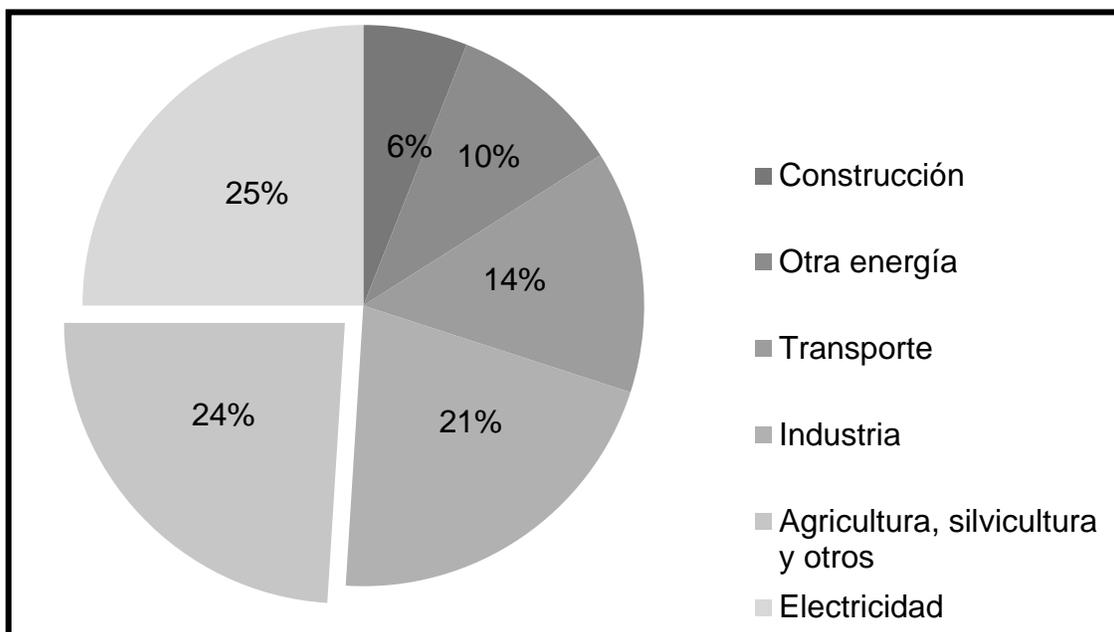


Figura 1. Principales actividades económicas y su porcentaje de emisión de GEI.

Traducida al español. Fuente: Quinto informe de IPCC 2014 [2]

Las emisiones asociadas al sector agropecuario en México, en el 2012, fueron de 80,169.09 Gg de CO₂-e, el cual contribuyó con 12.0% de las emisiones totales de GEI a nivel nacional, de acuerdo con el Informe Bienal de Actualización del Cambio Climático [3].

México es el octavo productor mundial de alimentos y ocupa una de las diez primeras posiciones internacionales en 58 productos agropecuarios. Para lograr dicha productividad México utilizó 4.94 millones de toneladas de fertilizantes en 2012 y produjo 1.93 millones de toneladas, el resto fue importado de otros países, principalmente de Estados Unidos de América [3].

En el estado de Coahuila, en el año 2005, se emitieron a la atmósfera, por parte del sector agrícola, 1.44 millones de toneladas de CO₂-e según la Secretaria de Medio Ambiente del estado de Coahuila en colaboración con el centro para estrategias climáticas (*The Center for Climate Strategies*); así mismo, se proyectan para la entidad emisiones de 1.83 y 2.04 millones de toneladas de CO₂-e para los años 2020 y 2025, respectivamente [4].

Otros GEI que se derivan de las prácticas agrícolas son los óxidos nitrosos, los cuales son liberados a la atmósfera debido a la alta disponibilidad de compuestos nitrogenados inorgánicos por la aplicación de fertilizantes y la mineralización de la materia orgánica [10]. Se estima que 65% de la emisión de los óxidos nitrosos del suelo se deriva de los procesos de nitrificación y desnitrificación que se llevan a cabo por la acción microbiana [11].

2.2 Suelos en regiones áridas

En México el 40% de la superficie total del país corresponde a tierras áridas y semiáridas, la mayoría ubicadas en el centro y norte del país. Las tierras áridas y semiáridas se caracterizan por condiciones de temperatura extrema, eventos de precipitación torrencial de corta duración y alta intensidad, lo que causa baja infiltración y consecuentemente erosión hídrica y grandes cantidades de escorrentía [12].

Los suelos de zonas áridas se caracterizan por la escasez de agua, en donde los fenómenos de degradación física del suelo por intemperismo son muy altos (México erosión hídrica 37%, y erosión eólica 14.9% de la superficie; Coahuila (2 271 147 ha) segundo estado con mayor erosión hídrica[13]). Abundan los materiales arenosos y arcillosos, causando grietas durante el periodo más seco y costras de origen calcáreo o yesífero. Adicionalmente, estos suelos áridos presentan poco drenaje superficial y bajo contenido de materia orgánica (menor al 1%). El conjunto de estas características tiene como principal consecuencia que los procesos bioquímicos de ciclo de nutrientes sean relativamente bajos [12, 14].

2.3 Nitrógeno en la agricultura

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno comprende la circulación de este elemento químico en todas sus formas entre la biomasa, el mantillo, el suelo y las fuentes externas del ecosistema (Fig. 2). En el ciclo del nitrógeno algunos productos provenientes de las transformaciones del nitrógeno del suelo pueden conducir a que este elemento se pierda del agroecosistema por diferentes vías, entre ellas están:

la lixiviación (nitratos), la volatilización (amoníaco), y la desnitrificación con producción de gases (N_2O y N_2) hacia la atmósfera (Fig. 2) [15].

La atmósfera es el reservorio más grande de nitrógeno con 79% en su forma elemental (N_2); sin embargo, metabólicamente esta forma de N_2 no está disponible para su asimilación por las plantas superiores. El N_2 atmosférico se fija mediante dos procesos: 1) abiótico, las descargas eléctricas en tormentas, fijación fotoquímica y fotooxidación de amonio [14, 15]; 2) biótico, por medio de reacciones gracias a las cuales los organismos vivos integran el nitrógeno molecular en sus estructuras como componente de diversos compuestos, ciertos organismos que

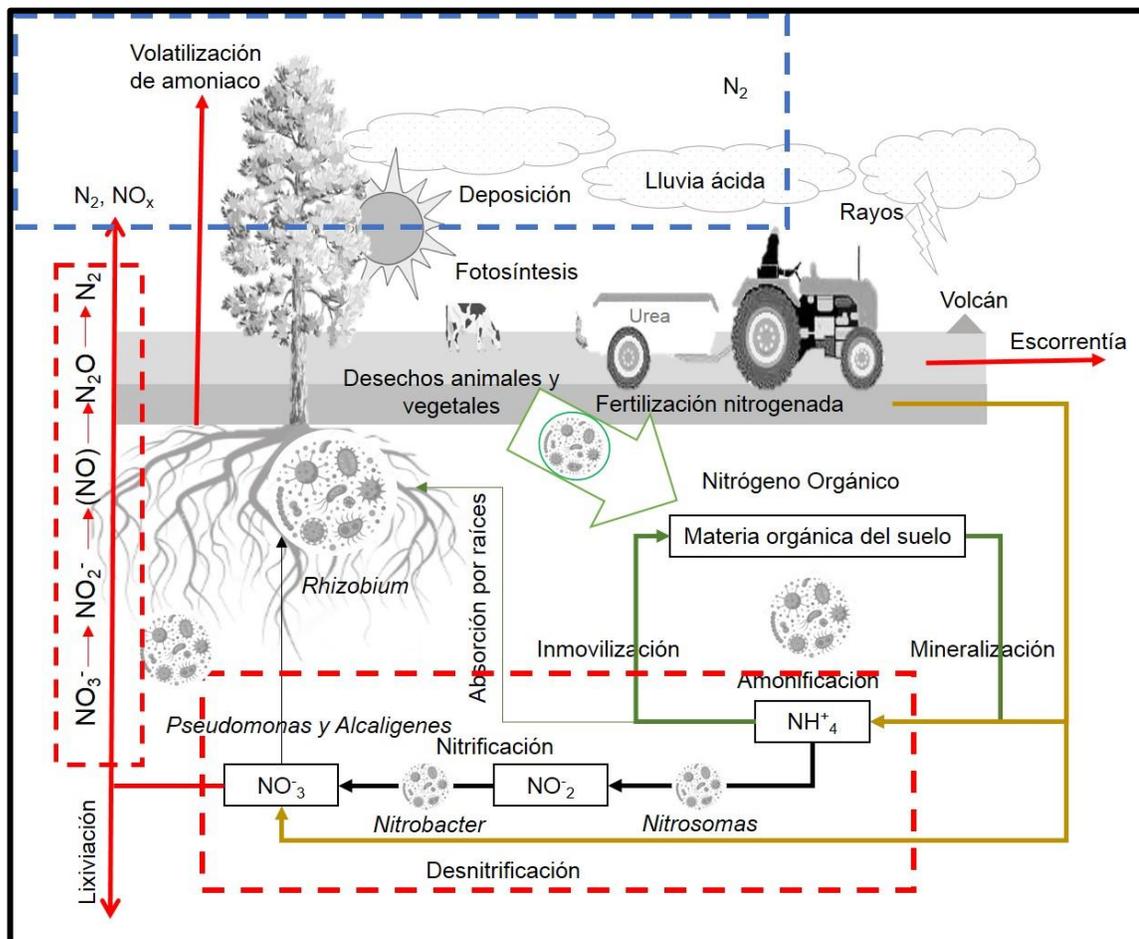


Figura 2. Ciclo del Nitrógeno en suelos agrícolas.

viven libremente en el suelo, y otros que viven simbióticamente con determinadas plantas (principalmente leguminosas) son los responsables de que se mantenga a un cierto nivel el nitrógeno contenido en el suelo [16].

La mayor parte del nitrógeno que se encuentra en el suelo está contenido en la materia orgánica, en una forma relativamente estable, limitando su disponibilidad para las plantas. La deficiencia de nitrógeno en plantas afecta directamente la producción de cloroplastos, inhibiendo la fotosíntesis, y limitando el crecimiento de las plantas [17].

El proceso de fijación biológica de nitrógeno en el suelo depende de la actividad metabólica de los microorganismos, la microfauna del suelo, y su consorcio con las plantas. Varios tipos de bacterias y algas azul-verde p. ej. *Rhizobium* y actinomicetos (asociaciones simbióticas), y *Azobacter* (vida libre en suelo), entre otras, poseen la enzima nitrogenasa cuya acción convierte el N_2 atmosférico a amonio (NH_4^+). Esta actividad microbiana está limitada en zonas áridas pues depende directamente de la humedad en el ambiente [14].

El amonio absorbido por las plantas no se acumula en las células vegetales, sino que se incorporan a compuestos orgánicos (aminación reductiva para producir glutamato o la formación de glutamina a partir de glutamato), una parte del amonio del suelo se convierte a nitrato por el proceso de nitrificación llevado a cabo por microorganismos autótrofos (el CO_2 actúa como fuente de carbono y la energía proviene de la oxidación del amonio), y heterótrofos (suelos ácidos); el amonio es oxidado a nitrito por bacterias oxidantes del amonio (*Nitroso-bacterias (nitrosomas)*), posteriormente el nitrito es oxidado a nitrato por bacterias oxidantes del nitrito (*Nitro-bacterias (Nitrobacter)*); el pH óptimo para las bacterias nitrificantes está en el intervalo 3.0 a 7.5 (Fig. 2) [18].

Como se observa en la Fig. 2, el N puede entrar al suelo en forma de lluvia, deposiciones, desechos animales y vegetales, rayos y debido a que la mayoría de los suelos de las zonas semiáridas no poseen el nitrógeno disponible para los cultivos en la concentración necesaria, el rendimiento y la calidad de los cultivos pueden disminuir [17]. Para suplir a los cultivos con la cantidad de N necesario en estas zonas, la fertilización nitrogenada es una práctica común.

2.3.1 Fertilizantes Nitrogenados

El consumo mundial de fertilizantes (N, P, K) en el año 2012 fue de 180.1 millones de toneladas, y se prevé un incremento anual del 1.9% hasta 2018, siendo los fertilizantes nitrogenados los de mayor demanda con el 61% del consumo global [19].

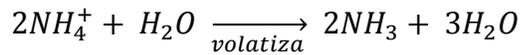
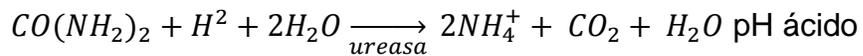
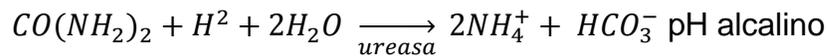
En México, en el año de 2016 según el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) del total de superficie sembrada (21,938,184 ha) casi el 70% (15,148,870 ha) fue fertilizada [5]. En Coahuila, en el año 2016, la superficie total de siembra con fertilizantes fue de 133,647 ha. según el SIAP [5].

El aseguramiento de nutrientes para los cultivos a través de la fertilización continua de los mismos supone una alta inversión económica por parte de los productores. Por ejemplo, en la región sureste de Coahuila el uso de fertilizantes nitrogenados se lleva a cabo principalmente por aplicación fraccionada en labranza, antes del establecimiento del cultivo (al voleo) y foliar durante el cultivo [6].

Según los cálculos económicos, los costos de esta fertilización corresponden al 28% de los costos de producción total [6].

Cuando la urea entra en contacto físico con el suelo húmedo, se lleva a cabo el proceso de hidrólisis de la urea, el cual es catalizado por la ureasa (la mayor actividad ureásica se concentra en el estrato superficial y se reduce con la profundidad) a través de dos mecanismos diferentes: en suelo con pH mayor a 6.3, la urea en el suelo se hidroliza y genera como productos de la reacción amonio y un anión de bicarbonato (HCO_3^-); en suelo con pH menor a 6.2, genera productos de reacción amonio, dióxido de carbono y agua [20].

La reacción de hidrólisis consume protones provocando que el equilibrio entre amonio y amoniaco atmosférico se desplace y favorezca la volatilización de amoniaco a la atmosfera. Para que se lleve a cabo esta reacción es necesario factores como: agua disponible en el suelo, temperatura alta (la actividad microbiana produce ureasa a más de 18 o 20 °C); pH alcalino, y baja capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo[20, 21]. La reacción se describe a continuación:

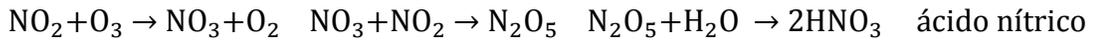
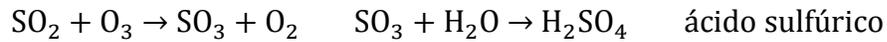


Las reacciones químicas del proceso de la hidrólisis son afectadas por la dosis y la forma de aplicación del fertilizante, de modo que sólo el 30% del nitrógeno suministrado al cultivo es asimilado por las plantas, mientras que el resto se pierde por diversos procesos, entre ellos volatilización, desnitrificación o lixiviación [22].

Como resultado de lo anterior, los fertilizantes sintéticos son el tercer contaminante agrícola con mayor repercusión en el sector, al representar el 13% de las emisiones de GEI derivadas de la agricultura [2]. En este sentido, los suelos agrícolas emiten óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a la alta disponibilidad de compuestos nitrogenados inorgánicos por la aplicación de fertilizantes nitrogenados y la mineralización de la materia orgánica [10].

La mineralización es un factor determinante para la emisión de nitrógeno en sus diferentes formas (nitratos, amoníaco, NO_x, entre otros) que depende principalmente de la temperatura, siendo óptima entre 25 y 35 °C, y de otros factores que condicionan el grado de aireación del suelo (textura, estructura, contenido de humedad) [1, 15].

Una vez en la atmósfera, el amoníaco neutraliza los ácidos nítrico y sulfúrico, reduciendo la acidez de los aerosoles y del agua en forma de lluvia o nieve (acidez atmosférica). Asimismo, el amoníaco reacciona con las partículas de sulfato de azufre, CO₂, N₂O y O₃, especies ácidas, materia particulada (2.5 ppm); de estas interacciones químicas, se forman compuestos tóxicos como el ácido nítrico, aerosoles y otros componentes de la lluvia ácida [11, 23, 24], como se observa en las siguientes reacciones de la formación de ácidos que se precipitan en forma de lluvia ácida:



Si bien es cierto que el uso de fertilizantes afecta el medio ambiente y la salud humana, el aumento de la población hace imprescindible la necesidad de cubrir los requerimientos de N necesarios para atender la demanda de alimentos [25].

Una alternativa al uso de fertilizantes sintéticos son los fertilizantes minerales, definidos por la FAO como aquellas partículas de origen inorgánico que contienen, por lo menos, un elemento químico que la planta necesita para su ciclo vital. Estos fertilizantes pueden ser de diferentes tamaños y formas: gránulos, polvos gruesos, etc. La principal ventaja que presentan los fertilizantes minerales de liberación prolongada de los nutrientes es evitar la acumulación de agroquímicos en el suelo [8].

En la modificación del Protocolo de 1999 (Gotemburgo), para luchar contra la acidificación, la eutrofización y el ozono troposférico, se señala la reglamentación para disminuir las emisiones de gases contaminantes del aire entre ellos la volatilización de amoníaco en la agricultura, donde se recomienda el uso de fertilizantes minerales de liberación controlada [26].

Uno de los fertilizantes minerales más utilizados son las zeolitas naturales en combinación con los nutrientes necesarios para el cultivo [27]. Con este tipo de fertilizante se ahorra la aplicación fraccionada de nitrógeno, ya que se aplica una única vez para el periodo completo de crecimiento [8]. Adicionalmente, se ha reportado la retención de agua en el suelo y el incremento del pH del mismo, como consecuencia de la adición de zeolitas en suelos ácidos [28].

Las zeolitas naturales poseen múltiples características que resultan benéficas para los cultivos, por lo que se han recomendado como un mejorador de suelos, además de que por sus características estructurales actúan como fertilizantes de liberación prolongada [29].

Las zeolitas son compuestos cristalinos con una estructura caracterizada por tetraedros de aluminio y silicio unidos, constituidos cada uno por cuatro átomos de

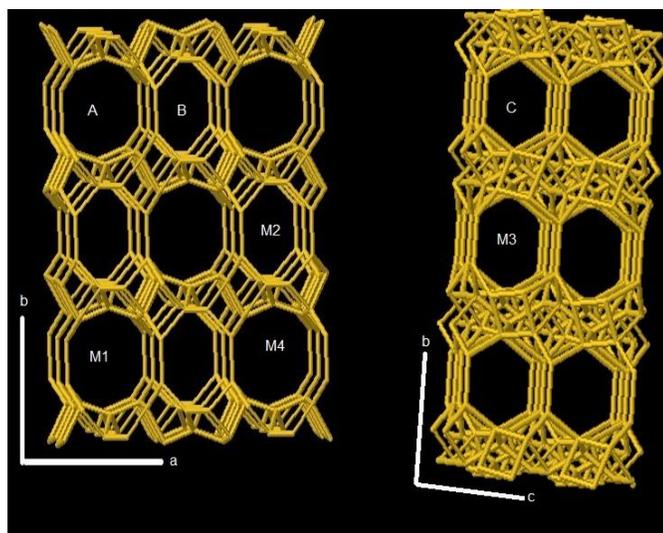


Figura 3. Estructura zeo CLI. Canales (A de 10 anillos, B de 8 anillos y C de 8 anillos), ejes (a, b y c). Sitios Activos (M1 a M4) [31,32]

oxígeno que rodean un catión. La estructura contiene cavidades abiertas en forma de canales y jaulas, ocupadas por moléculas de agua y cationes extra estructurales que son intercambiables [30]. Una gran ventaja de las zeolitas es su bajo costo, además de presentar una gran selectividad, estabilidad térmica y mecánica y presenta enlaces iónicos o de hidrogeno dependiendo del sitio: M1 enlaces de hidrogeno, M2 dos tipos de enlace, M3 enlaces iónicos, y M4 enlaces de hidrogeno (Fig. 3)[31, 32].

Las zeo CLI pertenecen al grupo de las heulanditas (HEU), las cuales se distinguen con base en su composición y relación Silicio/Aluminio (Si/Al); que es mayor o igual a cuatro, con la siguiente fórmula general $[(Na, K, Ca_{0.5}, Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}][Al_6 Si_{30} O_{72}]$ [30].

La estructura tiene tres sistemas de canales interconectados A y B paralelos al eje C: 10 anillos con dimensiones de 3 a 7.6 Å, ocho anillos con dimensiones de 3.3 a 4.6 Å, ocho anillos pequeños de 2.6 a 4.7 Å (Fig. 3), sistema monoclinico C2/m [33].

Los cationes intercambiables en las zeo CLI son calcio, sodio, potasio y magnesio; la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es de 2.2 – 2.6 meq g⁻¹; y, el volumen

vacío es de 0.35 ml de agua ml⁻¹ de cristal. Entre las ventajas del uso de la zeo CLI en la agricultura se han reportado que incrementan la CIC del suelo ya que se incrementan los sitios activos donde se retienen los cationes nutrientes (P, K, amonio, entre otros) además de mejorar su textura al incrementar los espacios porosos del mismo, funcionan como reservorio de agua, aumentan la fertilidad global del suelo además de que previenen la pérdida de nutrientes gracias a la liberación controlada de los mismos [29].

Las zeolitas naturales han sido ampliamente utilizadas en la agricultura. Múltiples estudios han reportado que las zeolitas mejoran las propiedades químicas del suelo e incrementan el rendimiento de los cultivos (Tabla 1). Un factor importante en el uso de zeolitas en agricultura es el tamaño de partícula, que debe encontrarse entre 1-3 mm para mantener los beneficios descritos [34].

Adicionalmente, existen incluso algunos estudios que reportan una disminución en la volatilización de amoniaco del suelo como consecuencia del uso de las zeolitas naturales, como se revisará posteriormente [35, 36, 6].

Debido a la alta afinidad de las zeo CLI con los iones de carga positiva, estas pueden ser enriquecidas con iones de interés para los cultivos, a través del intercambio iónico de los cationes presentes en la misma [37, 38]. El enriquecimiento de las zeolitas se ha realizado con anterioridad usando sulfato de amonio, fertilizantes granulados NPK, nitrato de amonio y cloruro de amonio [39].

En el proceso de intercambio iónico dentro de los canales de la zeolita, ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de un fluido, este proceso consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador catiónico y/o aniónico sólido, reemplazando los cationes y/o aniones por el ion hidrógeno (H⁺) y/o el ion hidroxilo (OH) respectivamente, los primeros productos empleados en la industria como intercambiadores iónicos fueron las zeolitas inorgánicas de origen natural [40].

La dinámica de liberación del amonio involucra su reemplazamiento por otros iones, tales como los de calcio provenientes de la solución del suelo [38].

Tabla 1. Estudios realizados con distintos tipos de zeolitas en la agricultura.

Zeolita	Condiciones	Resultados	Referencia
Clinoptilolita Erionita	Laboratorio	Reducción en el flujo de amonio mayor con Erionita, incremento CIC del suelo y concentración de amonio en suelo	Mackown y Tucker, 1985 [37]
Clinoptilolita Modernita	Invernadero	Incremento en productividad y rendimiento de trigo, hortalizas y flores	Mumpton, 1999 [41]
Clinoptilolita Chabasita Modernita Phillipsita	Invernadero	Mejorador de suelo asociada a incrementos en fertilidad, humedad en la rizosfera y en la CIC del suelo	Colella, 1999 [29]
Clinoptilolita	Campo	Al combinarse con urea y micorrizas se obtuvo un rendimiento y productividad igual que con la administración de fertilizantes mixtos, reducción de 5% en costo de fertilización	Paredes et al., 2013 [6]
Clinoptilolita	Laboratorio	Mejor transferencia gaseosa en la rizosfera, obtención de zeolitas alcalinas y ácidas según aplicación en suelo	Jordán et al., 2014 [42]
Chabasita	Invernadero	Incremento de materia orgánica, mejora en la productividad y crecimiento del maíz	Campisi et al., 2016 [38]

2.3.2 Volatilización de amoníaco

Los principales factores que influyen la volatilización del amoníaco proveniente de fertilizantes nitrogenados son la humedad, pH, temperatura y concentración de amonio. A mayor concentración de amonio y humedad, tanto ambiental como en el suelo, se favorece la hidrólisis y volatilización del nitrógeno en forma de amoníaco. En este sentido, la volatilización de amoníaco dependerá de la temperatura ambiental, donde un incremento promueve una mayor volatilización ya a que ésta es determinante para la actividad biológica de las bacterias y por ende de la actividad microbiana productora de la enzima ureasa [43].

Así mismo, la textura del suelo y su CIC, tienen un papel importante en la tasa de volatilización de amoníaco, ya que la CIC permite retener una mayor cantidad de amonio en los sitios cargados negativamente, la cual dependerá, a su vez, de la cantidad de arcillas presentes en el suelo [44].

La arquitectura de las raíces y su rizosfera (parte del suelo inmediata a las raíces vivas de la planta) son muy importantes, debido a que regulan las emisiones de nitrógeno, esto debido a que puede modificar las condiciones del suelo tanto bióticas como abióticas y la emisión de óxidos de nitrógeno [45]. La alteración del suelo provocada por el crecimiento de la raíz está asociada a una mayor volatilización de amoníaco.

La volatilización de amoníaco también es afectada por una combinación de factores meteorológicos, la velocidad del viento moviliza el amoníaco en la atmósfera y hace que se eleve o deposite en determinado lugar, así como la radiación solar que afecta a la temperatura y los procesos de fotosíntesis [46].

Aunado a lo anterior, de acuerdo con un primer estudio satelital global a largo plazo de la medición de la volatilización de amoníaco, realizado con una sonda atmosférica infrarroja (AIRS por sus siglas en inglés), existen puntos calientes, de

alta concentración de amoníaco en cuatro de las regiones agrícolas más productivas del mundo (Fig. 4) [7].

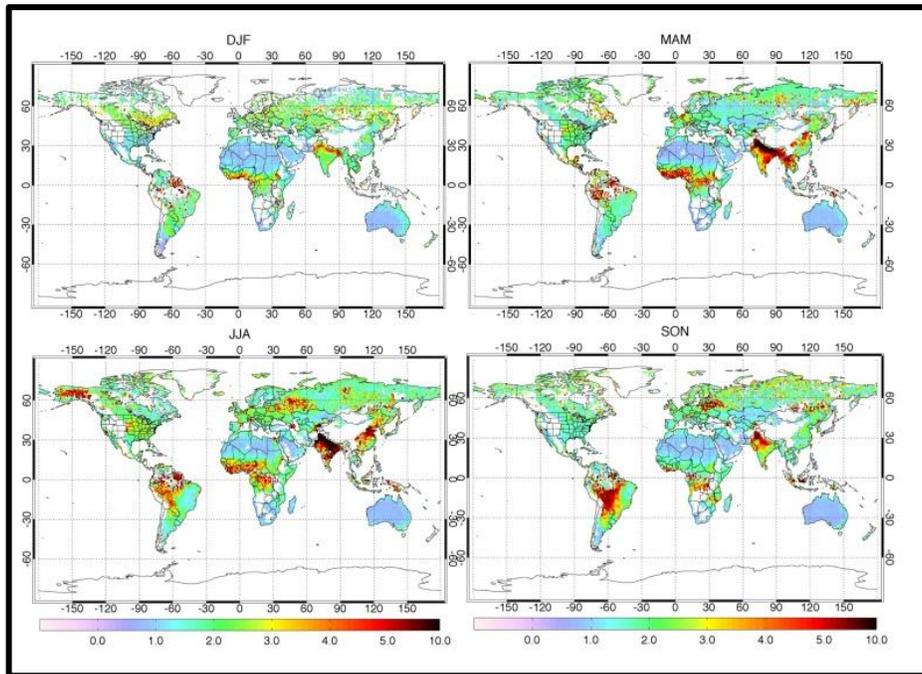


Figura 4. Imagen satelital de ARIS (2002-2015), en rojo la mayor concentración de amoníaco, y lugares de mayor producción agrícola a nivel global. Dividido de izquierda a derecha: Diciembre-enero-febrero, marzo-abril-mayo, junio-julio-agosto y, septiembre-octubre-noviembre [7].

Derivado de ese estudio se calcula que existe una subestimación de la volatilización de amoníaco reconocida por los inventarios actuales en los valles agrícolas del hemisferio norte, y particularmente en Estados Unidos y Europa. La concentración de amoníaco atmosférico en el periodo de junio-julio-agosto son más altas en Asia Central, cabe resaltar que estas regiones son más demandantes de alimento debido a sus altas tasas de crecimiento poblacional, que tiene como consecuencia el uso de grandes cantidades de fertilizantes nitrogenados [47].

Esta tendencia hace urgente el desarrollo de estrategias para controlar la contaminación por volatilización de amoníaco y sus subproductos en distintas regiones agrícolas [7].

Se han hecho esfuerzos por disminuir la volatilización de amoníaco por ejemplo, se han estudiado compuestos químicos para inhibir la hidrólisis de la urea de ellos solo tres han presentado resultados notables y aceptación por parte del productor,

principalmente por razones de costos y eficiencia: la Nitrapyrina, la Diciandiamina (DCD) y el Tiofosfato de N (NBPT) como inhibidor de la ureasa, y aun así no es posible detener la volatilización del amoníaco, y estos compuestos a su vez contaminan el suelo [1].

Otros estudios se han centrado en el uso de zeolita con urea, y otros fertilizantes mixtos con urea en experimentos realizados en invernadero y laboratorio (Tabla 2); en el estudio de zeolita con celulosa y otros fertilizantes combinados de He et al.[48], se utilizó arena fina proveniente de un bosque de cítricos de Florida, EUA, y se realizó en laboratorio; la utilización de zeolita y urea por parte de Civeira y Rodríguez [49], fue en un suelo de textura franca combinado con arena en una relación 6:3, realizado en invernadero; en el estudio de Bernardi et al.[35], se utilizó suelo de campo proveniente de San Carlos, Brasil, realizado en invernadero; Giacomini [50] utilizó sustratos y compostaje simulados (combinaciones de madera) en sus experimentos y se realizó en laboratorio; de Sousa [36] utilizó en sus experimentos suelo de campo de Brasil realizando sus experimentos en invernadero. En general estos estudios han reportado resultados prometedores para disminuir la volatilización de amoníaco mediante la utilización de zeolitas.

Tabla 2. Estudios realizados del efecto de las zeolitas en la volatilización de amoniaco.

Material	Condiciones	Principales resultados	Referencia
Zeolita + celulosa + fertilizante	Laboratorio	Redujo la volatilización de amoniaco. Mejoró la biomasa microbiana por una mayor retención de nutrientes.	He et al., 2002 [48]
Zeolita + Urea	Invernadero	Se redujo la concentración de nitratos y amonio (residuales). En los lixiviados aumento la concentración de nitrato y amonio. Disminución del pH final.	Civeira y Rodríguez, 2011 [49]
Zeolita + Urea	Invernadero	Eficiencia agronómica valores intermedios; tasa de aprovechamiento de nitrógeno incrementada en un 40%. El uso de zeolita se compara con los resultados del inhibidor de ureasa.	Bernardi et al., 2014 [35]
Zeolita + composta	Laboratorio	En sustrato que contenía aserrín y virutas, la reducción del amoniaco está relacionado con la dosis de la zeolita, la clinoptilolita fue mejor que la estibilita	Giacomini, 2014 [50]
Zeolita + fertilizantes mixtos	Invernadero	Mejores resultados de zeolita con urea en la reducción de pérdida por volatilización, mejor retenimiento de nitrógeno aplicado. Reducción de la conversión de amonio a nitrato	Gurgel et al., 2016 [36]

3 Justificación

México tiene el compromiso de reducir las emisiones de GEI en 30% para el año 2020, y 50% para el año 2050 tomando como base las emisiones del año 2000.

El amoníaco en la atmósfera no es considerado un gas de efecto invernadero, es precursor de múltiples contaminantes en la atmósfera (p. ej. óxidos de nitrógeno, ácido nítrico y aerosoles), debido a su alta reactividad, su fuente principal es la actividad agrícola.

Los suelos áridos de la región sureste del estado de Coahuila no tienen los nutrientes suficientes para la producción agrícola, lo que ha generado la necesidad de aplicar fertilizantes, principalmente nitrogenados, para poder satisfacer la demanda de alimentos de la región. Dicha aplicación de fertilizantes tiene como consecuencia la volatilización de amoníaco.

Una alternativa recomendada por la FAO para suplir a los cultivos de los nutrientes necesarios es el uso de fertilizantes minerales naturales. La zeolita natural y en particular la de tipo clinoptilolita, ha sido poco aprovechada en el país. Esta zeolita puede ser utilizada como un mejorador de suelo y como material de retención de nutrientes, y, paralelamente, disminuiría la volatilización de amoníaco a la atmósfera.

Por lo anterior en el presente estudio se evaluó el efecto del uso de la zeolita clinoptilolita enriquecida con amonio sobre la volatilización de amoníaco en suelo de campo para zonas áridas. El efecto del uso de esta zeolita sobre las propiedades fisicoquímicas del suelo derivadas de su uso también ha sido evaluado.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la zeolita clinoptilolita (zeo CLI) enriquecida con amonio como fertilizante en suelo de zonas áridas del sureste de Coahuila en la volatilización de amoniaco hacia la atmosfera.

4.2 Objetivos Particulares

- Enriquecer la zeo CLI con amonio a través de un proceso de intercambio iónico.
- Determinar la permanencia de la zeo CLI en suelo árido de la región sureste del estado de Coahuila.
- Evaluar el efecto del uso de zeo CLI enriquecida con amonio y sin enriquecer sobre las propiedades fisicoquímicas del suelo.
- Evaluar la volatilización de amoniaco en suelos fertilizados con zeo CLI enriquecida y sin enriquecer.

5 Metodología

El proceso de la experimentación se llevó a cabo en tres etapas: a) enriquecimiento de la zeo CLI con amonio; b) caracterización inicial y final de las propiedades fisicoquímicas de suelo de campos agrícolas; y, c) evaluación de la volatilización de amoniaco en suelo de campo.

5.1 Etapa 1: Enriquecimiento de zeolita Clinoptilolita

Se utilizó zeolita clinoptilolita (zeo CLI natural), proporcionada por la empresa Zeomex, proveniente de una mina ubicada en el estado de San Luis Potosí. Como primer paso se homogenizó el tamaño de partícula mediante tamizado hasta obtener un tamaño de partícula de entre 1.5 y 2.5 mm (tamaño recomendado para uso en agricultura [34]). El tamaño medio de partícula (Fig. 5.) se determinó con un estereomicroscopio OLYMPUS modelo SZ40 con una cámara acoplada INFINITY 1 (por triplicado), para realizar la medición se colocó la muestra en un material plástico de color contrastante.

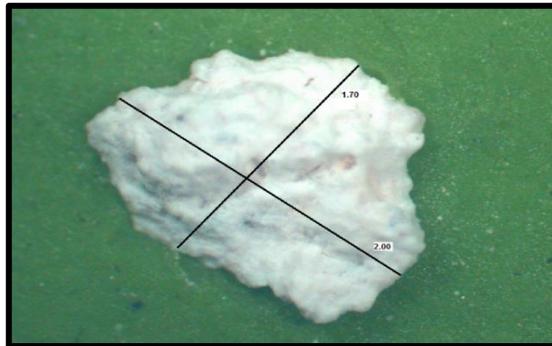


Figura 5. Tamaño medio de partícula recomendado para agricultura.

Posteriormente, la zeo CLI se colocó en una columna de adsorción de 3.78 L, donde se bombeó con flujo ascendente una solución 2 M de cloruro de amonio (NH_4Cl) durante 24 horas. Durante este proceso se monitoreó el pH y la temperatura de la solución. Finalmente, la zeo CLI se secó a 50 °C durante 12 h (Fig. 6).

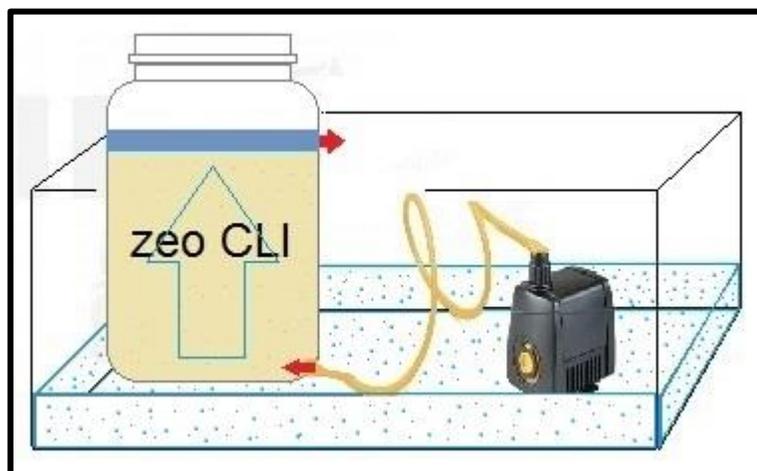


Figura 6. Columna de adsorción con flujo ascendente.

La zeo CLI enriquecida y sin enriquecer se caracterizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips Xpert PW3040 con una lámpara de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), de 10 a 80° respecto a 2θ , para determinar sus propiedades estructurales; la composición elemental fue determinada mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X con un detector marca EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30. Las propiedades texturales fueron evaluadas mediante análisis de adsorción de gases empleando como adsorbato N_2 a 77K . el área superficial específica se calculó por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Previo a este análisis las muestras fueron desgasificadas a 250°C durante 5 horas.

Adicionalmente se determinó el pH de la zeo CLI en solución 1:2.5 zeo CLI: agua por el método del pH metro (potenciométrico) en un pH metro Orion Star A211 marca Thermo Scientific [51], y la concentración de amonio se determinó de acuerdo al método de Nessler, empleando un espectrofotómetro de UV-Visible 20 GENESYS marca Thermo Spectronic.

5.2 Etapa 2: Propiedades del suelo

Se muestreó suelo de una parcela agrícola localizada la hacienda San Isidro de Gómez, en el municipio de General Cepeda, Coahuila de Zaragoza, México ($25^\circ 18' 05.55'' \text{ N}$, $101^\circ 23' 26.35'' \text{ E}$). El municipio de General Cepeda tiene suelos calcáreos que se caracterizan por presentar bajo contenido de materia orgánica y nutrientes, así como una alta tensión hídrica [52]. La parcela muestreada

no ha sido fertilizada en los últimos 60 años y su uso principal ha sido para cultivo de frijol. El suelo se muestreó en los primeros 10 cm de profundidad, retirando las piedras y raíces de mayor tamaño directamente en la parcela [53]. Posteriormente, en el invernadero, el suelo se tamizó con una malla de 5 mm.

Se determinó el pH del suelo en agua 1:2.5 suelo: agua por el método del pH metro y la conductividad eléctrica por el método de conductímetro (Orion Star A212 marca Thermo Scientific) [54]. La cantidad de materia orgánica se determinó por el método de calcinación [55]. Además, la concentración de amonio, al igual que en la zeo CLI, se estimó por el método de Nessler

La capacidad de retención de agua a saturación se determinó de acuerdo a lo reportado por Shuster y colaboradores [56], la textura del suelo, se determinó de acuerdo al método del hidrómetro y al triángulo de texturas, basado en la clasificación del USDA (Departamento de Agricultura de Estados Unidos de América por sus siglas en inglés) [57].

Todas las determinaciones se hicieron por triplicado en el suelo antes de aplicar la zeolita y al término del periodo de monitoreo de la volatilización de amoniaco.

Adicionalmente, se analizó la permanencia de la zeo CLI en el suelo de campo. Para ello, se utilizaron macetas de 4 L de capacidad, en las que se colocó suelo de campo, previamente secado al aire, con zeo CLI sin enriquecer, en tres distintas concentraciones: 0.5%, 1% y 2% peso:peso (Fig. 7).

Cada tratamiento se realizó por quintuplicado y se regó de manera intensa (sobrepasando la capacidad de campo del suelo) diariamente, durante dos meses.

Cada semana se verificó visualmente la distribución de la zeo CLI en tres macetas al azar, con la apertura de estas de forma vertical.



Figura 7. Macetas de 4 L con colectores de lixiviados para revisar la permanencia del material zeolítico en el suelo de campo.

5.3 Etapa 3: Evaluación de la volatilización de amoníaco en suelo de campo

5.3.1 Diseño y calibración de trampas de amoníaco

Para determinar la volatilización de amoníaco se utilizó un sistema de colección de amonio semi abierto estático. Para ello, se diseñaron trampas basadas en el modelo propuesto por Nommik en 1973 [58]. Este sistema de medición contempla que el amonio del suelo y el amoníaco que hay en la atmosfera cercana al suelo tienden a estar en equilibrio donde además, es necesaria la ventilación del sistema para que se lleve a cabo la volatilización y que no se hagan microclimas que interfieran con el proceso de volatilización [20, 36].

Se hicieron adecuaciones de acuerdo con las condiciones del experimento en invernadero. Para el cuerpo de la trampa se utilizaron recipientes de plástico PET de 20 cm altura y 8 cm de diámetro. En el modelo original la esponja es colocada en forma vertical y con un vaso con solución para mantenerla húmeda (izquierda)(Fig. 8), en el modelo que se implementó en el presente estudio las esponjas fueron colocadas de manera horizontal a la trampa (derecha) (Fig. 8), lo anterior con el fin de cubrir el total del área de la trampa y evitar la volatilización al exterior.

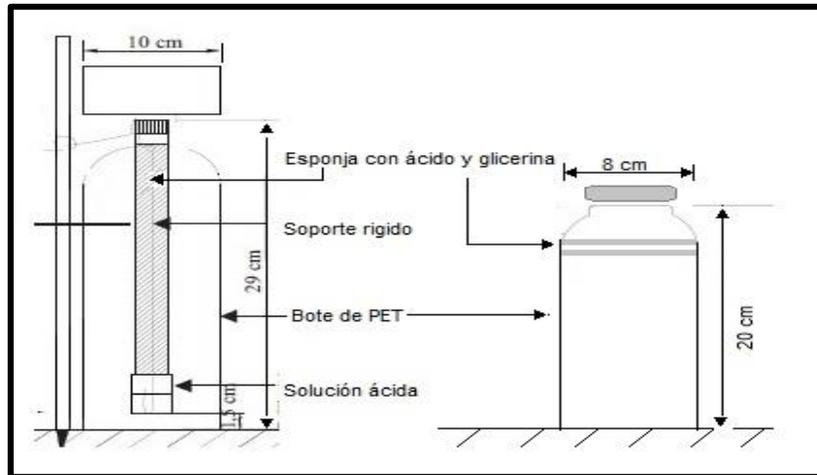


Figura 8. Modelo original (izq.) [58] y actual (der.), de trampa de amoníaco

Se utilizaron esponjas de poliuretano de medidas 8 cm de diámetro y 1 cm de espesor, las cuales se embebieron en ácido sulfúrico con una concentración 1 M (10 ml por cada trampa) y glicerina (2% vol.: vol. de la esponja), éstas se colocaron en la parte superior de las trampas (Fig. 9).

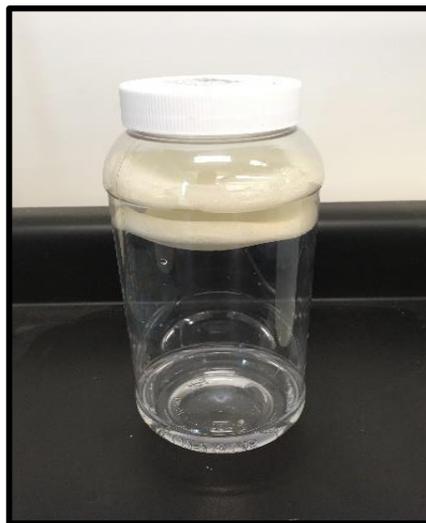


Figura 9. Trampa de calibración en sistema cerrado.

Previo a instalar las trampas en los mesocosmos, estas fueron calibradas de la siguiente manera: se vertieron 100 ml de una solución de 0.15 M de NH_4Cl dentro de una trampa la cual se tapó, permaneciendo a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se determinó la concentración de amonio en la

solución y la que fue colectada por las esponjas de la trampa de acuerdo con el método propuesto por Lara-Cabezas y Trivelin en 1990 [58]. Este procedimiento se repitió vertiendo soluciones de 0.337 y 0.075 M de NH₄Cl.

5.3.2 Monitoreo de la volatilización de amoniaco

El diseño de tratamientos se utilizó un diseño factorial para determinar las diferencias significativas de la volatilización de amoniaco en cultivo de cilantro y suelo desnudo, utilizando zeo CLI enriquecida y sin enriquecer al 2% en peso, con sus respectivos controles tal como se observa en la Tabla 3.

Como unidad experimental se utilizaron mesocosmos de 50 × 30 × 17 cm, en los que se colocaron 10 kg de suelo (controles) y 10 kg suelo con zeo CLI al 2% en peso (tratamientos experimentales).

Se establecieron tres unidades experimentales de cada uno de los tratamientos distribuido en 6 bloques al azar.

Tabla 3. Diseño de experimentos para evaluar la volatilización de amoniaco en cultivo de cilantro con suelo de campo.

	zeo CLI enriquecida	zeo CLI sin enriquecer	Sin zeo CLI
Cultivo	3	3	3
Sin cultivo	3	3	3

Tratamientos = 6

Unidades experimentales = 3

Trampas = 36

Para monitorear la volatilización de amoniaco se estableció el cultivo de cilantro de acuerdo con diseño de tratamientos y siguiendo una serie de pasos como se observa en el diagrama de la Fig. 10, repitiendo los pasos del dos al cuatro durante

los días 0 (justo después de la siembra), 2, 4, 6, 8, 10, 12, y 14, después de la siembra.



Figura 8. Diagrama de procesos del diseño experimental para el monitoreo de volatilización de amoniac en suelo de campo desnudo y suelo de campo con cultivo de cilantro.

Paso 1) Una vez establecidas las unidades experimentales, se procedió a la siembra por voleo de cilantro (*Coriandrum sativum L.*) México ocupa el cuarto lugar mundial como productor de cilantro, existe una gran demanda por parte de los consumidores (principalmente EUA) y no se cuenta con una competencia productora, actualmente es una de las especias de mayores implicaciones económicas, ya que es un cultivo con buen rendimiento y muy buen precio internacional, la temperatura tiene gran influencia sobre el crecimiento y desarrollo [59].

Paso 2) Para el monitoreo de la volatilización de amoniac se colocaron dos trampas de amoniac en cada unidad experimental (Fig. 11). Cada trampa permaneció en los mesocosmos 24 h, teniendo un total de 8 días efectivos de medición en un periodo de 15 días.



Figura 11. Trampas de amoniac en mesocosmo.

Paso 3) Las esponjas de poliuretano se colocaron en bolsas herméticas de plástico con 30 ml de una solución de NaOH (Fig. 12), y se dejaron reposar en refrigeración por al menos 12 h.



Figura 12. Esponjas de poliuretano, después de ser retiradas de las trampas de amoníaco, con solución de hidróxido de sodio.

Paso 4) Posterior al periodo de reposo, se extrajo la solución de las bolsas y se colocó en tubos falcón de 50 ml, para proceder con extracción del amoníaco por el método de Nessler.

La determinación de la concentración de amoníaco se realizó en un espectrofotómetro GENESYS 20, a una longitud de onda máxima de 425 nm, las muestras se diluyeron individualmente hasta que la medición quedo dentro de la curva de calibración

Proceso 5) Los datos obtenidos se analizaron mediante análisis de varianza (ANOVA) factorial y de una vía, para determinar el efecto de la aplicación de zeo CLI enriquecida y sin enriquecer, así como el cultivo del cilantro, en la concentración de la volatilización de amoníaco. Se verificó la homocedasticidad e independencia de los residuos y la normalidad de las variables. Para determinar las diferencias significativas se utilizó el análisis de comparación múltiple de medias de Tukey ($P < 0.05$). Además, se exploró la relación de las variables de respuesta con correlación de Pearson y regresión lineal entre la volatilización de amoníaco y la temperatura ambiental. Todas las pruebas fueron realizadas en STATISTICA V 10.0.

Durante el periodo del experimento se monitoreó la temperatura ambiental con una micro estación de medición de temperatura (data logger 1400, Watchdog, Spectrum Technologies)(Fig. 13).

Debido a la baja temperatura ambiental que se registró en la región, el cultivo del cilantro se vio fuertemente afectado (las plántulas se murieron a los 10 días después de la emergencia) se decidió tomar los datos de la medición de la volatilización de amoníaco hasta el día de la emergencia del cultivo (día 15 después de la siembra) ya que este proceso si tuvo un efecto significativo en la volatilización de los tratamientos con cultivo.



Figura 13. Micro estación meteorológica utilizada para registrar la temperatura ambiental dentro del invernadero.

Adicionalmente, y para poder comparar la concentración de la volatilización efectiva del amoníaco con los sistemas comunes de aplicación de fertilizantes nitrogenados, se añadió una cantidad equivalente de amonio provisto por la zeo CLI enriquecida (i.e. 17.5 g) en una solución de cloruro de amonio (500 ml al 2.05 M) a otro control sin zeo CLI y sin cultivo, siguiendo la metodología descrita en la Fig. 10 e igualmente repitiendo los procesos del dos al cuatro en el mismo periodo de tiempo.

6 Resultados

6.1 Propiedades fisicoquímicas de la zeo CLI

En la Fig. 14 se presentan los patrones de difracción de rayos X. En el patrón de difracción de la zeo CLI, antes del tratamiento de enriquecimiento presenta señales de cuarzo (carta 00-033-1161), anortita (carta 01-089-1460), y cristobalita (01-077-1316), además de las que corresponden a la zeo CLI (carta 01-083-1261).

Después del tratamiento de enriquecimiento con nitrógeno usando como precursor NH_4Cl , el patrón de difracción de la zeo CLI enriquecida tiene señales que pueden ser asociadas a la presencia de sal amoniacal (carta 01-073-0365). Estos resultados indican que la estructura del fertilizante que fue enriquecido corresponde al de una zeolita tipo clinoptilolita, la cual contiene otras fases, y después del tratamiento de enriquecimiento, se detecta además la presencia de una sal amoniacal.

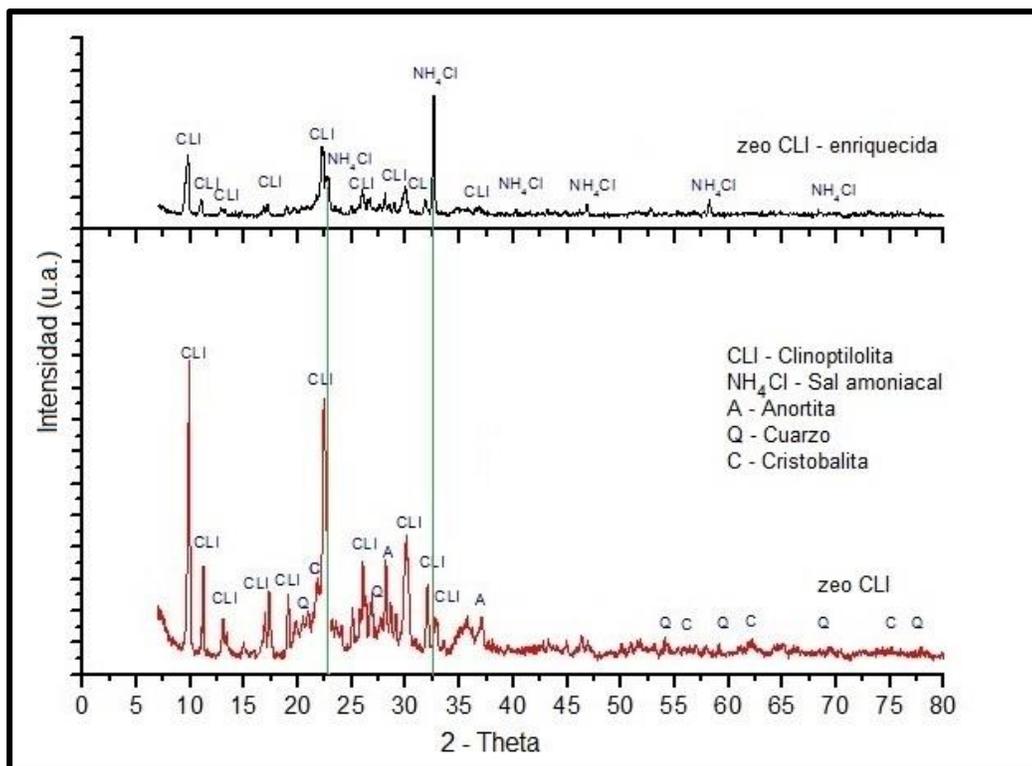


Figura 14. Difractograma obtenido antes y después del tratamiento de enriquecimiento de la zeo CLI

Adicionalmente se determinó la composición elemental de la zeo CLI antes y después del tratamiento de enriquecimiento (Fig. 15).

Al comparar la composición de la zeo CLI antes y después del enriquecimiento se observó una variación en la composición química, comprobando el intercambio iónico de los cationes (Fig. 15). Después del tratamiento de enriquecimiento los elementos Ca y K disminuyeron su porcentaje en peso, pero, el nitrógeno aparece después del enriquecimiento junto con el cloro.

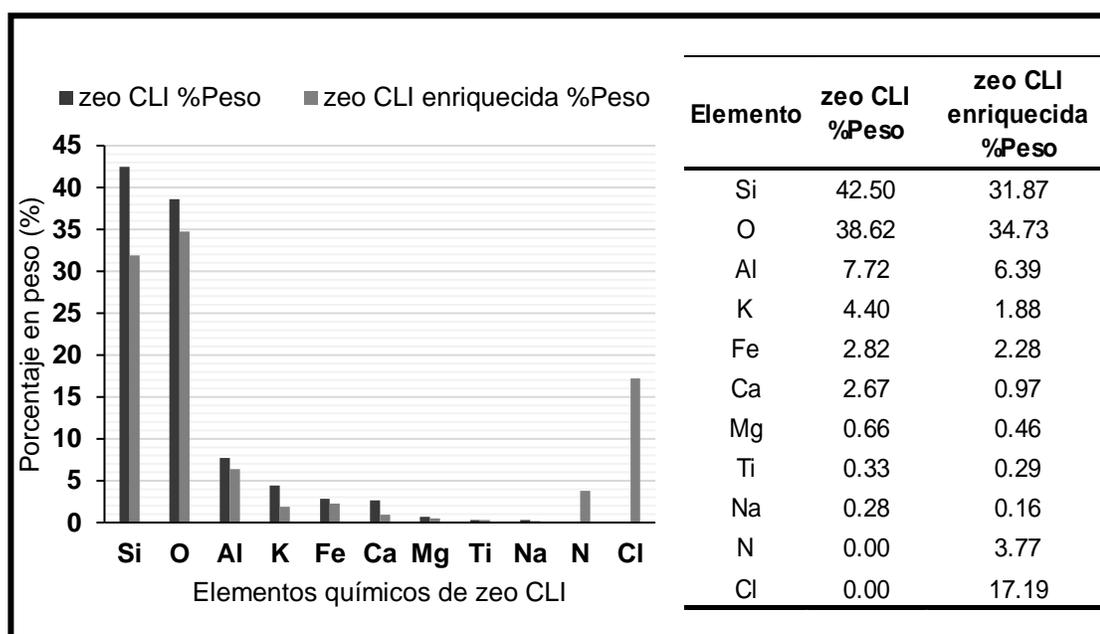


Figura 15. Composición elemental en porcentaje peso: peso. MEB-EDS.

Los resultados de área superficial determinados por la técnica de adsorción de gases se muestran en la Tabla 4. El área total tuvo un incremento de $0.19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y a causa de este incremento el diámetro total de poro y el área externa tuvieron un decremento, pero, el área interna tuvo un incremento de $1.14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El volumen total de poros disminuyó $0.001 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

Tabla 4. Análisis de área superficial.

	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	S_{externa}^b (m^2g^{-1})	S_{micro}^b (m^2g^{-1})	V_{T}^c (cm^3g^{-1})	D_p^d (nm)
zeo CLI	24.20	20.75	3.45	0.101	16.75
zeo CLI ENR	24.39	19.80	4.59	0.100	16.40

^a Área superficial calculada por el método multipunto de Brunauer -Emmet-Teller (BET)

^b Área externa y Área interna evaluadas por el método t-plot

^c Volumen total de poros determinado a partir del nitrógeno adsorbido a $P/P_0=0.99$

^d Diámetro promedio de poros

El contenido promedio de amonio después del tratamiento de enriquecimiento fue de 87.9 ± 4.5 mg amonio g^{-1} zeo CLI de acuerdo al método de Bremner [51].

Se midió el tamaño de partícula de zeo CLI pre y post tratamiento de enriquecimiento. El tamaño promedio de partícula previo al tratamiento fue de 2×1.70 mm y de 1.96×1.70 mm después del tratamiento (Fig. 16).

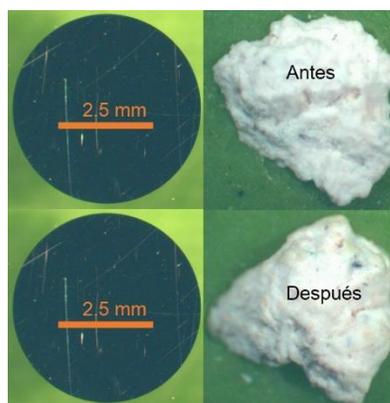


Figura 16. Tamaño promedio de partícula ante y después del tratamiento de enriquecimiento.

Durante el proceso de intercambio iónico de la zeo CLI con el cloruro de amonio, el monitoreo del pH mostró una ligera acidificación, exhibiendo valores iniciales de pH de 6.89, y posteriores al enriquecimiento de 6.06.

6.2 Propiedades de suelo

La textura del suelo muestreado es franco-arenosa, con 13.46% de arcilla, 72.02% arena y 14.51% limo.

Algunas características químicas del suelo al inicio y al final del experimento se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades químicas del suelo al inicio y final del experimento, con y sin zeo CLI (enriquecida y sin enriquecer).

	Propiedades	zeo CLI ENR	zeo CLI	Sin zeo CLI
Iniciales	pH	8.60±0.10 ^{ab}	8.80±0.06 ^a	8.36±0.02 ^b
	CE (µScm ⁻¹)	410.37±58.82 ^a	203.27±5.67 ^a	143.70±3.50 ^a
	MO (%)	1.50±0.04 ^a	1.35±0.04 ^a	1.44±0.04 ^a
	AS (%)	0.27±0.07 ^a	0.26±0.01 ^a	0.23±0.00 ^a
	NH ₄ ⁺ (ppm)	13.19±0.13 ^a	3.49±0.54 ^b	1.41±0.08 ^c
Finales sin cultivo	pH	6.81±0.03 ^b	6.97±0.01 ^b	8.08±0.16 ^a
	CE (µScm ⁻¹)	1898.00±81.75 ^a	1235.33±138.68 ^b	1402.67±34.37 ^b
	MO (%)	1.61±0.06 ^a	1.61±0.05 ^a	1.66±0.15 ^a
	AS (%)	0.26±0.01 ^a	0.28±0.01 ^a	0.28±0.00 ^a
	NH ₄ ⁺ (ppm)	3.64±0.03 ^a	1.51±0.09 ^c	2.44±0.08 ^b
Finales con cultivo	pH	6.62±0.14 ^b	7.02±0.05 ^b	7.90±0.15 ^a
	CE (µScm ⁻¹)	2378.33±303.82 ^a	1398.33±66.14 ^a	1357.00±265.76 ^a
	MO (%)	2.27±0.13 ^a	1.86±0.08 ^a	1.97±0.26 ^a
	AS (%)	0.29±0.02 ^a	0.28±0.01 ^a	0.29±0.01 ^a
	NH ₄ ⁺ (ppm)	5.75±0.11 ^a	2.16±0.02 ^b	2.01±0.05 ^b

Las letras minúsculas señalan el efecto significativo según la ANOVA de una vía (ver Tabla 6)

CE= conductividad eléctrica

MO= materia orgánica

AS= cantidad máxima de retención de agua a saturación en suelo

ENR= enriquecida con amonio

El pH inicial del suelo en los tres tratamientos fue alcalino, la adición de zeo CLI sin enriquecer provocó un aumento significativo en el pH del suelo, mientras que en el caso de la zeo CLI enriquecida el incremento fue menos marcado.

El pH del suelo al final del experimento fue ligeramente ácido en los suelos con zeo CLI enriquecida y sin enriquecer independientemente si se sembró o no. En el caso del suelo sin zeo CLI, no se alteró el pH del suelo siendo alcalino al final del experimento.

No se encontraron diferencias significativas en la conductividad eléctrica inicial del suelo, independientemente del tratamiento. En el caso de la conductividad eléctrica final ésta fue mayor al final del experimento con un incremento de más de 1000 µScm⁻¹. En cuanto a los tratamientos sin cultivo aumentó mayormente en los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida, en comparación con zeo CLI sin

enriquecer y sin zeo CLI. No se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos con cultivo al final del experimento.

No hubo diferencias significativas en el contenido de materia orgánica inicial en el suelo los tratamientos.

En el contenido de materia orgánica al final del experimento fue mayor en los tratamientos en los que se sembró. No se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos con zeo CLI y sin zeo CLI al final del experimento. Asimismo, la adición de zeo CLI no afectó la capacidad de retención máxima de agua en suelo (agua a saturación), independientemente del tratamiento.

La concentración inicial de amonio en el suelo fue significativamente diferente entre los tres tratamientos, siendo el tratamiento con zeo CLI enriquecida el de mayor concentración.

La concentración de amonio final en los tratamientos también mostró diferencias significativas, el tratamiento con zeo CLI enriquecida fue mayor en comparación con los otros tratamientos. El cultivo si tuvo un efecto significativo en la concentración final, siendo mayor en comparación con los que no tenían cultivo.

El análisis de varianza (ANOVA) factorial y de una vía (Tabla 6), mostró un efecto significativo del factor zeo CLI (con tres niveles, sin adición, enriquecida y sin enriquecer) sobre las propiedades iniciales y finales del suelo a excepción del contenido de materia orgánica y agua a saturación. No se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos con cultivo al final del experimento.

Tabla 6. Análisis de varianza Factorial (zeo CLI y cultivo) y de Una Vía (zeo CLI) agrupado (cultivo).

		ANOVA FACTORIAL						ANOVA DE UNA VÍA (zeo CLI)				
		zeo CLI		Cultivo		zeo CLI*Cultivo		Con cultivo		Sin cultivo		
	n	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	
Iniciales	pH	18	20.84	<0.001	0.00	1.00	0.00	1.00	10.42	0.01	10.42	0.01
	CE (μScm^{-1})	18	33.54	<0.001	0.00	1.00	0.00	1.00	16.77	0.00	16.77	0.00
	MO (%)	18	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00
	AS (%)	18	0.47	0.64	0.00	1.00	0.00	1.00	0.24	0.80	0.24	0.80
	NH ₄ ⁺ (ppm)	18	765.12	<0.001	0.00	1.00	0.00	1.00	382.56	<0.001	382.56	<0.001
Finales	pH	18	75.85	<0.001	1.40	0.26	0.80	0.47	28.42	<0.001	55.66	<0.001
	CE (μScm^{-1})	18	12.90	<0.001	1.84	0.20	1.08	0.37	5.99	0.04	13.15	0.01
	MO (%)	18	1.04	0.38	12.92	0.00	1.26	0.32	1.50	0.30	0.09	0.92
	AS (%)	18	0.44	0.65	4.38	0.06	1.31	0.30	0.14	0.87	4.31	0.07
	NH ₄ ⁺ (ppm)	18	901.25	<0.001	168.45	<0.001	151.05	<0.001	862.95	<0.001	208.40	<0.001

En negrita se señala el efecto significativo ($p < 0.05$)

CE = conductividad eléctrica

MO = materia orgánica

AS = cantidad máxima de retención de agua a saturación en suelo

En la Tabla 7 se muestra la correlación entre las propiedades del suelo. La concentración de amonio se correlacionó positivamente con la conductividad eléctrica y la materia orgánica (84 y 49%, respectivamente) y negativamente con el pH (-51%). Así mismo, la conductividad eléctrica y el pH se correlacionaron negativamente en 55%.

Tabla 7. Correlaciones de las propiedades finales del suelo.

	CE (μScm^{-1})	MO (%)	AS (%)	NH ₄ ⁺ (ppm)
pH	-0.55 *	-0.21	0.16	-0.51 *
CE (μScm^{-1})		0.32	0.15	0.84 ***
MO (%)			0.44	0.49 **
AS (%)				0.11

Efecto significativo ($p < 0.05$) está señalada en negritas (* <0.05 ; ** <0.01 ; *** <0.001).

CE= conductividad eléctrica

MO= materia orgánica

AS= cantidad máxima de retención de agua a saturación en suelo

En el análisis visual de la permanencia de zeo CLI en el suelo no se observaron diferencias en cuanto a la distribución homogénea del material mineral (zeo CLI) en el suelo, independientemente de la concentración de este (i.e. 0.5, 1 y 2% en peso; Fig. 17). Tampoco se observó el arrastre de material fuera de las macetas por efecto del riego. En los recipientes que se colocaron debajo de las macetas para revisar los lixiviados no se observó material zeolítico.

Como se observa en la Fig. 17, la zeo CLI se mantuvo homogéneamente distribuida en el periodo de octubre a noviembre 2017.



Figura 17. Permanencia de la zeo CLI a través de un periodo de tiempo de Octubre a noviembre 201. Se muestra el experimento en donde la concentración de zeo CLI fue de 2% en peso.

6.3 Evaluación de la Volatilización de amoniaco

6.3.1 Calibración de trampas de amoniaco

Las trampas fueron colocadas a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente se determinó la concentración de amonio contenido por las esponjas a las diferentes concentraciones. La Tabla 8 muestra la concentración inicial y final de cada solución, así como, el porcentaje de volatilización.

La eficiencia de las trampas se calculó en base a la concentración de amonio final dividida por la concentración de amonio inicial de la solución de la trampa, en promedio fue del 97.70% de recuperación de amoniaco volatilizado capturado en las esponjas.

Tabla 8. Concentración inicial y final de la solución de la trampa de amoniaco y porcentaje de volatilización

Conc. Sol de NH ₄ Cl	Conc. Inicial amonio (mg)	Amonio volatilizado (%)	Conc. Final de amonio (mg)
0.3 M	598.90	9.85	590.90
		10.26	588.67
0.15 M	299.00	8.29	290.80
		6.66	295.26
0.075 M	149.50	5.18	147.75
		5.18	143.08

M = Molaridad
Conc. = concentración
Sol. = solución

La curva de calibración que se utilizó en los cálculos de concentración de amonio/amoniaco (Fig. 18). A concentraciones elevadas pueden manifestarse desviaciones en las mediciones, de acuerdo con la ley Lambert-Beer, a partir de 30 ppm se observó dicha desviación y se decidió limitar las mediciones a esta

concentración, a través de diluciones de las muestras, ya que es necesario un intervalo de proporcionalidad lineal para su ajuste en la curva de calibración.

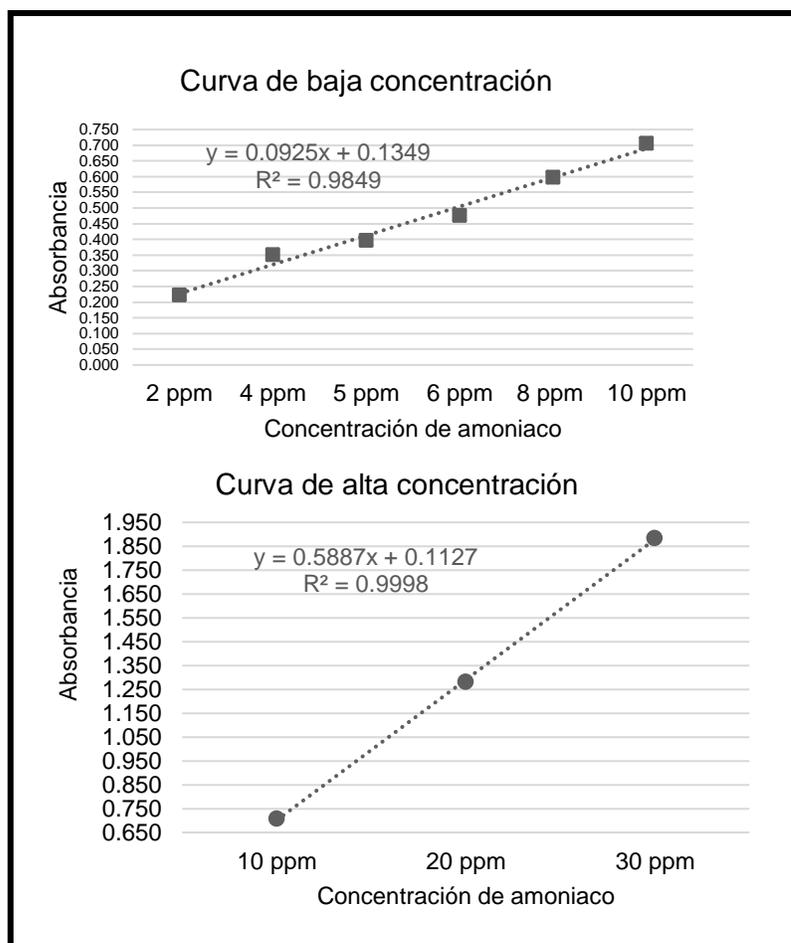


Figura 18. Curva de calibración de volatilización de amoniaco.

Las muestras que se analizaron según la curva de calibración de baja concentración fueron aquellas que no fue necesario diluir, tratamientos de suelo desnudo sin cultivo (día 7,11 y 15), tratamiento de zeo CLI sin enriquecer y sin cultivo (día 11), tratamiento sin zeo CLI con cultivo (día 3,9,11 y 15), y tratamiento con zeo CLI sin enriquecer con cultivo (día 11). El resto de las muestras se analizaron según la curva de calibración de alta concentración.

6.3.2 Monitoreo de la volatilización de amoníaco

Los resultados de la evaluación de la volatilización del amoníaco son de los primeros 15 días después de la siembra de cilantro, durante estos primeros 15 días no se registró la emergencia del cilantro pues ésta se vio afectada por la temperatura ambiental durante este periodo. Posterior a estos 15 días se observó la emergencia de las plántulas de cilantro, pero de manera heterogénea, por lo que se decidió presentar los datos de volatilización hasta antes de esta emergencia.

En el análisis estadístico (análisis de varianza factorial y de una vía) se mantuvo el factor “cultivo” debido a que se observó una influencia significativa sobre la volatilización de amoníaco en las unidades experimentales que estuvieron sembradas.

En la Tabla 9 se muestra la volatilización del amoníaco para los días de medición, así como el acumulado (ACC) en los 8 días efectivos de medición realizada.

La volatilización de amoníaco fue significativamente más alta en los tratamientos con zeo CLI enriquecida, durante los primeros días (1, 3 y 5), independientemente de si se sembraron las semillas de cilantro o no. Dentro de estos primeros días, los otros tratamientos mostraron una menor volatilización, particularmente los tratamientos con zeo CLI sin enriquecer, en comparación con los tratamientos sin zeo CLI.

La volatilización de amoníaco en el día 7 fue significativamente mayor en los tratamientos sin zeo CLI independientemente de si se sembraron semillas o no. Durante los siguientes tres días (9,11 y 13), la volatilización en los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida fue significativamente menor, los tratamientos que contenían zeo CLI sin enriquecer tuvieron las mayores volatilizaciones, independientemente del cultivo.

La volatilización en el último día de medición (15) fue significativamente mayor en los tratamientos que contenían zeo CLI no enriquecida, seguido de los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida.

La volatilización acumulada (ACC) en los 8 días efectivos de medición fue significativamente mayor en los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida, seguida de los tratamientos que no contenían zeo CLI, independientemente del cultivo.

Tabla 9. Volatilización promedio de amoníaco, en los días efectivos de medición.

zeo CLI	Cultivo	Tiempo (días después de la siembra)								ACC
		1	3	5	7	9	11	13	15	
ENR	SI	9.47±0.04 ^b	8.76±0.16 ^a	5.84±0.01 ^a	1.91±0.01 ^c	2.21±0.01 ^d	1.88±0.01 ^c	1.46±0.01 ^d	8.76±0.01 ^c	33.54±0.13 ^b
	NO	10.41±0.07 ^a	9.15±0.03 ^a	5.92±0.02 ^a	1.75±0.01 ^{cd}	2.28±0.01 ^{cd}	2.33±0.01 ^{bc}	1.71±0.02 ^c	9.15±0.01 ^b	36.35±0.05 ^a
NO ENR	SI	6.27±0.04 ^d	3.67±0.12 ^{cd}	1.66±0.04 ^d	1.28±0.02 ^d	2.34±0.11 ^{cd}	2.55±0.17 ^b	1.94±0.05 ^b	3.67±0.01 ^e	20.72±0.28 ^e
	NO	6.51±0.10 ^d	4.48±0.52 ^{bc}	2.49±0.04 ^c	1.73±0.12 ^{cd}	2.72±0.04 ^b	3.35±0.05 ^a	2.68±0.06 ^a	4.48±0.02 ^d	25.46±0.53 ^d
SIN	SI	8.68±0.11 ^c	5.48±0.24 ^b	4.56±0.12 ^b	2.76±0.10 ^b	5.23±0.07 ^a	3.18±0.10 ^a	1.88±0.02 ^{bc}	5.48±0.03 ^a	36.98±0.17 ^a
	NO	8.88±0.05 ^c	2.94±0.06 ^d	2.41±0.02 ^c	4.79±0.20 ^a	2.57±0.08 ^{bc}	2.29±0.13 ^{bc}	2.72±0.05 ^a	2.94±0.18 ^a	31.76±0.27 ^c

Las letras minúsculas indican diferencia significativa entre tratamientos (columnas), con base en la ANOVA factorial (ver Tabla 10).

Datos = media ± EE

ENR = enriquecida con amonio

ACC = volatilización acumulada

El análisis de varianza (ANOVA) factorial y de una vía de la volatilización de amoníaco (Tabla 10) mostró un efecto significativo de la aplicación de la zeo CLI sobre la volatilización en los días efectivos de medición independientemente de si estaban sembrados con cilantro o no. El cultivo no tuvo un efecto significativo en la volatilización del día 11.

Tabla 10. Análisis de varianza Factorial (zeo CLI y Cultivo) y de Una Vía (zeo CLI) agrupado (cultivo), de la volatilización de amoníaco.

	ANOVA FACTORIAL						ANOVA DE UNA VÍA (zeo CLI)				
	zeo CLI		Cultivo		Zeo CLI*Cultivo		Con cultivo		Sin cultivo		
	n	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
1	18	1220.12	<0.001	59.41	<0.001	16.20	<0.001	573.49	<0.001	654.92	<0.001
3	18	248.50	<0.001	4.85	0.05	26.72	<0.001	207.99	<0.001	113.21	<0.001
5	18	2379.71	<0.001	83.29	<0.001	386.96	<0.001	859.61	<0.001	4545.65	<0.001
7	18	284.47	<0.001	84.26	<0.001	59.72	<0.001	149.97	<0.001	176.77	<0.001
9	18	356.26	<0.001	186.91	<0.001	320.88	<0.001	500.55	<0.001	17.30	<0.001
11	18	39.85	<0.001	2.18	0.17	40.71	<0.001	33.08	<0.001	53.90	<0.001
13	18	210.97	<0.001	338.42	<0.001	29.88	<0.001	59.87	<0.001	153.22	<0.001
15	18	1407.50	<0.001	44.12	<0.001	15.00	<0.001	13694.44	<0.001	307.44	<0.001
ACC	18	1093.52	<0.001	10.95	0.01	170.58	<0.001	1707.23	<0.001	248.20	<0.001

Se señala en negritas el efecto significativo ($p < 0.05$)

ACC = volatilización acumulada

La volatilización acumulada de los días efectivos de medición (8 días) se muestra en la Fig. 19. El análisis de esta volatilización acumulada nos permite visualizar la cantidad total de amoníaco en cada tratamiento aplicado. Los tratamientos que tuvieron menos volatilización fueron los que contenían zeo CLI no enriquecida independientemente de si se sembraron semillas o no.

La volatilización acumulada promedio en los primeros tres días de medición (1,3 y 5), del total, fue más del 70% para los tratamientos con zeo CLI enriquecida, más del 50% para los tratamientos con zeo CLI sin enriquecer y más del 40% en los tratamientos sin zeo CLI.

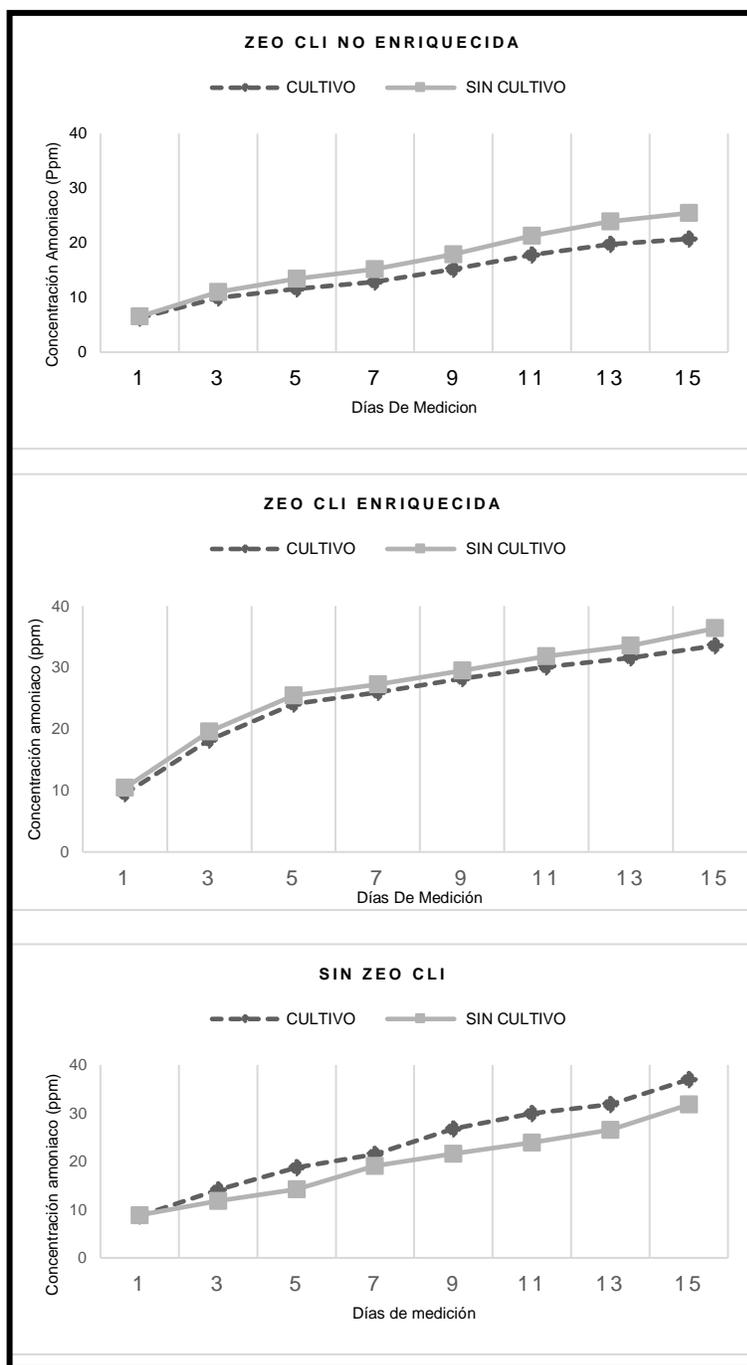


Figura 19. Gráficas de volatilización de amoniaco en los 8 días efectivos de medición, agrupadas por tipo de fertilizante y cultivo.

La temperatura durante el tiempo en el que se determinó la volatilización de amoniaco durante el periodo del experimento fue variable, con periodos por debajo de los 15 °C y por arriba de los 40 °C en un solo día (Fig. 20).

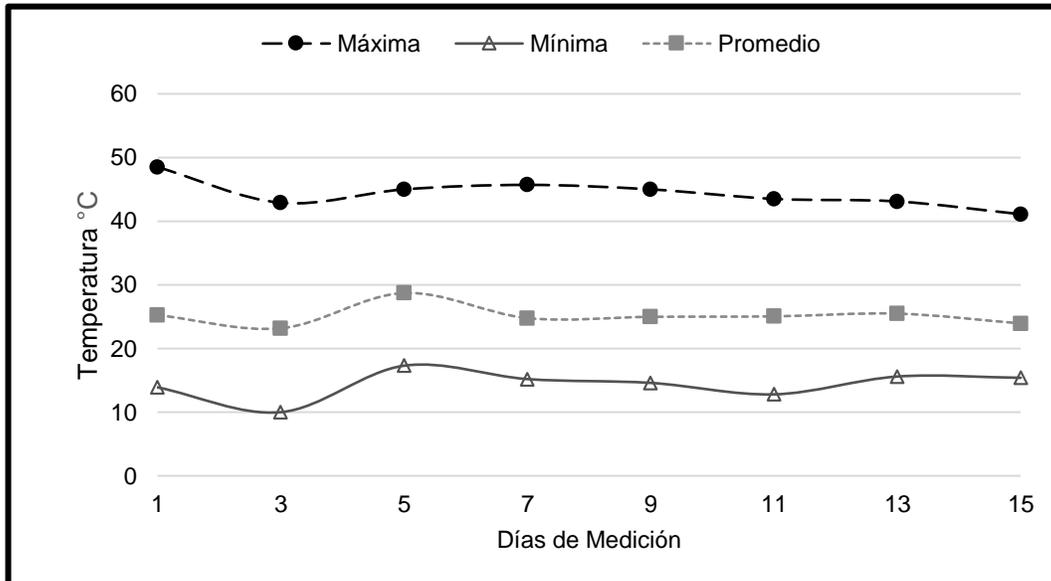


Figura 20. Temperatura máxima (circulo), mínima (triángulo) y promedio (cuadrado), del periodo de medición de volatilización de amoniaco.

De acuerdo con el análisis de regresión lineal (Tabla 11), la temperatura mínima afectó negativamente la volatilización, en el caso de los tratamientos con zeo CLI enriquecida (-44% con cultivo, -46% sin cultivo) y zeo CLI sin enriquecer (-74% con cultivo, -67% sin cultivo), es decir que a temperaturas mínimas la volatilización de amoniaco disminuye.

Por otra parte, la temperatura máxima afectó la volatilización de amoniaco únicamente en los tratamientos con zeo CLI enriquecida, con cultivo, explicando el 43% de su variabilidad. La temperatura promedio afectó negativamente la volatilización de amoniaco en el tratamiento sin zeo CLI sin cultivo (-41%).

Los valores negativos del coeficiente de regresión (b), denotan una relación inversa, entre la volatilización y la temperatura mínima, es decir por cada unidad que varié la temperatura, la volatilización disminuye con relación a b (i.e. 0.44, 0.46, 0.74, 0.67).

Tabla 11. Regresión lineal de la volatilización de amoníaco y la temperatura ambiental, del periodo de exposición de la trampa.

		zeo CLI Enriquecida		zeo CLI No Enriquecida		Sin zeo CLI	
		Con cultivo	Sin cultivo	Con cultivo	Sin cultivo	Con cultivo	Sin cultivo
Temperatura Promedio	<i>R</i>	0.01	0.00	-0.27	-0.18	-0.16	-0.41
	<i>p</i>	0.95	0.98	0.21	0.40	0.45	0.04
Temperatura Máxima	<i>R</i>	0.43	0.38	0.05	0.36	0.13	-0.26
	<i>p</i>	0.04	0.07	0.05	0.08	0.54	0.22
Temperatura Mínima	<i>R</i>	-0.44	-0.46	-0.74	-0.67	-0.29	0.17
	<i>p</i>	0.03	0.02	<0.001	<0.001	0.17	0.42

En negritas se señala el efecto significativo ($p < 0.05$). $n=24$.

R = Coeficiente de regresión (pendiente de la recta de regresión)

p = Significación estadística (fiabilidad mayor al 95% de confianza)

Para comprobar la cantidad de amoniaco que se volatiliza en suelos sin zeo CLI, pero con una cantidad equivalente a la suministrada por la zeo CLI enriquecida, se exploró la volatilización de amoniaco en el suelo fertilizado con 17.5 g de amonio (500 ml de cloruro de amonio 2.05M). Por la magnitud de la volatilización registrada no se pudieron incluir estos datos en el análisis factorial previo.

La Fig. 21 muestra la volatilización acumulada por un suelo con zeo CLI enriquecida y por el suelo fertilizado con amonio.

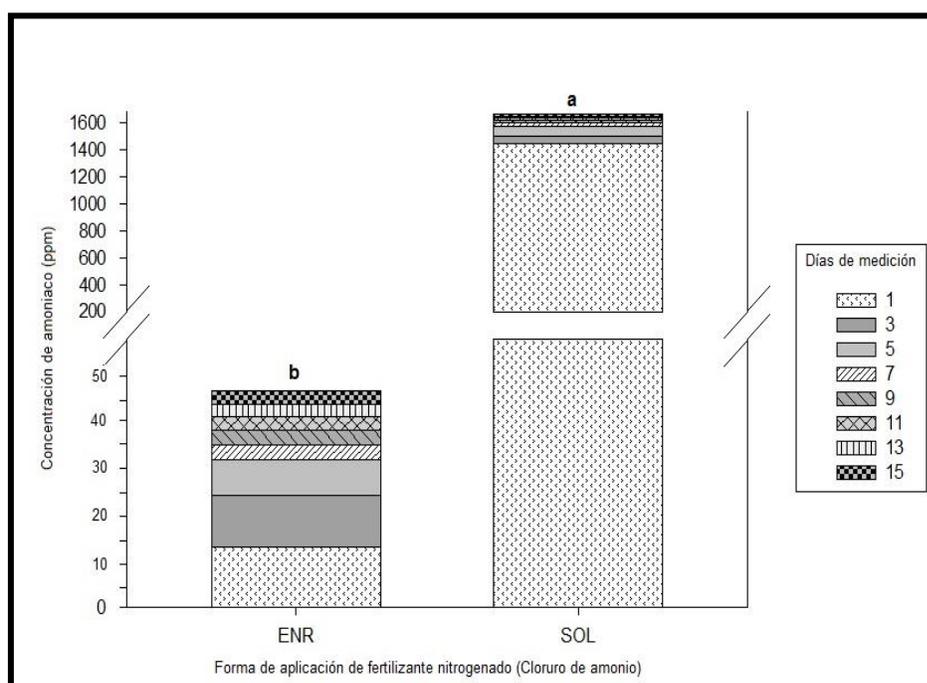


Figura 21. Volatilización acumulada en el periodo de tiempo de medición de la volatilización de amoniaco en suelo de campo. Fertilizante aplicado en forma de zeo CLI enriquecida (ENR) y en forma de solución (SOL).

Como era de esperarse, el análisis de varianza mostró una mayor volatilización de amoniaco en el tratamiento fertilizado con solución de cloruro de amonio, en comparación con el tratamiento de zeo CLI enriquecida. Cabe resaltar que la mayor volatilización se presentó el primer día de medición, inmediatamente después de que se estableció el experimento, se volatilizaron 1444.68 ppm de amoniaco en promedio en el tratamiento con solución, y menor a 15 ppm en el caso del tratamiento con zeo CLI enriquecida (Fig. 21).

7 Discusión

7.1 Propiedades fisicoquímicas de la zeo CLI

La zeo CLI utilizada en el presente estudio pertenece a la familia de las heulanditas (radio Si/Al >4), el material obtenido de la empresa Zeomex, tiene una relación Si/Al de 5.50 y cationes intercambiables (Ca, K, Na, Mg), por lo que se trata de una zeo CLI natural de acuerdo con la clasificación de la Asociación Internacional de Zeolitas [30]. Después del tratamiento de enriquecimiento se observó una disminución de la relación Si/Al que se atribuye al proceso de intercambio iónico al que se sometió el material, ya que con este proceso es posible alterar el tamaño de los canales [60]. Esta disminución del radio Si/Al provoca un incremento en la capacidad de adsorción del material [61].

El sistema dinámico en las columnas de flujo ascendente funcionó de acuerdo a los estudios realizados que demuestran que hay mayor intercambio catiónico cuando el medio está en movimiento y no estático [62].

El análisis de DRX por el método de polvos corroboró la clasificación de clinoptilolita (fases mayoritarias), con impurezas de cuarzo, anortita y cristobalita (fases minoritarias), de acuerdo a la descripción mineralógica expuesta por Cano y Velázquez [63]. El difractograma, después del tratamiento de enriquecimiento, muestra una modificación en el patrón de difracción, disminución de la intensidad de los picos en general y la aparición de picos entre los 20-25 grados y entre 30-35 con respecto a 2θ , de sal amónica (cloruro de amonio), corroborando el enriquecimiento de la zeo CLI con amonio con el tratamiento de intercambio iónico.

Según la literatura, la zeo CLI tiene gran afinidad por el amonio antes que el K, Ca, Na y Mg (en orden de selectividad), el análisis elemental (MEB-EDS) mostró nitrógeno con más del 3% en peso después del tratamiento de enriquecimiento. Este incremento del nitrógeno derivado del proceso de enriquecimiento concuerda con los rangos reportados previamente por Wang et al. [64] y Kantiranis et al. [65].

El análisis elemental (MEB-EDS), mostró que la zeo CLI contiene en mayor proporción potasio y calcio, los cuales fueron mayormente intercambiados, después

del tratamiento de enriquecimiento, sin embargo, la zeo CLI no fue totalmente saturada ya que ninguno de los cationes intercambiables se muestra totalmente sustituido, el potasio se sustituyó 57.27%, el calcio 63.67%, magnesio 30%, y sodio 42.85%, comportamiento similar al descrito por Mihajlović y Jakkula [66, 28].

Según el análisis de adsorción de nitrógeno, se observó que el tratamiento de enriquecimiento modificó considerablemente el área superficial, disminuyendo el área externa; el material original y después del tratamiento de enriquecimiento muestran valores superiores a las reportadas en literatura provenientes de algunos lugares de México [67] en comparación con el área superficial de clinoptilolitas modificadas, la zeo CLI enriquecida presentó áreas menores hasta en 600% [68]; la medición promedio de los poros indicó que se trata de mesoporos (mayor de 2 nm) [69, 70]. Sin embargo, para el uso en la agricultura se considera más relevante un mayor tamaño de poros a pesar de que implique una menor área superficial, ya que este tamaño de partícula además de absorber los nutrientes también actúa como mejorador en suelo, modificando la textura del mismo y dando lugar a un mejor drenaje y aireación en suelo [71].

El pH de la zeo CLI, después del tratamiento de enriquecimiento, mostró un valor ácido debido al comportamiento de las sales derivadas de ácidos fuertes y una base débil, como es el caso de las soluciones de cloruro de amonio al hidrolizarse [42]. El pH puede modificar la carga de la superficie del adsorbente, por lo tanto el pH ácido del cloruro de amonio es beneficioso para el proceso de intercambio iónico, ya que incrementa el grado de retención de amonio y evita competir por sitios activos con protones [72].

7.2 Propiedades del suelo

El suelo agrícola que se utilizó en el presente estudio presentó pocos nutrientes, bajo contenido de materia orgánica y pH alcalino, características propias de suelos áridos [57, 16]. El incremento de conductividad eléctrica derivado de la aplicación de zeo CLI se relacionó con la aplicación de fertilizante nitrogenado en mayor proporción del requerimiento del cultivo [17]. En este sentido cabe resaltar que en el presente estudio se administró una cantidad mayor de nitrógeno al cultivo debido

a que la cantidad de fertilizante nitrogenado (amonio) que se administró, superó la cantidad requerida por el cultivo del cilantro (1.8 g m^{-2}) en casi 975%, pues el principal interés era determinar la capacidad de la zeo CLI en la disminución de la volatilización de amoniaco. El incremento de conductividad eléctrica en los tratamientos sin amonio (sin zeo CLI y zeo CLI sin enriquecer) a lo largo del experimento está asociado al riego constante que se aplicó, para cumplir con las necesidades hídricas del sistema [73].

La zeo CLI enriquecida demostró ser un mejorador de suelos en el sentido que mejoró sus propiedades. La concentración de amonio inicial, fue mayor en los tratamientos con zeo CLI enriquecida debido a que tenía en su estructura el amonio suministrado adicionalmente, de acuerdo con Navarro [16], es consistente con sus investigaciones al suministrar fertilizantes nitrogenados. En las mediciones finales los tratamientos con cultivos presentaron una mayor concentración de amonio debido a que en ese periodo comenzó la emergencia del cultivo y la zeo CLI enriquecida empezó a intercambiar nutrientes en las raíces del cultivo, como ha sido descrito con anterioridad [10, 28]. Las mediciones finales de pH mostraron valores menores en los tratamientos que tenían zeo CLI enriquecida, muy cercano a neutro, lo que permite a los cultivos la absorción de nutrientes como, el nitrógeno, fosforo, potasio y azufre que son mayormente disponibles a estos niveles de pH, según Barbaro et al. [74]. Los tratamientos sin zeo CLI, los suelos siguieron siendo alcalinos.

La cantidad de materia orgánica al finalizar el experimento, mostró un aumento mayor en los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida y estaba sembrado con cilantro, esto se debió a que se mineralizaron los residuos orgánicos del cultivo, hasta ese periodo de crecimiento (15 días), restos de microorganismos (bacterias y hongos) y la actividad de microorganismos que se activó con los riegos frecuentes de acuerdo con lo expuesto con Navarro [16], y Gianello et al. [75].

El material zeolítico se mantuvo en el lugar donde se colocó originalmente, debido a la carga electrostática que posee, al tener en su superficie cationes intercambiables, formó enlaces en la solución del suelo, y pasó a formar parte de

los agregados de la solución del suelo, brindando espacios para la retención de nutrientes, agua y aire [61].

El suelo en el que se realizó el experimento de permanencia, tenía una textura con contenido de arena mayor a 70%, al poner zeo CLI se incrementaron los sitios para intercambiar cationes de forma iónica (CIC del suelo) aunado a un tamaño de partícula adecuado (1 a 3 mm) se evitó que se lavara hacia horizontes inferiores [28, 16].

De acuerdo con los indicadores de la calidad de los suelos [76], el aumento de nutrientes (fertilizante nitrogenado), y de materia orgánica, así como la neutralización del pH, indica que el mejor tratamiento fue suministrar zeo CLI enriquecida. Adicionalmente, el suministro de zeo CLI sin enriquecer presentó también mejorías al suelo, aunque en menor magnitud.

7.3 Evaluación de la volatilización de amoniacó

7.3.1 Monitoreo de volatilización de amoniacó

En el presente estudio se observó la misma tendencia descrita por Bernardi y colaboradores [35] de una mayor volatilización de amoniacó en los primeros días posterior a la aplicación del fertilizante en el suelo.

La volatilización acumulada de amoniacó en los tratamientos con zeo CLI sin enriquecer, mostraron un valor más bajo en comparación con los otros tratamientos, corroborando que la zeo CLI actúa como un mitigador de la volatilización de amoniacó [77, 48]. Esta disminución puede explicarse debido a la neutralización del pH por parte de la zeo CLI disminuye la volatilización de amoniacó [77]. Según lo descrito por Leal-Varón [22], el pH determina el equilibrio químico entre el amonio y el amoniacó, y el pH en los tratamientos sin zeo CLI fue alcalino mientras que en los tratamientos con zeo CLI fue cercano al neutro. La volatilización de amoniacó que se observó en los tratamientos sin zeo CLI, puede explicarse a que la actividad microbiana, la temperatura y la textura del suelo permitieron esta volatilización [44].

Al finalizar el experimento los tratamientos que contenían zeo CLI enriquecida mantuvieron la volatilización de amoniacó más baja en comparación con los demás

tratamientos, consistente con la investigación de Giacomini [50], quien reportó de igual forma que en este estudio una disminución de la volatilización de amoníaco utilizando zeo CLI adicionada con composta.

El último día de medición (15) de volatilización de amoníaco coincidió con la emergencia de las plántulas de cilantro, lo cual provocó un ligero aumento en la volatilización en los tratamientos con zeo CLI enriquecida, sin embargo, se mantuvo por debajo de las volatilizaciones registradas en los tratamientos sin zeo CLI, esta mayor volatilización de amoníaco en suelos sin zeo CLI puede asociarse a que la textura mayormente arenosa del suelo, tiene muy poco porcentaje de arcilla, por lo que no posee suficientes sitios activos para intercambiar cationes (CIC) como el amonio, es por ello que no lo retiene y favorece las condiciones de volatilización aunado a que el pH del suelo estudiado es alcalino[36].

Por otra parte, se corroboró que la zeo CLI disminuye drásticamente la volatilización de amoníaco del suelo, en comparación con la aplicación directa de fertilizante en forma de solución. Este tipo de aplicación directa de los nutrientes en los cultivos es una práctica común en la mayoría de los cultivos en la región sureste de Coahuila. La concentración acumulada de la volatilización de amoníaco con zeo CLI enriquecida no fue ni la mitad de la volatilización del primer día de la forma común de fertilizante. Esta retención del nitrógeno en el interior de la zeo CLI provocó que el amonio no estuviera disponible por completo en la solución del suelo, contrario en la aplicación directa en donde estuvo 100% disponible en la superficie del suelo, donde se llevó a cabo el proceso de hidrólisis de urea de manera casi inmediata [77].

La volatilización de amoníaco en los tratamientos con solución fue en decremento con el paso del tiempo, registrándose hasta 13 ppm el último día de medición (15), momento en el cual el amonio en el suelo llegó a un equilibrio con el amoníaco de la atmosfera [22].

La influencia de la temperatura ambiental en la volatilización de amoníaco era de esperarse ya que la temperatura alta junto con los riegos aplicados, provocaron que la actividad microbiana se incrementara, aunado a la mayor concentración de

amonio en el suelo, se llevaron a cabo los procesos de transformación más rápido en el suelo, así mismo la pérdida de humedad por la temperatura y la baja retención de agua del suelo resultaron en una mayor volatilización [35, 44, 36]. Por el contrario, las temperaturas más bajas provocaron una disminución en los procesos que desencadenan la volatilización.

8 Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- El enriquecimiento de zeo CLI por el método de intercambio iónico con cloruro de amonio, por medio de columnas ascendentes, no modificó la estructura de la zeo CLI y se conservó el tamaño de partícula ideal para el uso en la agricultura.
- La zeo CLI permanece en el suelo de campo y se vuelve parte de los agregados del suelo como retenedor de nutrientes aun cuando ésta no se someta a un tratamiento de enriquecimiento.
- La zeo CLI sin enriquecer disminuyó significativamente la volatilización de amoníaco en comparación con el suelo sin fertilizantes en casi 33%.
- La zeo CLI enriquecida con amonio como fertilizante nitrogenado disminuyó significativamente la volatilización de amoníaco en comparación con la forma de aplicación en solución de cloruro de amonio en la misma concentración, como fertilizante nitrogenado en más del 90%.
- El uso de zeolitas naturales podría disminuir el impacto de la agricultura en su emisión de amoníaco a la atmósfera.

9 Recomendaciones para trabajos futuros

- Aumentar el tiempo en el tratamiento de enriquecimiento para lograr una saturación completa de la zeo CLI.
- Comprobar la entrega de nitrógeno contenido en la zeo CLI al cultivo a lo largo de su crecimiento.
- Evaluación en distintos cultivos para comprobar la eficiencia de la zeo CLI enriquecida como fertilizante nitrogenado y mitigador de volatilización de amoníaco en campo.
- Evaluar el efecto de la zeo CLI enriquecida en condiciones de campo, evaluando la eficiencia en la reducción en la volatilización de en condiciones más cercadas a su aplicación a grandes escalas.

10 Referencias bibliográficas

1. J.E. Garzón, E.A. Cárdenas. Emisiones antropogénicas de amoníaco, nitratos y óxido nítrico: compuestos nitrogenados que afectan el medio ambiente en el sector agropecuario colombiano. *Rev. Med. Vet. Zoot.* 60 (2013) 121-138.
2. V. Barros, C. Field, D. Dokken, M. Mastrandrea, K. Mach, T. Bilir, M. Chatterjee, K. Ebi, Y. Estrada, R. Genova. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom. 2014.
3. V. Saynes Santillán, J. Etchevers Barra, F. Paz Pellat, L. Alvarado Cárdenas. Emisiones de gases de efecto invernadero en sistemas agrícolas de México. *Terra Latinoam.* 34 (2016) 83-96.
4. A. Gallardo, R. Gallardo, Y. Torres, Á. López. Compromisos de mitigación y adaptación ante el cambio climático para el período 2020-2030. *Boletín Científico de las Ciencias Económico Administrativas del ICEA.* México. 2017.
5. I. Mercado, J. Manuel. Situación actual y perspectivas del maíz en México 1996-2012. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. México. 2012.
6. R. Paredes. Zeolita natural: Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México. INIFAP. Mexico. 2013.
7. J. Warner, Z. Wei, L. Strow, R. Dickerson, J. Nowak. The global tropospheric ammonia distribution as seen in the 13-year AIRS measurement record. *Atmospheric Chem. Phys.* 16 (2016) 5467-5479.
8. F. Karajeh, Los fertilizantes y su uso, 4ª ed., Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Francia, 2002.
9. B. Mundial. 2008 Informe sobre el desarrollo mundial Agricultura para el desarrollo Panorama General. *Aportes.* 12 (2008) 135-168.

10. O. Grageda Cabrera, A. Vermoesen, O. Van Cleemput, J. Peña Cabriales. Efecto del tipo de suelo, humedad y fuente de nitrógeno en las emisiones de N₂ y N₂O. *Terra Latinoam.* 18 (2000) 1-9.
11. J.M.F. Johnson, A.J. Franzluebbbers, S.L. Weyers, D.C. Reicosky. Agricultural opportunities to mitigate greenhouse gas emissions. *Environ. Pollut.* 150 (2007) 107-124.
12. R. Vásquez-Méndez, E. Ventura-Ramos, K. Oleschko, L. Hernández-Sandoval, J. Parrot, M. Nearing. Soil erosion and runoff in different vegetation patches from semiarid Central Mexico. *Catena.* 80 (2010) 162-169.
13. M.A. Bolaños González, F. Paz Pellat, C.O. Cruz Gaistardo, J.A. Argumedo Espinoza, V.M. Romero Benítez, J.C. de la Cruz Cabrera. Mapa de erosión de los suelos de México y posibles implicaciones en el almacenamiento de carbono orgánico del suelo. *Terra Latinoam.* 34 (2016) 271-288.
14. H. Celaya-Michel, A. Castellanos-Villegas. Mineralización de nitrógeno en el suelo de zonas áridas y semiáridas. *Terra Latinoam.* 29 (2011) 343-356.
15. W. Fuentes Masis, O. Gonzalez Rodriguez. Estimación de la mineralización neta de nitrógeno del suelo en sistemas agroforestales y a pleno sol en el cultivo del café (*Coffea arabica* L.) en el Pacífico de Nicaragua, departamento de Carazo. Tesis. Licenciatura. Facultad de Agronomía. Universidad Nacional Agraria. 2007.
16. S. Navarro-Blaya, G. Navarro-García, Química agrícola, 2ª ed., Mundi-Prensa, Madrid, España, 2003.
17. F. Below. Fisiología, nutrición y fertilización nitrogenada de maíz. Instituto de la Potasa y el Fósforo. Illinois, USA. 2002.
18. M. Reigosa, N. Pedrol, A. Sánchez, La ecofisiología vegetal. Una ciencia de síntesis, 1ª ed., Thomson-Paraninfo, Madrid, España, 2004.

19. C. Martínez-Herrera, Y. Puentes-Páramo, J. Menjivar-Flores. Influencia de la zeolita en la emisión de óxido nitroso y uso eficiente de nutrientes en maíz dulce. *rev.colomb.cienc.hortic.* 11 (2017) 416-424.
20. F. García, *El ciclo del nitrógeno en ecosistemas agrícolas*, 1ª ed., Balcarce, Argentina, 1996.
21. A. Trinidad Santos, D. Aguilar Manjarrez. Fertilización foliar, un respaldo importante en el rendimiento de los cultivos. *Terra Latinoam.* 17 (1999) 247-255.
22. L. Leal, A. Salamanca, S. Sadeghian. Pérdidas de nitrógeno por volatilización en cafetales en etapa productiva. *Cenicafe.* 58 (2008) 216-226.
23. S. Wang, J. Nan, C. Shi, Q. Fu, S. Gao, D. Wang, H. Cui, A. Saiz-Lopez, B. Zhou. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China. *Sci. Rep.* 5 (2015) 1-13.
24. A. Bouwman, D. Lee, W. Asman, F. Dentener, K. Van Der Hoek, J. Olivier. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochem. Cycles.* 11 (1997) 561-587.
25. CEPAL. *Perspectivas de la agricultura y del desarrollo rural en las Américas: una mirada hacia América Latina y el Caribe 2017-2018*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Santiago, Chile 2017.
26. M. Sutton, T. Dalgaard, C. Cordovil, C. Howard. *Framework Code for Good Agricultural Practice for Reducing Ammonia Emissions*. United Nations Economic Commission for Europe Geneva, Switzerland. 2015.
27. J. Cejka, P. Jacobs, M. Flanigen, J. Jansen, B. Herman, *Introduction to Zeolite science and practice*, 3ª ed., Hungary, 2007.
28. V. Jakkula. *Synthesis of zeolites and their application as soil amendments to increase crop yield and potentially act as controlled release fertilizers*. Thesis.

- Doctor of Philosophy. The Energy and Resources Institute. University of Wolverhampton. 2005.
29. C. Colella. Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 641-655.
 30. C. Colella, W. Wise. The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Micropor. Mesopor. Mat.* 189 (2014) 4-10.
 31. A. Montes-Luna, N. Fuentes-López, Y. Perera-Mercado, O. Pérez-Camacho, G. Castruita-de León, S. García-Rodríguez, M. García-Zamora. Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y vacío.* 28 (2015) 5-11.
 32. J. Shang, G. Li, P.A. Webley, J.Z. Liu. A density functional theory study for the adsorption of various gases on a caesium-exchanged trapdoor chabazite. *Comput. Mater. Sci.* 122 (2016) 307-313.
 33. A. Dziejicka, B. Sulikowski, M. Ruggiero-Mikołajczyk. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catal. Today.* 259 (2016) 50-58.
 34. A. Vásquez Hernandez, R. Zetina Lezama, I. Meneses Márquez, A. Durán Prado, S. Luna Utrera. Uso de zeolita para reducir costos de fertilización química en agricultura. Centro de Investigación Regional Golfo Centro. Campo Experimental Coatxtla. Medellín de Bravo, Veracruz, México. 2014.
 35. A. Bernardi, E. Mota, R. Cardoso, M. Monte, P. Oliveira. Ammonia volatilization from soil, dry-matter yield, and nitrogen levels of italian ryegrass. *Communications in soil science and plant analysis.* 45 (2014) 153-162.

36. G.C. de Sousa , A.C. Ferrari, A. Fontana, J.C. Polidoro, L.d.A.M. Coelho, E. Zonta. Volatilização de amônia proveniente de fertilizantes minerais mistos contendo ureia. *Pesq. Agropec. Bras.* 51 (2016) 1686-1694.
37. L. Omar, O. Ahmed, N. Majid. Improving Ammonium and Nitrate release from Urea using Clinoptilolite zeolite and compost produced from agricultural wastes. *Sci. World J.* 17 (2015) 1-12.
38. T. Campisi, F. Abbondanzi, B. Faccini, D. Di Giuseppe, D. Malferrari, M. Coltorti, A. Laurora, E. Passaglia. Ammonium-charged zeolite effects on crop growth and nutrient leaching: greenhouse experiments on maize (*Zea mays*). *Catena.* 140 (2016) 66-76.
39. M. Stamatakis, I. Stamataki, S. Giannatou, C. Vasilatos, F. Drakou, I. Mitsis, K. Xinou. Characterization and evaluation of chabazite-and mordenite-rich tuffs, and their mixtures as soil amendments and slow release fertilizers. *Arch. Agron. Soil Sci.* 63 (2017) 735-747.
40. S. Manahan, *Introducción a la química ambiental*, 1ª ed., Reverté, México, 2006.
41. F.A. Mumpton. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 3463-3470.
42. R. Jordán Hernández, R. Betancourt-Riera, R. Betancourt-Riera, E. Cabrera Galdo, D. Cabrera Germán. Mejorador de suelo a partir de una zeolita natural: Una propuesta sustentable para la agricultura. *Nova Sci.* 6 (2014) 1-11.
43. G. Aguilar, C. Julio. Efecto del inhibidor NBPT en la volatilización de amoníaco proveniente de la hidrólisis de urea en un sistema semi estático y en pastos. Tesis. Licenciatura. Programa de Ingeniería Agronómica Escuela Agrícola Panamericana. 2009.
44. G. Ferraris, L. Couretot, M. Toribio. Pérdidas de nitrógeno por volatilización y su implicancia en el rendimiento del cultivo de maíz: Efectos de fuente, dosis y uso de inhibidores. *Prg.* 43 (2009) 1-19.

45. F. Lopez-Valdez, F. Fernández-Luqueño, S. Luna-Suarez, L. Dendooven. Greenhouse gas emissions and plant characteristics from soil cultivated with sunflower (*Helianthus annuus L.*) and amended with organic or inorganic fertilizers. *Sci. Total Environ.* 412 (2011) 257-264.
46. M.N. Domingo, L.I. Picone, C.C. Videla, N. Maceira. Volatilización de amoníaco y emisiones de dióxido de carbono a partir de un sistema intensivo de producción de carne. *Cienc. suelo.* 31 (2013) 107-118.
47. L. Clarisse, C. Clerbaux, F. Dentener, D. Hurtmans, P. Coheur. Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. *Nat. Geosci.* 2 (2009) 479.
48. Z. He, D. Calvert, A. Alva, Y. Li, D. Banks. Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant Soil.* 247 (2002) 253-260.
49. G. Civeira, M. Rodríguez. Nitrógeno residual y lixiviado del fertilizante en el sistema suelo-planta-zeolitas. *Cienc. suelo.* 29 (2011) 285-294.
50. D. Giacomini, C. Aita, S. Pujol, S. Giacomini, A. Doneda, R. Cantú, A. Dessbesell, R. Lüdtkke, C. Silveira. Mitigação das emissões de amônia por zeólitas naturais durante a compostagem de dejetos de suínos. *Pesq. Agropec. Bras.* 49 (2014) 521-530.
51. C. Black, D. Evans, J. White, L. Ensminger, F. Clark, *Methods of soil analysis: Part 2. Chemical and microbial properties*, 9^a ed., Madison, Wisconsin, USA, 1965.
52. C. Guzmán Méndez. Diagnóstico de la Red de Valor Nuez en el Estado de Coahuila. Licenciatura. Ciencias Socioeconómicas Universidad Autónoma Antonio Narro. 2014.
53. D. Sosa. Técnicas de toma y remisión de muestras de suelo. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Cerro Azul, Argentina. 2012.

54. C.L. Fernández. NOM-021-SEMARNAT-2000 Diario Oficial de la Federación México. 2000.
55. E. Schulte, B. Hopkins, Estimation of organic matter by Weight Loss-On-Ignition 1ª ed., Fred Magdoff, M. A. Tabatabai, and Hanlon, New York, USA, 1996.
56. W. Shuster, S. Dadio, C. Burkman, S. Earl, S. Hall. Hydropedological assessments of parcel-level infiltration in an arid urban ecosystem. Soil. Sci. Soc. Am. J. 79 (2015) 398-406.
57. R. Vargas, Guía para la descripción de suelos, 4ª ed., FAOSWALIM, Roma, Italia, 2009.
58. E. da Silva Araújo, T. Marsola, M. Miyazawa, L.H. de Barros Soares, S. Urquiaga, R.M. Boddey, B.J. Alves. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. Pesq. Agropec. Bras. 44 (2010) 769-776.
59. E. Lopez Reyes. Estudio de las unidades Calor y fotoperiodo en el desarrollo de cultivo de cilantro (*Coriandrum sativum L.*). Tesis. Licenciatura. Agronomía. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. 1999.
60. J.L. Costafreda, Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales, 1ª ed., Gómez-Pardo, Madrid, España, 2011.
61. F.E. Morante Carballo. Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones. Doctorado. Ingeniería Geológica. Universidad Politécnica de Madrid. 2004.
62. S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156 (2010) 11-24.
63. M.A. Cano García, C. Arredondo Velázquez. Zeolitas de Oaxaca: Características mineralógicas y morfológicas. Publicación Técnica Campo Experimental Valles Centrales de Oaxaca. 2004.

64. Y.-F. Wang, F. Lin, W.-Q. Pang. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 160-164.
65. N. Kantiranis, K. Sikalidis, A. Godelitsas, C. Squires, G. Papastergios, A. Filippidis. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . *Journal of environmental management.* 92 (2011) 1569-1576.
66. M. Mihajlović, N. Perišić, L. Pezo, M. Stojanović, J. Milojković, M. Petrović, J. Petrović. Optimization of process parameters to obtain NH_4 -clinoptilolite as a supplement to ecological fertilizer. *Clay minerals.* 49 (2014) 735-745.
67. M. Hernández, F. Rojas, V. Lara, R. Portillo, R. Castelán, G. Pérez, R. Salas. Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y vacío.* 23 (2010) 51-56.
68. M.Á. Hernández, F. Rojas, L. Corona, V.H. Lara, R. Portillo, M.A. Salgado, V. Petranoskii. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21 (2005) 71-81.
69. S. Teutli. Influence of sodium, calcium, magnesium, and ammonium in the sorption of cadmium in a zeolite rock. Tesis Licenciatura. Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Toluca. 2007.
70. H. Gebremedhin. Removal of heavy metals from water by zeolite mineral chemically modified. Mercury as a particular case. Posgrado. Maestría en ciencias ambientales Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. 2002.
71. R.J. Hernández. Mejorador de suelo a partir de una zeolita natural: Una propuesta sustentable para la agricultura. *Nova Sci.* 6 (2014) 1-11.
72. H. Waldrip, R. Todd, N. Cole. Can surface-applied zeolite reduce ammonia losses from feedyard manure? A laboratory study. *A.S.A.B.E.* 58 (2015) 137-145.

73. S.S. Staff. Kellogg Soil Survey Laboratory Methods Manual. U.S. Department of Agriculture, Natural Resources & Conservation Service. United States of America. 2014.
74. L. Barbaro, M. Karlanian, D. Mata. Importancia del pH y la Conductividad Eléctrica (CE) en los sustratos para plantas. Presidencia de la Nación. Argentina. 2014.
75. C. Gianello, F. Camargo, E. Reichmann, M. Tedesco. Evaluation of soil nitrogen availability estimated by chemical methods. Rev. Bras. Ciênc. Solo. 24 (2000) 93-101.
76. Y. García, W. Ramírez, S. Sánchez. Indicadores de la calidad de los suelos: una nueva manera de evaluar este recurso. Pastos y Forrajes. 35 (2012) 125-138.
77. P. Palanivell, O. Ahmed, N. Ab Majid. Minimizing ammonia volatilization from urea, improving lowland rice (cv. MR219) seed germination, plant growth variables, nutrient uptake, and nutrient recovery using clinoptilolite zeolite. Arch. Agron. Soil Sci. 62 (2016) 708-724.