

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA CLINOPTILOLITA TRATADA CON FERTILIZANTES A USAR COMO ADITIVO EN EL CULTIVO DE *Pleurotus ostreatus*

Physicochemical Properties of Treated Clinoptilolite with Fertilizers to use as Additive to the Cultivation of *Pleurotus ostreatus*

López Romero Marcela^{1‡}, Hernández Espinosa Miguel Ángel², Barahona Argueta Carlos Román², Martínez Guerrero Marco Antonio³, Portillo Reyes Roberto⁴ y Rojas González Fernando⁵

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de la zeolita, clinoptilolita, originaria de Tehuacán, Puebla, México, para ser usada como aditivo en el sustrato para el cultivo del hongo *Pleurotus ostreatus*. Estos estudios consistieron en métodos de difracción de rayos X, adsorción de alta resolución de N₂ a 77.5 K y composición química. La clinoptilolita se sometió a molido, triturado y tratamiento térmico y químico, con las siguientes soluciones: CO(NH₂)₂ 0.123 M (N), KCl 0.230 M (K), Ca(H₂PO₄)₂ 0.079 M (P) y NH₄NO₃ + Ca(H₂PO₄)₂ + KCl 0.040 M (NPK) por 2 días. La difracción de rayos X indicó que las muestras de clinoptilolita tratada no sufrieron variación en su estructura cristalina al ser tratadas con las soluciones. Se observó una secuencia perfectamente establecida en cuanto a la superficie específica (A_{s_B}) al utilizar el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), A_{s_B}: NPK > P > K > CLINA > N. De la determinación de la composición química de la zeolita se comprobó que los nutrientes quedaron depositados en la estructura de la clinoptilolita.

Palabras clave: *Pleurotus ostreatus*, caracterización, propiedades texturales, zeolitas naturales.

SUMMARY

The physicochemical properties of clinoptilolite zeolite from Tehuacan, Puebla, Mexico, were studied for its use as an additive in the substrate for cultivation of *Pleurotus ostreatus* mushrooms. These studies included X-ray diffraction, high resolution N₂ adsorption at 77.5 K and determination of the chemical composition. The clinoptilolite was crushed, ground, and heated, and then subjected to a series of chemical treatments via solutions of CO(NH₂)₂ 0.123 M (N), KCl 0.230 M (K), Ca(H₂PO₄)₂ 0.079 M (P) and NH₄NO₃ + Ca(H₂PO₄)₂ + KCl 0.040 M (NPK) for 2 days. The X-ray diffraction patterns indicated that the crystalline structure of the clinoptilolite samples remained intact after treatment with the above solutions. The specific surface (A_{s_B}) using the BET method (Brunauer, Emmett, and Teller) resulted as follows: A_{s_B}: NPK > P > K > CLINA > N. Determination of the chemical composition of the zeolite demonstrated that the nutrients were deposited within the clinoptilolite structure.

Index words: *Pleurotus ostreatus*, characterization, textural properties, natural zeolites.

INTRODUCCIÓN

Una de las actividades más relacionadas con el hombre y el medio ambiente es la agricultura. Las tecnologías actualmente usadas se dirigen a aumentar la productividad y la rentabilidad mediante la mejora de los campos de cultivo y la calidad del suelo, sin considerar el impacto que estas actividades pueden ocasionar sobre el ambiente; ejemplos claros son prácticas tales como

¹ Posgrado en Ciencias Ambientales. Instituto de Ciencias-BUAP. Edificio 103-D. Cd. Universitaria. 72570 Puebla, Puebla, México.

[‡] Autor responsable (marce.lin@yahoo.com.mx)

² Departamento de Investigación en Zeolitas. Edificio 76, Complejo de Ciencias, Cd. Universitaria. 72570, Puebla, Puebla, México.

³ Departamento de Agroecología y Ambiente de la BUAP. 14 sur 6301, Jardines de San Manuel. 72570 Puebla, Puebla, México.

⁴ Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Av. Central, Cd. Universitaria. 72570 Puebla, Puebla, México.

⁵ Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina. 09340 México, D.F.

el uso intensivo de fertilizantes y plaguicidas, aunado a la irrigación con agua de calidad no controlada. La aplicación de métodos tradicionales para fertilización del suelo no tiene suficiente éxito porque los ingredientes usados se lixivian antes de aprovecharlos totalmente la planta (Tsitsishvili *et al.*, 1992; Pawełczyk y Popowicz, 2006). Por otro lado, estos componentes se transportan a ríos, lagos y océanos y causan contaminación ambiental. Actualmente se puede llevar a cabo la adición gradual de componentes necesarios para enriquecer al suelo tales como: potasio, nitrógeno, microelementos, etc. en ciertos cultivos la acción anterior se lleva a cabo al adicionar substratos porosos, similares a las zeolitas a los suelos de cultivo. Las zeolitas empleadas como fertilizantes mantienen un efecto prolongado gracias a la liberación lenta de los componentes usados de la estructura porosa y a la retención de agua dentro de los poros (Bansiwal *et al.*, 2006). Las zeolitas son materiales porosos [diámetro de poro (w), $w < 2$ nm] (Sing, 1985) cristalinos constituidos principalmente de átomos de Si y Al (llamados átomos T), cada uno de los cuales se une de forma tetraédrica a los átomos de O. Debido a que este tipo de materiales son cristalinos, presentan distribuciones de tamaño de poro estrechas, las zeolitas presentan muchas aplicaciones donde el tamaño y la selectividad de forma de los poros son indispensables en catálisis, intercambio iónico y adsorción. Los poros en las zeolitas se clasifican por el número de átomos T contenidos en los anillos que rodean a los poros. Las zeolitas que contienen poros limitados por anillos de 8, 10 y 12 átomos T se consideran como zeolitas de poro pequeño, mediano y grande respectivamente (Curtis *et al.*, 2003).

Las zeolitas naturales normalmente se encuentran en cierto tipo de rocas sedimentarias (tobas) en forma de pequeños cristales asociados con arcillas y otras fases de similar densidad. Entre las zeolitas naturales sobresale la clinoptilolita por su abundancia, bajo costo y disponibilidad (Ackley y Yang, 1991). Las zeolitas de este tipo pertenecen a la familia de la heulandita y presentan una estructura similar a ésta, con una relación molar Si/Al = 4-5.5, en la que predominan los iones Na^+ y K^+ en la zeolita que existe en forma natural. Debido a su composición química este tipo de zeolita se conoce como heulandita de alto contenido de silicio. La celda unitaria es monoclinica centrada en el eje c , y se caracteriza por la presencia de 72 átomos de oxígeno y 24 moléculas de agua, con iones de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} como los cationes más comunes para balancear

la carga. Los parámetros representativos de la celda unitaria para la clinoptilolita de Tehuacán, Puebla, usada en este trabajo (Hernández *et al.*, 2005b) son: $a = 1.763$ nm, $b = 1.791$ nm, $c = 0.744$ nm, y $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 116.40^\circ$. La composición de la celda unitaria es: $\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] 24 \text{H}_2\text{O}$, con una relación molar Si / Al = 5. Las moléculas de la fase gaseosa penetran la estructura cristalina de la clinoptilolita a través de una serie de canales intersectantes; cada capa de canales se separa de las otras por una densa capa de tetraedros impermeables al gas. Este sistema de canales microporosos en 2 dimensiones, 2-D, se caracterizó inicialmente en la heulandita. La menor presencia de iones Al^{3+} en la red cristalina con cationes en posiciones extraestables aparentemente otorga mayor resistencia térmica a la clinoptilolita. El estudio de la clinoptilolita resulta interesante debido a la existencia de diversos fenómenos que ocurren durante el proceso de adsorción. Los microporos localizados en estos materiales zeolíticos son canales y cavidades cuyas dimensiones varían de acuerdo a la temperatura, constricciones, defectos estructurales, impurezas y porosidad secundaria. Los canales A (anillos de 10 miembros, D10R) y B (anillos de 8 miembros, D8R) son paralelos entre sí y al eje c de la celda unitaria, mientras que el canal C (anillo de 8 miembros, D8R) se sitúa a lo largo del eje a interceptando los canales A y B. La forma elíptica de los anillos de 8 y 10 miembros que forman el sistema de canales no es plana y no posee una forma simple (Figura 1). Las dimensiones de los canales se enlistan en el Cuadro 1 y se indica la descripción del canal correspondiente al tipo y eje del anillo tetraédrico. En este tipo de zeolitas existe una gran cantidad de agua en los canales, así como de cationes intercambiables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}).

La capacidad de intercambio iónico (CIC) en esta zeolita teóricamente alcanza valores cercanos a 150 mmol kg^{-1} (Haggerty y Bowman, 1994). La capacidad de intercambio iónico teórico para la zeolita de Tehuacán, Puebla es igual a 2.46 meq g^{-1} . Debido a su alta capacidad de intercambio, estas zeolitas se usan con buen éxito para la eliminación de un gran número de cationes disueltos en soluciones acuosas. Por ejemplo, Langella *et al.* (2000) encontraron una selectividad en este tipo de zeolitas del siguiente tipo: $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Por su parte, Barbarick y Pirela (1984) hallaron que esta zeolita presenta una gran afinidad hacia K^+ y NH_4^+ . Dos importantes factores que afectan la CIC son la temperatura y el pH. Así por

Cuadro 1. Características de los canales y sitios en la clinoptilolita (Hernández *et al.*, 2005a).

Canal	Tipo de anillo / eje del canal	Sitio del catión	Cationes mayoritarios	Dimensiones del canal
				nm x nm
A	10/c	M(1)	Na ⁺ , Ca ²⁺	0.72 x 0.44
B	8/c	M(2)	Ca ²⁺ , Na ⁺	0.47 x 0.41
C	8/a	M(3)	K ⁺	0.55 x 0.40
A	10/c	M(4)	Mg ²⁺	0.72 x 0.44

ejemplo, Kithome *et al.* (1999) encontraron que la capacidad de adsorción de NH₄⁺ se incrementa con la disminución de pH. Por su parte Kesraoui-Ouki y Kavannagh (1997) determinaron que la capacidad preferencial de adsorción de metales pesados en esta zeolita se lleva a cabo a valores de pH de 4 y 5. La clinoptilolita es muy estable a bajos valores de pH, comparada con otras zeolitas (Kesraoui-Ouki y Kavannagh, 1997) y también presenta una alta estabilidad térmica (700 °C) en aire, mientras que la heulandita sufre un colapso estructural a temperaturas cercanas a 450 °C (Ackley y Yang, 1991; Ruiz-Salvador *et al.*, 1998). Debido a su alta capacidad de adsorción de NH₄⁺, su estabilidad térmica y bajos valores de pH, la clinoptilolita se usa con éxito como un intercambiador iónico efectivo para el diseño de fertilizantes (Ackley y Yang, 1991; Inglezakis *et al.*, 2004; Miles, 2006; Pawełczyk y Popowicz, 2006; Febles-González y Velázquez 2006).

Febles-González y Velázquez (2006) reportan una serie de fertilizantes organominerales, que combina zeolitas cubanas y diferentes fuentes orgánicas. Los fertilizantes se diseñaron con base en las condiciones, naturaleza de los suelos y cosechas, a fin de disminuir y sustituir el tradicional fertilizante químico usado en la agricultura. La tecnología usada para desarrollar esta serie de fertilizantes no ocasiona algún tipo de residuo. Estos experimentos se realizaron en invernaderos bajo condiciones controladas para determinar el efecto de las formulaciones de los productos organominerales con diferentes niveles nutricionales y con distintos tipos de concentraciones de Fe, con diferentes niveles de fertilidad.

El objetivo del presente trabajo fue determinar las propiedades físicoquímicas de la zeolitas del tipo clinoptilolita tratadas con fertilizantes, originarias de Tehuacán, Puebla, México, a usar como aditivo

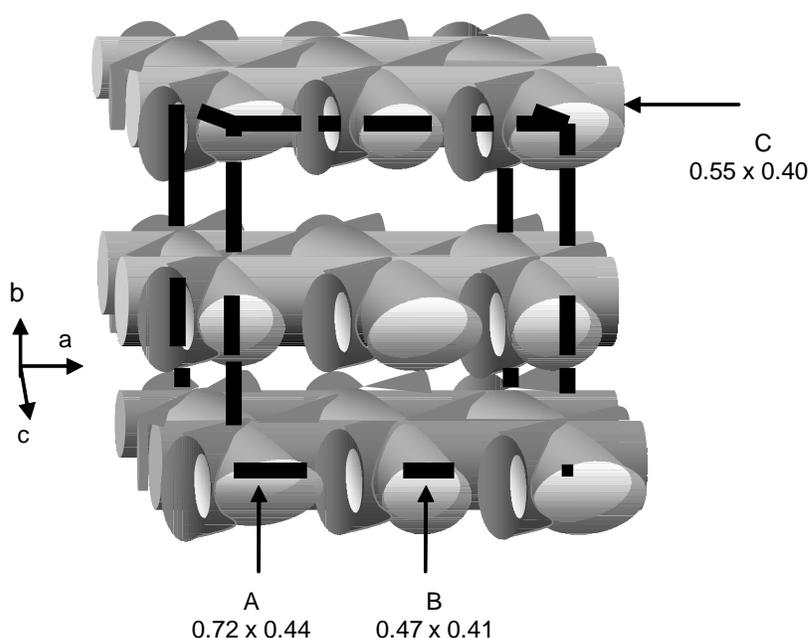


Figura 1. Representación esquemática del arreglo de los canales 2-D en la clinoptilolita. La dimensión de los canales A, B y C se dan en nm (Hernández *et al.*, 2005b).

en el sustrato para el cultivo del hongo *Pleurotus ostreatus* a través de estudios de difracción de rayos X, adsorción de alta resolución de N₂ a 77.5 K y composición química, mediante absorción atómica y método Kjeldahl.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se usó zeolita del tipo clinoptilolita de origen natural, procedente de yacimientos ubicados en Tehuacán, Puebla, México. Se usaron los siguientes fertilizantes: superfosfato (Ca(H₂PO₄)₂, 46% de P₂O₅), urea (CO(NH₂)₂, 46% de N), cloruro de potasio (KCl, 63.17% de K₂O) y fertilizante triple (NH₄NO₃ + Ca(H₂PO₄)₂ + KCl, 17-17-17% de NPK). En los estudios de adsorción se utilizaron helio y nitrógeno de alta pureza (99.99%, Linde). La clinoptilolita se trató con distintas soluciones de fertilizantes en el laboratorio. A la clinoptilolita sin tratamiento químico se la nombró CLINA, a la tratada con superfosfato se la nombró P, mientras que la tratada con urea se la nombró N, a la tratada con cloruro de potasio se la nombró K y finalmente a la tratada con fertilizante triple se la llamó NPK.

Se trituró y molturó la clinoptilolita para obtener el tamaño de partículas adecuado (~3 mm, tamiz 6). Posteriormente se sometió a tratamientos térmicos (temperatura de activación térmica de 220 °C durante 3 h).

Se trataron diversas muestras de clinoptilolita con las siguientes soluciones: 0.123 M de CO(NH₂)₂, 0.079 M de Ca(H₂PO₄)₂, 0.230 M de KCl y 0.040 M de NH₄NO₃ + Ca(H₂PO₄)₂ + KCl, en una relación 1:1. Para el caso de tratamiento con urea, la misma clinoptilolita se puso en contacto con una solución de óxido de calcio en agua a la que se le añadió urea. La temperatura de las soluciones fue de 25 °C. Después de los tratamientos anteriores se eliminó el exceso de sales de las muestras de clinoptilolita mediante lavados sucesivos con agua destilada.

Todas las muestras de clinoptilolita se sometieron a tratamiento térmico de activación y molturación para los estudios respectivos. Después de realizarse los tratamientos químicos, se sometió la clinoptilolita tratada a estudios de caracterización: adsorción de alta resolución de N₂ a 77.5 K, difracción de rayos X (DRX) y absorción atómica. Se determinaron las isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77.5 K a los 2150 m de altitud de la ciudad de Puebla, México), se usó un sistema

de adsorción volumétrico totalmente automatizado (Autosorb ASC de Quantachrome Corp.). El sistema fue previamente calibrado con adsorbentes de referencia. Se determinaron las isothermas de adsorción en el

intervalo de presiones relativas, $\frac{p}{p^0} = (10^{-6}, 1)$

donde p^0 es la presión de saturación del N, misma que se registró durante todo el intervalo de medición de las curvas de adsorción-desorción. Se procedió a desgasificar cada muestra por medio de un tratamiento térmico a 350 °C durante 20 h bajo un vacío de 10⁻⁶ mm de Hg de manera previa a las corridas experimentales de adsorción de N, sólo para el caso de la clinoptilolita tratada con urea se manejó una temperatura de 100 °C a las mismas condiciones de tiempo y vacío que las otras muestras.

Se evaluaron los resultados texturales (áreas superficiales, volúmenes de poro y distribución de tamaño de poro) obtenidos del análisis de las isothermas nitrógeno a 77.5 K por medio de: i) la ecuación BET (Gregg y Sing, 1982); ii) la ecuación de Langmuir (Ruthven y Kaul, 1993), iii) regla de Gursvitch (Sing, 1985) y iv) el método de Barrett-Joyner y Hallenda (BJH) (Barrett *et al.*, 1951).

Se realizaron las estimaciones de superficie específica en un intervalo de presiones relativas = (0.05, 0.3) y se les realizó un análisis de regresión lineal mediante el programa estadístico ORIGIN 6.0 de Microcal Corp.

La cristalinidad de los sólidos zeolíticos se determinó por DRX con un difractómetro SIEMENS D-500 acoplado a un tubo de rayos X y utilizó como blanco un ánodo de cobre. Se logró la monocromatización de la radiación a K α (líneas de emisión) mediante un monocromador de haz difractado. Los compuestos presentes en las muestras sometidas a estudio fueron identificados con ayuda de tarjetas del comité conjunto de estándares de difracción (JCPDS, por sus siglas en inglés) (Treacy *et al.*, 1996).

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica, VARIAN AA-1475 para la determinación de los diferentes elementos presentes en las muestras. Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: se pesaron 0.5 g de muestra y a través de un proceso similar al de la digestión a una temperatura de 350 °C durante 3 h con una mezcla ácida de HNO₃, H₂SO₄ y HCl, concentrados. Al cabo de este proceso, el producto obtenido se diluyó con agua bidestilada hasta un volumen

de 50 mL; la concentración de elementos metálicos fue leída en el equipo de absorción atómica. La compañía Accu Standard, fabricó los patrones y se prepararon de la misma forma que las muestras problema. Las muestras estándares y problema fueron analizadas por triplicado. Los valores obtenidos en este trabajo corresponden al promedio de las 3 repeticiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de adsorción. En las isotermas de adsorción de N₂, presión relativa (p/p^0) contra volumen adsorbido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), a condiciones estándar de presión y temperatura (STP, por sus siglas en inglés) por g de zeolita, a 77.5 K en los sólidos estudiados se describen isotermas de adsorción tipo I-IV (Sing *et al.*, 1985) (Figura 2). La forma híbrida de estas isotermas de adsorción de la clinoptilolita se asocia a la presencia de impurezas y material acompañante (arcillas, cuarzo,

etc.). Los ciclos de histéresis mostrados por estas zeolitas tratadas son del tipo H3, característicos de la condensación capilar en poros con forma de placas paralelas. Los resultados de estas estimaciones se reportan en el Cuadro 2.

Se observa que los valores de la constante BET (C_B) son negativos lo que se atribuye a que la adsorción en microporos no está contemplada en este modelo; esencialmente esto se debe a que en esta ecuación se supone que la adsorción multimolecular no es físicamente posible en cavidades tan pequeñas como los microporos (Gregg y Sing, 1982). En el Cuadro 2 se indica una secuencia perfectamente establecida en cuanto a A_{SB} : $\text{NPK} > \text{P} > \text{K} > \text{CLINA} > \text{N}$. Similar comportamiento se establece en el volumen total de poro (V_{Σ}): $\text{NPK} > \text{N} > \text{P} > \text{K} > \text{CLINA}$ y la porosidad (ϵ). La distribución de tamaño de poros (PSD, por sus siglas en inglés) se evaluó con base en los procedimientos de análisis desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH).

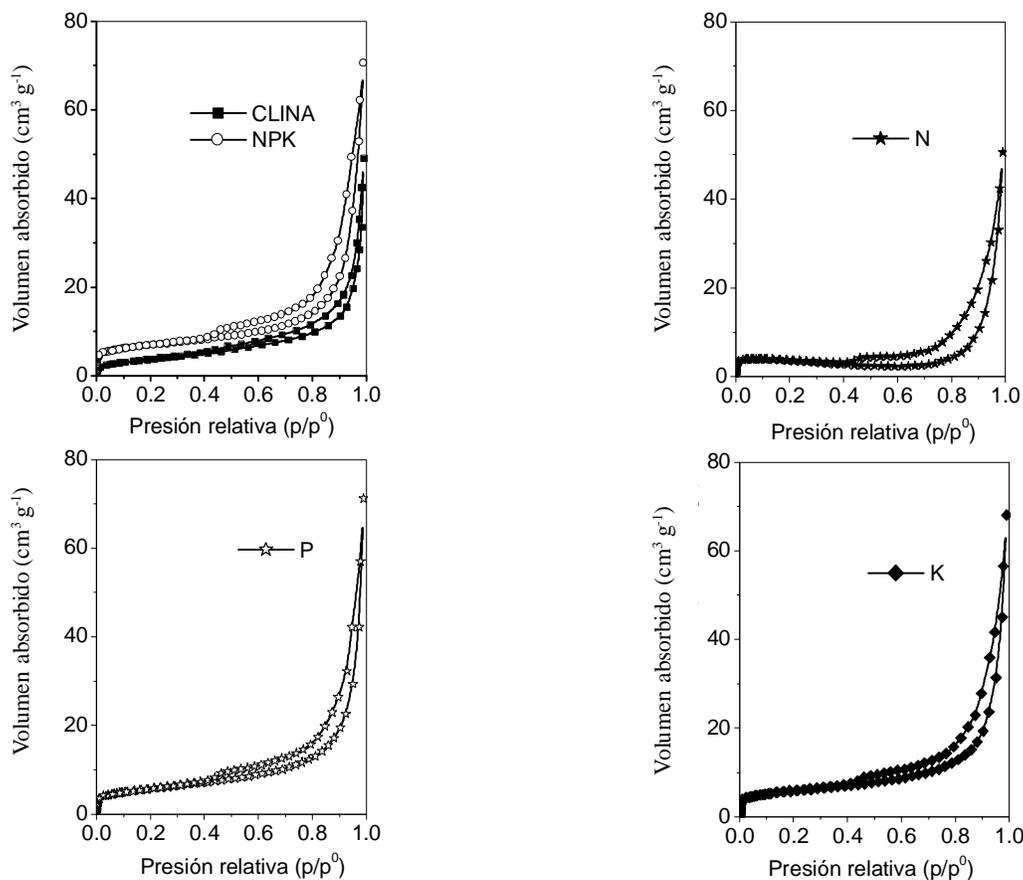


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a 77.5 K de la clinoptilolita a condiciones estándar de presión y temperatura (STP) expuestas a diferentes tratamientos por dos días. N = 0.123 M CO(NH₂)₂, K = 0.23 M KCl, P = 0.079 M Ca(H₂PO₄)₂ y NPK = 0.04 M NH₄NO₃ + Ca (H₂PO₄)₂ + KCl, CLINA = clinoptilolita sin tratamiento.

Cuadro 2. Parámetros de adsorción de la clinoptilolita en estudio.

Adsorbente	A_{S_B}	C_B	V_{Σ}	A_{S_L}	ϵ	A_e	α_s
	$m^2 g^{-1}$		$cm^3 g^{-1}$	$m^2 g^{-1}$		$m^2 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$
CLINA	11.74	41	0.030	19.01	0.034		
N	7.99	-17.96	0.048	16.49	0.054		0.005
P	19.35	-90.72	0.045	29.27	0.051	17.31	0.004
K	19.10	-16.84	0.033	23.41	0.038		
NPK	22.20	-11.24	0.054	28.51	0.061	16.04	0.006

A_{S_B} = superficie específica la cual se evaluó por el método de BET; C_B = constante de BET; V_{Σ} = volumen total de poro; A_{S_L} = superficie específica evaluada por el método de Langmuir; ϵ = porosidad; A_e = área externa evaluada por el método t de Boer; α_s = volumen de microporo evaluado por el método de Sing. CLINA = clinoptilolita sin tratamiento; N = urea; P = superfosfato; K = cloruro de potasio y NPK = fertilizante triple.

Los resultados de estas evaluaciones muestran que en la zeolita original se presenta una distribución unimodal (3.5 nm) y en las zeolitas tratadas se presentan distribuciones bimodales, con diámetro de poro de 3.5 y 18.4-19.2 nm (Figura 3). Este comportamiento indica que los tratamientos afectan la estructura porosa de la zeolita precursora (CLINA). Comportamientos similares se reportan con zeolitas de estas características (Hernández *et al.*, 2007).

Difracción de Rayos X. La identificación de fases cristalinas se realizó mediante la comparación de los difractogramas reportados por Treacy *et al.*

(1996). Los patrones de difracción de rayos X (Figura 4) de la clinoptilolita natural (CLINA) y las tratadas con los fertilizantes se compararon con una muestra de referencia (α -cuarzo). En la Figura 4 además se observa que las zeolitas, tanto natural como las tratadas, presentan una notable cristalinidad. Lo anterior indica que el tratamiento a las diferentes muestras no provoca cambios substanciales en las señales características, ubicadas en 2θ : 9.85°, 11.08°, 13.03°, 14.84°, 16.86°, 17.02°, 19.04°, 20.73°, 22.35°, 23.88°, 25.42°, 26.24°, 27.00°, 28.09°, 30.01°, 32.31°, 32.57°, 34.80°.

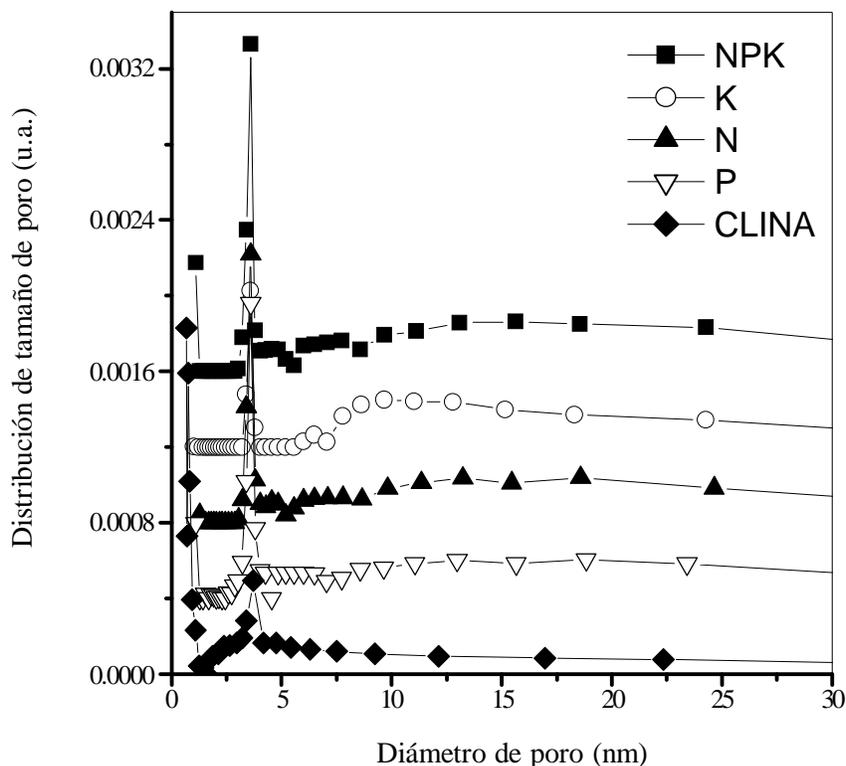


Figura 3. Distribución de tamaño de poro en la clinoptilolita utilizando unidades arbitrarias (u.a.). CLINA = clinoptilolita sin tratamiento.

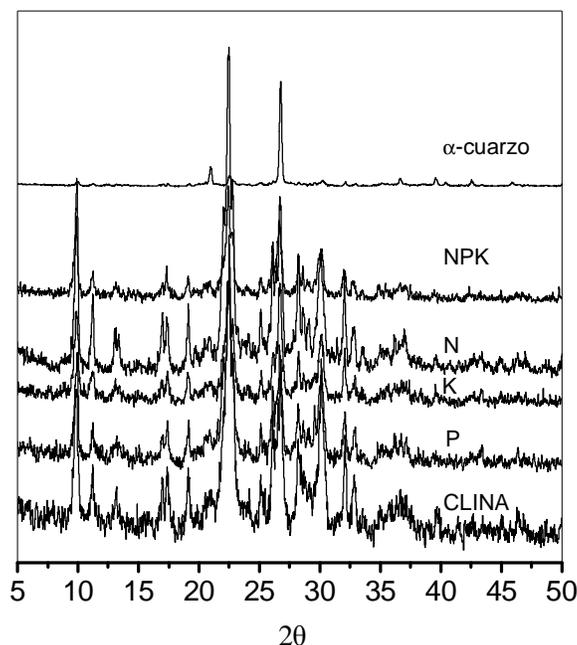


Figura 4. Patrones de difracción de rayos (DRX) de clinoptilolita sin tratamiento (CLINA) y la clinoptilolita tratada con: urea (N), superfosfato (P), cloruro de potasio (K) y fertilizante triple (NPK). Comparadas contra una muestra de referencia (α -cuarzo).

Composición química. El Cuadro 3 presenta los análisis de composición química obtenidos por absorción atómica, además, se observa que existen incrementos en los óxidos respectivos cuando se realiza el tratamiento con los fertilizantes seleccionados para este fin: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{KCl}$, se indica que existe un decremento en los valores de MgO , CaO y Na_2O . En contraparte existen incrementos en las columnas correspondientes a K_2O y P_2O_5 . De manera adicional se observa una constancia en los valores correspondientes a la relación molar Si/Al . Para la determinación de N se empleó el método Kjeldhal. Con base a este método se observó que los mayores valores correspondieron a las muestras enriquecidas con $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{KCl}$ (muestras N y NPK respectivamente). El nitrógeno disponible proviene fundamentalmente

de la urea adherida en la superficie externa y en los bordes de dicho material (Park y Komarneni, 1998).

CONCLUSIONES

- En el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita sin tratamiento (CLINA) y la clinoptilolita tratada (N, P, K y NPK) se observó una secuencia perfectamente establecida en cuanto a las propiedades de textura: superficie específica A_{S_B} : $\text{NPK} > \text{P} > \text{K} > \text{CLINA} > \text{N}$, el volumen total de poros (V_V): $\text{NPK} > \text{N} > \text{P} > \text{K} > \text{CLINA}$ y la porosidad (ϵ): $\text{NPK} > \text{N} > \text{P} > \text{K} > \text{CLINA}$. Lo anterior indica que los tratamientos afectan la estructura porosa de la zeolita precursora.
- Los análisis de difracción de rayos X, para las muestras de clinoptilolita tratada no sufrieron variación en su estructura cristalina al ser tratadas con las soluciones.

Cuadro 3. Composición química de la clinoptilolita (%).

Muestra	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	N	Si/Al
CLINA	67.7	11.31	0.68	3.75	2.90	0.52	0.15	-	5.98
N	67.7	11.29	0.68	3.75	2.89	0.52	0.15	0.112	5.99
P	67.6	11.29	0.68	3.74	2.89	0.52	0.53	0.039	5.98
K	66.04	11.03	0.66	3.65	2.83	2.97	0.15	0.033	5.98
NPK	65.88	11.00	0.66	3.65	2.82	2.95	0.37	0.131	5.98

CLINA = clinoptilolita sin tratamiento; (N = urea; P = superfosfato; K = cloruro de potasio y NPK = fertilizante triple) = clinoptilolita tratada.

- Se comprobó que los nutrientes quedaron depositados en la estructura de la clinoptilolita tratada mediante el análisis de composición química de los óxidos y de nitrógeno.

LITERATURA CITADA

- Ackley, M. W. and R. T. Yang. 1991. Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 2523-2530.
- Bansiwala, A. K., S. S. Rayalu, N. K. Labhasetwar, A. A. Juwarkar, and S. Devotta. 2006. Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *J. Agric. Food Chem.* 54: 4773-4779.
- Barbarick, K. A. and H. J. Pirela. 1984. Agronomic and horticultural uses of zeolites. pp. 93-105. *In: W. G. Pond and F. A. Mumpton (eds.). Zeo-Agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Westview Press. Boulder, CO, USA.
- Barrett, E. P., L. G. Joyner, and P. P. Halenda. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* 73: 373-380.
- Curtis, R. A. and M. W. Deem. 2003. A statistical mechanics study of ring size, ring shape, and the relation to pores found in zeolites. *J. Phys. Chem.* 107: 8612-8620.
- Febles - González, J. A. and M. Velásquez. 2006. Agricultural results obtained in the use of the Cuban zeolites in some Latin American countries. p. 108. *In: R. S. Bowman and S. E. Delap. (eds.). Zeolite '06 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Book of Abstracts.* Socorro, NM, USA.
- Gregg, S. J. and K. S. W. Sing. 1982. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. London, England.
- Haggerty, G. M. and R. S. Bowman. 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 28: 452-458.
- Hernández, M. A., A. I. González, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, and R. Portillo. 2007. Adsorption of chlorinated compounds (Chlorobenzene, Chloroform, and Carbon Tetrachloride) on microporous SiO₂, Ag-Doped SiO₂ and natural and dealuminated clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 3373-3381.
- Hernández, M. A., A. I. González, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, V. H. Lara, M. A. Salgado, R. Portillo y V. Petranovskii. 2005a. Adsorción de hidrocarburos clorados en sustratos con microporos: clinoptilolitas desaluminizadas y SiO₂. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21: 183-191.
- Hernández, M. A., L. Corona, A. I. González, F. Rojas, V. H. Lara, and F. Silva. 2005b. Quantitative study of the adsorption of aromatic hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on dealuminated clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 2908-2916.
- Inglezakis, V., M. Loizidou, and H. Grigoropoulou. 2004. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *J. Colloid Interface Sci.* 275: 570-576.
- Kesraoui-Ouki, S. and M. Kavannah. 1997. Performance of natural zeolites for the treatment mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manage. Res.* 15: 383-394.
- Kithome, M., J. W. Paul, L. M. Lavkulich, and A. A. Bomke. 1999. The effect of pH on ammonium adsorption by the natural zeolite, clinoptilolite. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1417-1430.
- Langella, A., M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de Gennaro, and C. Colella. 2000. NH₄⁺, C²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 37: 337-343.
- Miles, W. J. 2006. Analysis of zeolite exchange capacity cations. p. 176. *In: R. S. Bowman and S. E. Delap. (eds.). Zeolite '06 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Book of Abstracts.* Socorro, NM, USA.
- Park, M. and S. Komarneni. 1998. Ammonium nitrate vs. nitrate ion exchange in natural zeolites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 1455-1459.
- Pawelczyk, A. and A. Popowicz. 2006. Application of natural zeolites in the production of controlled-release fertilizers. pp 203-204. *In: R. S. Bowman and S. E. Delap. (eds.). Zeolite '06 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Book of Abstracts.* Socorro, NM, USA.
- Ruiz-Salvador, A. R., D. W. Lewis, J. Rubayo-Soneira, G. Rodríguez-Fuentes, L. Rene-Sierra, and C. R. Catlow. 1998. Aluminum distribution in Low Si/Al Zeolites: dehydrated Na-Clinoptilolite. *J. Phys. Chem. B* 102: 8417-8425.
- Ruthven, D. M. and B. K. Kaul. 1993. Adsorption of aromatics hydrocarbons in NaX Zeolite. 1. Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32: 2047-2052.
- Sing, K. S. W. 1985. The use of physisorption for pore structural characterization. pp. 1-11. *In: J. M. Haynes and P. Ross-Doria (eds.). Principles and applications of pore structural characterization.* Arrowsmith Ltd. Bristol, UK.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierrotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. 1985. The use of physisorption for pore structural characterization *Pure Appl. Chem.* 57: 603-609.
- Treacy, M. M. J., J. B. Higgins, and Von Ballmoos R. 1996. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Zeolites* 16: 478-479.
- Tsitsishvili, G. V, T. G. Andronikashvili, G. N. Kirov, and L. D. Felizova. 1992. Natural Zeolites. Ellis Horwood. UK.