

**UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA**  
**UNIDAD ACADÉMICA HERMOSILLO**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN**  
**BIOSUSTENTABLE**



**ELABORACIÓN DE FERTILIZANTE MINERAL, SUSTENTADO EN**  
**ZEOLITAS QUÍMICAMENTE MODIFICADAS, PARA LA EMPRESA**  
**GRUPO CLAY DEL DESIERTO S.P.R. DE R.L.”**

**TESIS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN**  
**BIOSUSTENTABLE**

**PRESENTA:**

**ECÓL. CARMEN JULIA AGUIRRE SOLANO**

**HERMOSILLO, SONORA**

**Enero, 2018**

**UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA**

**UNIDAD ACADÉMICA HERMOSILLO**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN  
BIOSUSTENTABLE**

**TESIS**

**“ELABORACIÓN DE FERTILIZANTE MINERA, SUSTENTADO EN  
ZEOLITAS QUÍMICAMENTE MODIFICADAS, PARA LA EMPRESA  
GRUPO CLAY DEL DESIERTO S.P.R. DE R.L.”**

**COMITÉ REVISOR**



---

**Dr. Rafael Jordán Hernández**  
**Director**



---

**Dra. Carmen Isela Ortega R.**  
**Sinodal**



---

**Dr. Noé Ortiz Uribe**  
**Sinodal**

**HERMOSILLO, SONORA**

**Enero, 2018**

## **AGRADECIMIENTOS**

Antes que nada, quiero comenzar estas líneas agradeciendo infinitamente a Dios por la vida y por las vivencias que día con día me han llevado a ser mejor persona y a superar expectativas.

Gracias a CONACyT por la oportunidad de ser partícipe del PNPC, en conjunto con la Universidad Estatal de Sonora. Así mismo, agradecer la cooperación del Comité Académico de Posgrado de la Universidad, pues sin su apoyo no hubiera culminado con una meta más.

Un profundo agradecimiento a la Empresa GRUPO CLAY DEL DESIERTO, por el apoyo encaminado a la mejora en sus productos y sobre todo el interés en generar un producto innovador, respaldado por la ciencia y la tecnología. Gracias.

Es indispensable agradecer el apoyo por parte de la carrera de Ecología, especialmente al ex Jefe de Carrera MC. Marco Antonio Gutiérrez R., pues fue quien nos proporcionó ayuda en materiales, equipos e inmuebles.

Sin demeritar el esfuerzo, tiempo y dedicación de mi mentor, maestro y dirigente en este proyecto tanpreciado; Dr. Rafael Jordán Hernández, sin su perseverancia ante tanta adversidad, humildad y sabiduría, no hubiéramos llegado a la meta. Gracias por todo.

*A los fabulosos alumnos del Servicio Social: Amado Monroy, Fernanda Romo, Kevin Samaniego, Raúl Ramírez, Edgar Galindo, Carlos Noriega, Misael Reyes, Gemma López, por tanto apoyo, comprensión y perspicacia en cada actividad realizada; sobre todo por los buenos ratos que me hicieron pasar ante tanto estrés. Gracias, pues serán grandes ingenieros y muy exitosos.*

A mi hermosa familia, que sin su apoyo, empuje y sobre todo lealtad, mi esposo y mis amados hijos: Leonardo y Valentina; Mis padres, hermanos, tíos,

primos; mi panino y mi hermosa guerrera (Q.E.P.D.) mi manina. Por eso y más, gracias a todos los que han creído en mí. Dios los bendice.

## **DEDICATORIA**

Papá, sé que esto fue siempre una de tus principales metas, y es como si fuera tuya; espero que la disfrutes igual o más que yo. Gracias por seguir creyendo en mí aun cuando tú pensaste que dejaría todo por atender otros objetivos. Si he aprendido algo en este camino, ha sido el cerrar una puerta y seguir caminando en donde ya están otras puertas abiertas. Te adoro.

Amada familia, dedicado este gran esfuerzo por tantas y tantas horas de trabajo y noches en que no pude estar presente con ustedes, una meta que cerramos juntos, los amo.

Dr. Rafael Jordán, Dra. Carmen Isela Ortega, Dr. Noé Ortíz, dedicado a ustedes, pues no hubiera resultado sin su apoyo, tiempo, entrega y paciencia.

## **i. CONTENIDO**

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>2. CAPÍTULO I: Planteamiento del Problema</b> .....	<b>10</b>
<b>3. CAPÍTULO II: Marco Teórico</b> .....	<b>12</b>
3.1. La Agricultura Orgánica: conceptos generales y panorama mundial .....	12
3.1.1. Panorama en México.....	14
3.1.2. Panorama en Sonora .....	15
3.2. Los fertilizantes y la agricultura .....	15
3.2.1. Fertilizantes Minerales .....	17
3.2.2. Fertilizantes Minerales en base <i>NPK</i> .....	18
3.3. Zeolitas: ¿Qué son y cuáles son sus características? .....	19
3.3.1. Zeolitas Clinoptilolitas .....	20
3.3.2. Las Zeolitas cómo fertilizantes. ....	22
<b>4. Objetivos</b> .....	<b>23</b>
4.1. General.....	23
4.1.2. Específicos.....	23
<b>5. Hipótesis de la Investigación</b> .....	<b>23</b>
<b>6. CAPÍTULO III: Metodología</b> .....	<b>23</b>
6.1. Área de estudio de campo .....	12
6.2. Área de estudio de laboratorio .....	14
6.2.1. Materiales y equipos .....	15
6.2.2. Preparación de Zeolitas Clinoptilolitas .....	12
6.2.3. Lavado de Zeolitas Clinoptilolitas .....	14
6.2.4. Descationización selectiva de zeolitas clinoptilolitas .....	15
6.2.5. Cationización selectiva de Zeolitas Clinoptilolitas .....	12
6.2.6. Mediciones conductimétricas y análisis químicos .....	14
6.3. Trabajo de Campo .....	15
6.4. Panorama en Sonora .....	15
6.5. Diseño Experimental .....	15
<b>7. CAPÍTULO IV: Resultados y Discusión</b> .....	<b>31</b>
<b>8. CONCLUSIONES</b> .....	<b>44</b>
<b>9. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>45</b>

10. BIBLIOGRAFÍA..... 46

## **ii. ÍNDICE DE CUADROS**

<b>Cuadro 1. Diseño experimental .....</b>	<b>21</b>
<b>Gráf. 1. Descationización de Zeolita Clinoptilolita con HCl 0.1 molar.....</b>	<b>30</b>
<b>Gráf. 2. Descationización de Zeolita Clinoptilolita con HCl 0.5 molar.....</b>	<b>31</b>
<b>Gráf. 3. Descationización de Zeolita Clinoptilolita con HCl 1.0 molar.....</b>	<b>32</b>
<b>Gráf. 4. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 molar.....</b>	<b>33</b>
<b>Gráf. 5. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.5 molar.....</b>	<b>34</b>
<b>Gráf. 6. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1.0 molar.....</b>	<b>35</b>
<b>Gráf. 7. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con KCl 0.1 molar.....</b>	<b>36</b>
<b>Gráf. 8. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con KCl 0.5 molar.....</b>	<b>37</b>
<b>Gráf. 9. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con KCl 1.0 molar.....</b>	<b>38</b>
<b>Gráf. 10. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con NH<sub>4</sub>Cl 0.1 molar.....</b>	<b>39</b>
<b>Gráf. 11. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con NH<sub>4</sub>Cl 0.5 molar.....</b>	<b>40</b>
<b>Gráf. 12. Cationización de Zeolita Clinoptilolita con NH<sub>4</sub>Cl 1.0 molar.....</b>	<b>41</b>

### **iii. ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1. El suelo como medio de crecimiento de las plantas.....</b>	<b>8</b>
<b>Figura 2. Configuración molecular y enlaces de la Zeolita .....</b>	<b>12</b>
<b>Figura 3. Estructura molecular y enlace de la Zeolita Clinoptilolita...14</b>	
<b>Figura 4. Ubicación del Campo “El Abanico”.....</b>	<b>17</b>



#### **iv. RESUMEN**

La presente investigación tiene como objetivo principal fabricar un fertilizante mineral sustentado en Zeolitas del tipo mineralógico de las Clinoptilolitas modificadas químicamente con diferentes cationes, los cuales son capaces de realizar intercambio iónico en suelos cuya función principal es de uso agrícola para la empresa denominada Grupo Clay del Desierto S.P.R. de R.L.

Se realiza un arduo trabajo experimental en laboratorio para realizar análisis físicos que permitieran verificar la capacidad de intercambio iónico de las soluciones empleadas; principalmente se analizó el ácido clorhídrico como desactivador de Zeolita, así como soluciones cargadas de cationes como Ácido Fosfórico, Cloruro de Potasio y Cloruro de Amonio. Todas las sustancias fueron elaboradas a una molaridad para obtener concordancia en los resultados: 0.1, 0.5 y 1.0 molar.

Se usa Ácido Clorhídrico (HCl) como agente descationizador, debido a que es un ácido fuerte monoprótico capaz de disociarse rápidamente; se emplea a bajas concentraciones para permitir movilidad iónica, cuestión comprobada experimentalmente (Jordán et al, 20015). A nivel molecular, es capaz de realizar una liberación parcial de los cationes móviles de las cavidades de la Zeolita (Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio), dejando en el interior los Hidrógenos del Ácido. Las concentraciones anteriormente mencionadas se determina para medir la eficacia de descationización de la Zeolita, midiendo la saturación de la solución.

La segunda etapa del proyecto es el trabajo experimental en campo donde se busca identificar el fertilizante mineral sustentado en Zeolitas del tipo Clinoptilolita para comprobar su factibilidad. Se desarrolla un reactor escala planta piloto para la fabricación del fertilizante, este producto se elabora y se

coloca en el campo para la siembra de calabaza gris, en un área experimental de 1 hectárea.

Finalmente se determina si el uso del fertilizante mineral con zeolita puede permite al suelo la regeneración de los elementos minerales que los suelos destinados a uso agrícolas requieren para que los cultivos aprovechen los nutrientes que sinérgicamente, se puedan adquirir con un uso constante del fertilizante Zeolítico.

# 1. INTRODUCCIÓN

En la agricultura el uso desmedido de fertilizantes químicos ocasiona la pérdida de la materia orgánica, fertilidad, contaminación de los suelos y mantos freáticos que dan por resultado una producción agrícola contaminada. Las consecuencias indirectas se reflejan en la afectación de la flora y fauna del ambiente contiguo al suelo dañado. Desde el punto de vista económico, el uso de abonos y productos orgánicos se ha fomentado por la agricultura orgánica; que finalmente también es una respuesta a mejorar las prácticas agrícolas (García Hernández *et al.*, 2010).

El uso de fertilizantes agrícolas, destaca como un componente esencial para el mejoramiento de la productividad de los cultivos. Los fertilizantes proveen los nutrientes necesarios para mejorar la producción, lo que permite hacer frente a la demanda no sólo de alimentos, sino también de forrajes, fibras y energéticos. Debido a que son uno de los principales insumos utilizados en las explotaciones agrícolas. Los fertilizantes tienen una gran importancia en los costos de producción e impactan significativamente en las inversiones que hacen los agricultores con el fin de incrementar la producción en el sector agroalimentario (Gaucín-Piedra, 2012).

El crecimiento poblacional a nivel mundial de los últimos años conlleva a una mayor demanda de alimentos, por lo que profesionales como químicos, ingenieros e investigadores de agronomía, buscan constantemente nuevas tecnologías para el aumento del rendimiento en la cosecha, reducir al mínimo los costos de fertilizantes y eliminar el impacto negativo en el medio ambiente y en el ser humano (Jaskúnas *et al.*, 2015).

El fertilizante es una sustancia que mejora el aprovechamiento de los nutrientes disponibles en el suelo o agregados de manera natural o antropogénica (De Leñán *et al.*, 2015), pudiendo ser orgánicos, minerales o químicos.

Dentro de los fertilizantes minerales se encuentra la Zeolita, que es un aluminosilicato de estructura de armazón que forma un entramado aniónico donde se alternan cationes de silicio y de aluminio, el cual funciona como absorbente/adsorbente natural, cuyas propiedades se han venido describiendo desde comienzo de los años 70's, las cuales incluyen la capacidad para ganar y perder agua reversiblemente, intercambio catiónico sin cambios básicos en su estructura, entre otros (Ostroumov, 2011).

Poseen características químicas y físicas propias, que incluyen la estructura cristalina, tamaño, forma de cavidades, porosidad y dureza de la roca madre (Pond & Lee 1984); su estructura tridimensional de armazón con cavidades voluminosas y comunicantes en las cuales se disponen grandes cationes, principalmente de calcio, sodio, potasio, estroncio, bario y moléculas de agua (Ostroumov, 2011), propias que dan pauta para ser utilizada como secador de gases, acondicionador de suelos y su auxiliar uso en la agricultura para el mejoramiento de la producción en campo.

## 2. CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Grupo Clay del Desierto S.R.P. de R.L. es una empresa familiar de origen sonoreense que se dedica a la siembra de productos hortícolas, fabricación y venta de fertilizantes orgánicos (composta), basado en plantas silvestres invasivas, donde la particularidad del producto es ser “a la carta”, es decir, según las necesidades del cultivo, proporcionando micro elementos que elevan la concentración de los ácidos húmicos y fúlvicos para una nutrición vegetal adecuada.

Debido a la creciente demanda de fertilizantes en el Estado de Sonora, se requiere estructurar nuevos fertilizantes “a la carta”, que cuenten con un sustento científico, técnico y con tecnología que se pueda adecuar a las necesidades tanto de la empresa como del consumidor.

Los fertilizantes representan uno de los principales insumos utilizados en la agroindustria, incrementando los costos de producción e impactando significativamente en las inversiones que hacen los agricultores con el fin de incrementar la producción (Gaucín-Piedra, 2012).

Los fertilizantes sintéticos demuestran baja eficiencia, pues se ha demostrado que llegan a volatilizarse o percolarse (alrededor del  $\leq 50\%$ ) antes de ser asimilados por los cultivos, conduciendo esto a un impacto ambiental adverso, como la contaminación de mantos acuíferos con nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), eutrofización, lluvia ácida y calentamiento global (Armenta *et al.*, 2010).

Dentro de la agroindustria en Sonora, el principal costo de producción es el uso de fertilizantes (INIFAT, 2010), donde se requiere un consumo eficiente, potencializando la reducción de costos, la utilización racional de fertilizantes amigables con el suelo que no provoquen una erosión o lixiviación de los nutrientes que se requieren para lograr una cosecha exitosa.

Otra problemática importante de la agro industria en Sonora es el consumo de agua, por ejemplo, el agotamiento gradual del agua dulce del subsuelo en las áreas agrícolas más próximas a las zonas costeras de Sonora, ha ocasionado la

intrusión de agua de mar, elevando en forma gradual el contenido de sales en los pozos, volviéndolas no aptas para la explotación de cultivos (CNA, 1999).

Por consiguiente, surge la necesidad de elaborar un nuevo fertilizante con características “naturales y minerales” enfocado a los requisitos normados por las diferentes instancias gubernamentales, que contenga sustento científico y técnico de su funcionalidad, rendimiento en biomasa y composición mineral, con la propiedad de remediar el suelo sin provocar reacción adversa.

Grupo Clay del Desierto requiere cubrir cada una de las necesidades planteadas, para dar apertura a mayores mercados con grandes productores, con un adecuado soporte técnico, científico y tecnológico.

De esta necesidad planteada por la empresa y la problemática ambiental analizada, surgen las siguientes preguntas de investigación:

- ¿Qué tan factible es la fabricación y uso de fertilizantes minerales, sustentados en zeolitas (clinoptilolitas) químicamente modificadas, para la empresa Grupo Clay del Desierto?
- ¿Cuáles son los requerimientos tecnológicos para elaborar un fertilizante mineral sustentado en estas zeolitas?

Precisamente la finalidad de este estudio es demostrar la función de la zeolita como fertilizante de lenta liberación; se tiene como antecedente el efecto positivo sobre la producción de biomasa vegetal (avena) y el mejoramiento del ambiente químico del suelo (Flores Macías *et al.*, 2007).

La elaboración de fertilizantes sustentados en zeolitas químicamente modificados, presenta relevancia económica y ambiental, ya que genera un impacto positivo en la empresa productora y consumidora.

El uso de Zeolitas soporta una mejor fijación de nutrientes en los cultivos, al mismo tiempo que absorbe ciertos elementos nocivos del suelo (como el Sodio), lo que asegura un éxito en la producción y al mismo tiempo, ayudar al ambiente. De esta manera tanto productores como consumidores se ven beneficiados con el uso de estos fertilizantes sustentados en zeolitas. (Laurino y Palmeri, 2015).

### **3. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO**

#### **3.1. La Agricultura Orgánica: conceptos generales y panorama mundial**

La agricultura orgánica o ecológica es una producción esencialmente manifestada hacia el desarrollo sustentable en el campo, integrando los procesos productivos en armonía con la naturaleza y la organización respectiva de la producción, comercialización y vida social, postulándola en un entorno macropolítico y macroeconómico a su favor (Queitsch, 2002).

La agricultura se inició gradualmente, acumulando conocimientos ecológicos y biológicos sobre los recursos naturales utilizados, desarrollándose con sistemas autóctonos de generación y transfiriendo conocimientos, con la adaptación y adopción de innovaciones tecnológicas de varias partes del mundo (Hernández, 1995; Arias, 1999).

La producción orgánica de alimentos es una alternativa para los consumidores que prefieren alimentos libres de plaguicidas y fertilizantes sintéticos, inocuos y con un alto valor nutricional (García-Hernández *et al.*, 2010). La agricultura orgánica, “no implica solo fertilizar con abonos orgánicos el suelo, sino involucra un cambio de perspectiva, dónde primero induce cambiar la conciencia en querer creer y avanzar” (García-Hernández, 2010).

La agricultura orgánica se puede transformar en instrumento de disminución de la pobreza si se refuerza en (Hopkins *et al.* 2003):

- Eliminación del círculo mercantil co-dependiente de químicos y fertilizantes industriales y de los intermediarios.
- Capacitación a la población local e indígena en las comunidades.
- Desarrollar diversas estrategias (ya sean comunitarias, sistemas de organización, de certificación para el mercado local o internacional) para la comercialización de productos.
- Invertir en el desarrollo de una agricultura orgánica que se adapte a las condiciones locales, con productos y variedades locales, cultivado con sistemas diversos (diversificación de cultivos, cultivos mixtos, rotación, abonos orgánicos/ compost, sistemas agro-forestales etc.).

De hecho, el crecimiento de la agricultura orgánica es una consecuencia de las tendencias de la demanda de productos alimenticios orgánicos (Timiras *et al.*, 2012).

Los proyectos de inversión para el desarrollo de la agricultura orgánica son fuente significativa de recursos que suscitan el desarrollo económico, social y seguridad alimentaria de la población rural vulnerable. Estos proyectos son una puerta hacia el movimiento de inversiones en diversos rubros agrícolas, como riego, investigación e infraestructura rural, generación y transferencia de tecnología, viables y orientadas a la conservación de los recursos naturales y al establecer políticas que indagan como aumentar la productividad y mejorar la competitividad de las actividades productivas en el medio rural (Hopkins *et al.*, 2003).

### **3.1.1. Panorama en México**

La producción orgánica en México es prácticamente nueva, surgió en los años ochenta ya que los países desarrollados comenzaron a demandar productos tropicales y de invierno que en sus territorios no se podían cultivar. Esto estimuló la práctica de la agricultura orgánica prodigiosamente, extendiéndose a diferentes lugares en México en poco tiempo, multiplicando su superficie e incursionando cada vez más en productos nuevos; esto



demuestra que la producción orgánica constituye una opción económicamente viable para pequeños productores: campesinos e indígenas y no solamente para grandes productores agrícolas. (García-Hernández *et al.*, 2010).

Por otra parte, la agricultura orgánica en México tiene carácter dual, puesto que los campesinos trabajan con tecnologías obsoletas en la mano de obra, utilizando insumos de bajo costo los cuales son producidos por ellos mismos; mientras que por otro lado, se encuentra un reducido grupo de productores empresarios, quienes incursionan en ese sector el cual es atractivo comercialmente, pero resta prioridad al aspecto ambiental, concentrándose en la Zona Centro y Norte del país, dedicándose al cultivo de frutas y hortalizas, y trabajando con tecnología intensiva importada del extranjero, e insumos producidos fuera de la empresa (García-Hernández *et al.*, 2010).

### 3.1.2. Panorama en Sonora

La agricultura de Sonora ostenta un comportamiento diferenciado; a más de una década de apertura comercial: crecieron las exportaciones y la superficie sembrada de hortalizas y frutales, manteniendo los granos básicos en el patrón de cultivos; pauta que da surgimiento a una cultura empresarial visible entre los productores, provocando que el sector agrícola sonorense se considere estar preparado para enfrentar los retos de la competencia global (Bracamonte Sierra *et al.*, 2007).

La modernización del campo sonorense se asocia con el incremento de cultivos de alto valor agregado, enfocados al mercado externo. De acuerdo con los datos disponibles, entre 1996 y 2004 la superficie sembrada de hortalizas tuvo un incremento de cerca de 13 mil hectáreas, constituyendo casi un 50 por ciento más que la correspondiente para años anteriores (Bracamonte Sierra *et al.*, 2007).

En Sonora, el principal costo de producción es el uso de fertilizantes. Mejorar su uso es donde se puede tener mayor impacto en la reducción de costos. Por

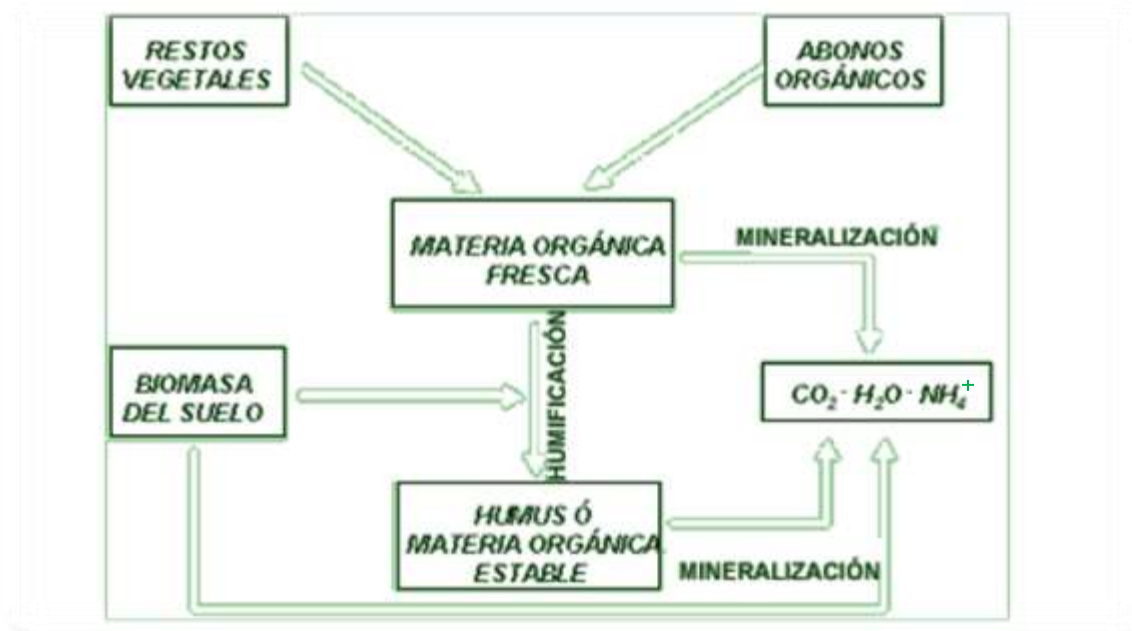
otra parte esto conlleva a la utilización racional de fertilizantes que sean amigables con el suelo, sin arrastrar con los nutrientes necesarios para lograr una cosecha óptima en una temporada de siembra, variando la determinación de dosis adecuadas entre productores (INIFAT, 2010).

### 3.2. Los fertilizantes y la agricultura

El principal fertilizador de las plantas es el suelo, el cual se define como una capa superficial de la tierra transformada de manera natural y/o antropogénica compuesta por elementos minerales y material orgánico; se caracteriza por su textura, estructura, profundidad, capacidad de absorción y adsorción, entre otros (Smil, 1999).

El suelo es el medio perfecto para el crecimiento de las plantas. La materia orgánica fresca (obtenida mediante restos vegetales que se van depositando naturalmente o abonos orgánicos vertidos por el hombre), a través del mecanismo de la biomasa del suelo y mediante una humificación del material orgánico presente que produce humus, sustancia que se crea a partir de la descomposición de materias orgánicas presentes en la capa superficial de un suelo (Félix Herrán *et al.*, 2008). Este material orgánico en descomposición rico en nutrientes conlleva a una mineralización, produciendo así dióxido de carbono, agua y Nitratos de Amonio (NH<sub>4</sub>) para una correcta nutrición de raíz hasta el ápice de la planta la cual es conocida como la solución del suelo (Ramos, 2007).

Figura 1. El suelo como medio de crecimiento de las plantas (Ramos, 2007).



El fertilizante es una sustancia mejoradora del aprovechamiento de nutrientes presentes en la solución del suelo, como es el caso de los fertilizantes hechos por el hombre. Poseen diversas características como solubilidad, fácil asimilación en raíces, y la mayoría son elaborados con Nitrógeno, Fósforo y Potasio (De Leñán *et al.*, 2015).

Existen tres tipos de fertilizantes: orgánicos, minerales y químicos. Los orgánicos son fabricados mediante composteo, provenientes de restos orgánicos; los fertilizantes minerales son aquellos elaborados mediante compuestos minerales (como la roca fosfórica) existentes en la naturaleza que pueden o no pasar por un proceso industrial para su uso; y los químicos que son elaborados por el hombre ya sea con elementos químicos naturales o sintéticos. Tales fertilizantes pueden ser aplicados al suelo, al follaje o mediante fertiriego (FAO, 2002).

Los fertilizantes suministrados a las plantas, deben almacenar nutrientes en el suelo, de lo contrario, bajará la eficiencia, ya sea porque se necesita aportar grandes cantidades o bien por lixiviación del mismo (Chica Toro, 2008).

En México, el consumo de fertilizantes disminuyó significativamente a partir de 1997, debido a que la fabricación se redujo y comenzó el cierre forzado de plantas productoras, reduciendo las operaciones de la industria mexicana en insumos agrícolas, llegando a niveles mínimos de producción de fertilizantes de 739, 495 toneladas entre el 2002 y 2006; fue a partir del 2007 cuando se reportó un incremento en la fabricación de fertilizantes, alcanzando 2.0 millones de toneladas y para el año 2010, reportó un incremento anual del 9.9% (ASERCA, 2013).

### 3.2.1. Fertilizantes Orgánico-Mineral base Nitrógeno, Fósforo, Potasio (NPK)

Debido a las diversas inquietudes acerca de la aplicación de una fertilización mineral, la tendencia actual es reducir significativamente su uso en la agricultura, pues los retos a futuro darán prioridad al desarrollo de métodos ecológicos y sostenibles, disminuyendo su uso para reducir los impactos negativos en los cultivos en el siglo 21, obteniendo así la necesidad de obtener fertilizantes orgánicos (Bernardo *et al.*, 2015).

Recientemente el mundo de la práctica agrícola tiene un interés creciente en el uso de los fertilizantes, con un prolongado periodo de validez, centrando un interés muy especial en el uso de los fertilizantes orgánicos y órgano-minerales, con volúmenes aplicación de la cual crece de manera constante en el consumo en el mundo.

Se han publicado datos sobre los problemas del suelo (fertilidad), y la manera de aumentarla con la introducción de fertilizantes órgano-mineral, lo cual muestra que, a través del uso de abonos órgano-minerales, aumentan la fertilidad del suelo, aumentando el agua física, propiedades químicas y biológicas, y por lo tanto mejorando los rendimientos de los cultivos (Zbigniew *et al.*, 2015).

Los fertilizantes órgano-minerales, elevan la fertilidad de los suelos pues en su aplicación, el contenido de humus es asimilado en forma de potasio y fósforo, y se incrementan constantemente. La introducción de fertilizantes órgano-minerales eleva el número de microorganismos en grupos ergonómicos importantes: amonificadores, asimiladores de nitrógeno mineral, oligotróficos, oligonitrótricos y hongos. El procesos activo de la transformación microbiana de carbono y nitrógeno, aportados en fertilizantes orgánicos y orgánicos-mineral, promueven el incremento de humus en el suelo en un 16.4% (Zbigniew *et al.*, 2015).

El uso de nitrógeno en la fertilización, es compatible con la producción, ya que eleva los rendimientos, especialmente en fertilizantes minerales (Buránová *et al.*, 2015).

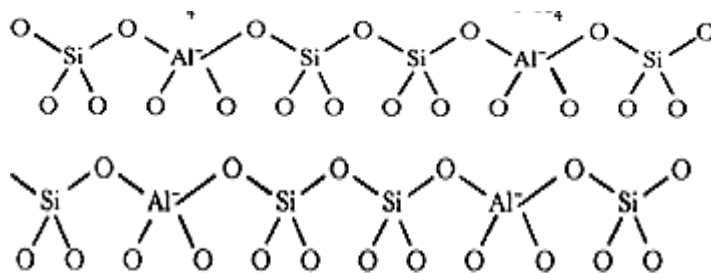
En un estudio sobre el efecto de fertilizante mineral y orgánico en el mejoramiento de un campo, lograron aumentos notables en la altura de las plantas y demostraron que aplicando abonos orgánico + fertilizante mineral, se logra aumentar los rendimientos del cultivo, así como el contenido de materia orgánica, N y K en el suelo (Ariany, 2010).

### 3.2. Zeolitas: ¿Qué son y cuáles son sus características?

Las zeolitas son rocas volcánicas, minerales producidos hace millones de años por alteraciones naturales de cenizas volcánicas en aguas alcalinas lo que causa una cristalización y da lugar a éste mineral. Forman parte de la familia de

los aluminosilicatos de estructura de armazón con cavidades interconectadas donde podemos encontrar el agua zeolítica(Laurino *et al.*, 2015).

La estructura de cavidades formadas por el mineral hace que se le conozcan como "tamices moleculares" formados por tetraedros de Sílice, que alternan la posición de la Sílice con aluminios, lo que provoca la formación de un enlace covalente dativo, responsable de los problemas de equilibrio eléctrico que tiene la estructura, que dan lugar a la modificación que realizan los cationes móviles alrededor de esos puntos conocidos como centros activos (Laurino *et al.*, 2015) (Figura 2).



**Figura 2. Configuración molecular y enlaces de la Zeolita**

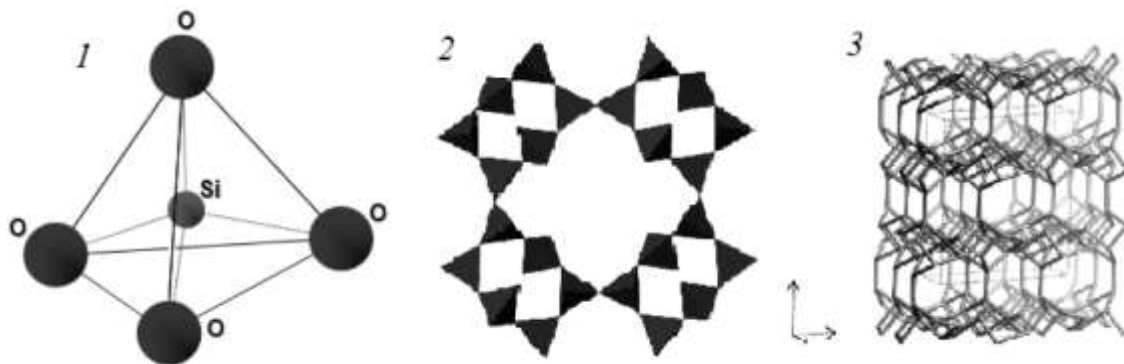
El tamaño de los poros, está en función del tipo mineralógico de la zeolitas (178 tipos) y garantiza composiciones del agua zeolítica y sinéticas de intercambio para cada tipo (Polat *et al.*, 2004).

Las propiedades fisicoquímicas de las Zeolitas, están relacionadas con su estructura, la mayoría de los sitios activos están presentes en los poros o los canales interconectados. La Zeolita se clasifica de acuerdo al tamaño del poro: pequeño, intermedio o de gran porosidad.

La zeolita, por tanto son un entramado aniónico de aniones de oxígeno que estabilizan su carga con los silicios y aluminios que forman su estructura, más los cationes intercambiables que se encuentran dentro del agua zeolítica y alrededor de los centros activos, siendo todo ellos responsables de las propiedades físico-química de la Zeolita (Nursanti *et al.*, 2013).

Las zeolitas se caracterizan por tener alto grado de hidratación, baja densidad, sirviendo como tamices moleculares, intercambiadores de iones, lo cual se debe a la presencia de iones trivalente, originando un desequilibrio en la estructura, que se caracteriza por el exceso de cargas negativas presentes en su estructura y compensando ese desequilibrio con la presencia de los iones Sodio, Potasio, etcétera. (Nursanti *et al.*, 2013). Su estructura única, determina altamente el intercambio de iones, debido a eso, presentan buenas propiedades de adsorción, resistencia a las altas temperaturas, medios agresivos y efectos de la radiación ionizante; las zeolitas son ampliamente utilizados en muchos productos industriales, agrícolas, domésticos y ambientales (Jaskūnas *et al.*, 2015)

Varios tipos de zeolitas se utilizan como catalizadores y cada uno de ellos tienen actividades catalíticas diferentes las cuales están determinadas fundamentalmente por la naturaleza y concentración de los cationes y aniones, sorbentes, pH y temperatura del medio (Shimada *et al.*, 2015).



**Figura 3. Clinoptilolita natural [ SiO<sub>4</sub> ]<sup>4-</sup> tetraedro ( 1 ) y sus grupos ( 2 ); marco de tetraedros ( 3 ) (Jaskūnas *et al.*, 2015).**

### 3.2.1. Zeolitas (Clinoptilolitas)

Las rocas características de este tipo de zeolitas, contienen alrededor del 60 al 90% de clinoptilolita y el porcentaje restante (del 40 al 10%), está formado por feldespatos, arcillas y cuarzo. La relación Sílice (Si) Aluminio (Al) es de 5 a 1.

De las propiedades fisicoquímicas más importantes de las Clinoptilolitas destacan la resistencia mecánica, densidad de 2.16 gramos por centímetro cúbico, capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 1.16 meq/gramo. Tiene una fuerte afinidad por los iones metálicos pesados; propiedad que está siendo explotada en el control de la contaminación ambiental, incluyendo la descontaminación por materiales radioactivos.

Las zeolitas solamente interactúan con cationes dada su naturaleza aniónica, solamente interactuaría con aniones con una modificación superficial producida por modificación química.

### 3.2.2. Las Zeolitas cómo fertilizantes.

Los usos de la zeolita en la agricultura son: (Nursanti *et al.*, 2013)

- Cómo materia prima para aumentar la calidad de fertilizantes aprovechando sus propiedades adsorbtivas y absorbtivas;
- Acondicionador de suelo;
- Control de agua.

Una aplicación de 0.5 kg de zeolita en una composta que se descompuso, durante 3 semanas, fue capaz de aumentar la acidez de la composta y la disponibilidad de N (nitrógeno), P (fósforo) y K (potasio), así como para disminuir la relación carbono (C)-nitrógeno (N) de la composta (Ida Nursanti *et al.*, 2013).

El 5% de zeolita aplicada en arena, aumentó la población de bacterias y hongos en un suelo afectado (Djajadi *et al.*, 2010); la zeolita es capaz de



absorber el N, P y K que se produce a partir de la degradación del compuesto orgánico (Ida Nursanti *et al.*, 2013).

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo general

Fabricar un fertilizante mineral soportado sobre Clinoptilolitas, químicamente modificadas y comprobar su eficiencia de producción (kg/ha) y como agente reductor de salinidad en suelo, en una temporada de siembra de cultivos hortícolas para la empresa Grupo Clay del Desierto S.P.R. de R.L.

#### 4.1.2. Objetivos específicos

- Obtener zeolitas clinoptilolitas químicamente modificadas, cargadas con potasio, fósforo y nitrógeno en forma de amonio.
- Evaluar la eficiencia del fertilizante mineral en cultivos de Calabaza Gris (*Cucurbita pepo pepo*) y Calabaza Amarilla (*Cucurbita pepo ovifera*)
- Evaluar la factibilidad de uso de las zeolitas químicamente modificadas como desalinizador de suelo.

## 5. HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

“La aplicación de fertilizantes minerales sustentados en clinoptilolitas en cultivos hortícolas permite rendimientos iguales o mayores que un fertilizante sintético y/o convencional a menor costo ambiental y económico”.

“Las zeolitas clinoptilolitas son capaces de aumentar la productividad secuestrando sodio del suelo”.

## CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

## 6.1 Área de estudio de campo

El campo experimental dónde se lleva a cabo la investigación es dentro del ejido "El Tronconal" ubicado en el poblado San Pedro el Saucito, en el campo agrícola llamado "El abanico". Ubicado en las coordenadas  $110^{\circ}48'18''$  Longitud Oeste y  $29^{\circ}11'58''$  Latitud Norte, hacia el kilómetro 11.5, carretera Hermosillo-



Ures, colindando al sur del campo con el predio la Herradura.

**Figura 4. Ubicación del predio.**

## 6.2. Experimentación en laboratorio

Es la primera etapa, la cual se lleva a cabo dentro de las instalaciones de la Universidad Estatal de Sonora, Campus Hermosillo, dónde el primer experimento es la descationización parcial de la Clinoptiolita tratada químicamente con Ácido Clorhídrico en 3 porcentajes: al 0.1, 0.5 y al 1 respectivamente, la cual se implementa un tratamiento químico con compuestos de potasio, fósforo y nitrógeno, cómo a continuación se describe.

### 6.2.1. Materiales y equipos

Para la elaboración del fertilizante mineral, se requiere de los siguientes materiales:

- Ácido Clorhídrico (HCl; 1 L)
- Ácido Fosfórico (  $H_3PO_4$ ; 1 L)
- Cloruro de Amonio ( $NH_4Cl$ ; 1 Kg)
- Cloruro de Potasio ( KCl; 1 Kg)
- Solución de Fenolftaleína
- Sosa Cáustica (NaOH) 1.0 molar (1 L)
- Bureta de 50 ml
- 10 vasos de precipitado de 250 ml
- 10 matraces aforados de 500 ml
- Espátula

Para realizar los procedimientos químicos pertinentes se requieren de los siguientes equipos y software de apoyo:

- Potenciómetro Orion Star modelo AR235
- Electrodo de pH y conductividad
- Balanza analítica
- Placa calefactora con agitador magnético
- Computadora Acer mini Argus

- Software StarCom, dónde se capturan las lecturas de conductividad, temperatura y pH de los experimentos
- Estufa

### **6.2.2. Preparación de las Zeolitas Clinoptilolitas**

La preparación consiste en moler la Zeolita para obtener un grano no mayor a 1 mm, para obtener una buena superficie específica que ayude al intercambio catiónico de la siguiente manera:

1. Se realiza una molienda primaria en un molino de quijada.
2. Se realiza una molienda secundaria empleando la trituradora de anillos.
3. Se pasa por la tamizadora para obtener granos entre 1 y 2 mm.

### **6.2.3. Lavado de Clinoptilolitas**

Consiste en eliminar el mineral muy fino (polvo) y el material orgánico que se puede encontrar en la superficie del mineral y que puede dificultar el proceso del intercambio catiónico. El lavado se realiza con agua corriente y tantas veces como sea necesario, hasta que quede el agua sobrenadante y transparente.

Posteriormente, se seca en horno entre 100 y 110°C; no se debe sobrepasar los 150°C para evitar la deshidratación del mineral.

### **6.2.4. Descationización selectiva de Clinoptilolitas**

Este método consiste en realizar un intercambio catiónico de los elementos químicos que se encuentran como compensadores de carga eléctrica global del mineral, es decir los cationes de sodio, potasio, calcio y magnesio. Este proceso se realiza con Ácido Clorhídrico (HCl) a distintas concentraciones según experiencias realizadas con anterioridad (Jordán. *et*

*al.*, 2013). Para la preparación del ácido se emplean soluciones molares 0.1, 0.5 y 1.0 M.

Para realizar la descationización se toman 30 gr de zeolita lavada; la metodología a seguir es la siguiente:

- Se inicia realizando una prueba de volumétrica para comprobar la concentración del ácido.
- Se coloca la solución de HCl en el reactor a 60°C y se mide su conductividad y pH, introduciendo los electrodos del conductímetro y pH-ímetro OrionStar AR325, obteniendo los primeros datos sobre la conductividad de la solución (el equipo marca 12 puntos por minuto),
- Se introduce la clinoptilolita en la solución, se conecta la agitación mecánica (200 rpm) y se continúa midiendo los datos conductimétricos y de pH.
- Una vez que los datos conductimétricos se mantienen estables, se apaga la agitación y calefacción y se deja reposar por cuatro horas el material.
- Se vierte la solución y se extrae la zeolita.
- Se mide la concentración de ácido en la solución de trabajo para conocer cuántos cationes de hidrógeno, penetraron al interior de la zeolita.
- La solución empleada se reutiliza hasta que se estime que es reusable.

#### **6.2.5. Cationización selectiva de Zeolitas Clinoptilolitas**

Es el proceso de cationización parcial, no es más que ubicar el material por una solución cuyo potencial químico del catión deseado es mayor que el que se encuentra dentro del agua zeolítica y próximo a los centros activos, lo que debe provocar una migración de esos cationes a la proximidad de los centros activos, desplazando a los cationes activos que se introdujeron durante el proceso de descationización parcial (Jordán *et al.*, 2013).

La preparación de las soluciones activadoras, son realizadas bajo el mismo contexto de volumetría, empleando la misma fórmula " $C_1V_1=C_2V_2$ " para obtener en las concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 molar respectivamente, elaborando así 9 soluciones, 3 por cada molaridad por cada sustancia química ( $H_3PO_4$ ,  $NH_4Cl$  y  $KCl$ ).

#### **6.2.6. Mediciones conductimétricas y análisis químicos**

Para realizar descationización y cationización parcial y conocer el final de ambos procesos, se emplean las pruebas conductimétricas y de pH y se analizan las soluciones vírgenes y agotadas en cada proceso como una medida de saber qué pasó con el material (Jordán *et al.*, 2013).

El principio de estos mecanismos, ya sea absorción o adsorción, se basan en las isothermas de de Langmuir y Freundlich, que sirven para caracterizar ambos mecanismos, sin embargo, en el trabajo empleamos solamente las curvas de conductividad y pH para la caracterización del mismo, puesto que consideramos que el mecanismo que prevalece es solamente la absorción de cationes. Por ello no consideramos adecuado establecer comparación de ambos mecanismos. Los datos obtenidos se procesan utilizando el programa Origin Versión 6.0.

### **6.3. Trabajo de Campo**

La segunda etapa se lleva a cabo en un área experimental de cultivo, de los siguientes productos: Calabaza Gris (*Cucurbita pepo pepo*):

- 1) Determinada la dosis a utilizar para la calabaza gris, se llenan los tubos de tela permeable y se aplican no mayor a 2 mm, en forma de "tubos", fabricados con malla permeable los cuales podrán estar en contacto con el agua de riego para realizar la fertilización pertinente mediante los

meristemas de la planta. Dichos tubos se llenan con 90 gramos de Zeolita modificada, para ser cerrados con grapas; se instalan a 10 cm de profundidad y 15 cm de distancia entre planta y planta; se colocan 10 tubos por unidad experimental.

El objetivo de esta etapa, es medir el tiempo de respuesta a un fertilizante, definida cómo el rendimiento obtenido de la cantidad de nutrientes absorbidos por la planta, reflejada en crecimiento y producción (IFA, 1992), dónde el indicador será el rendimiento (total y comercial).

#### 6.4. Diseño Experimental

El experimento consistirá en parcelas de 10 surcos, dónde se colocará la mezcla del fertilizante mineral y fertilizante convencional en surcos, aleatorios, con 600 repeticiones para cada cultivo.

CULTIVO	CALABAZA GRIS
TRATAMIENTO	
TRATAMIENTO <sub>Zeolita</sub>	100
TRATAMIENTO <sub>Convencional</sub>	100

Cuadro 1. Diseño experimental que se aplicará en campo.

#### 6.5. Análisis estadísticos

Para evaluar los efectos de la fertilización empleada, se implementará un modelo lineal t de Student representada por la siguiente fórmula:

$$\text{RENDIMIENTO} = \text{FERTILIZACIÓN}_{\text{ZEOLÍTICA}}$$

Para efectos de comprobación, se empleará una diferencia entre medias de dos poblaciones, mediante la prueba de diferencia entre dos medias ( $\sigma^2_x = \sigma^2_y$ ),

dónde la unidad de análisis será la planta, la variable independiente son los elementos minerales y la variable dependiente es la tasa de respuesta del cultivo hacia el fertilizante.

## **7. CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

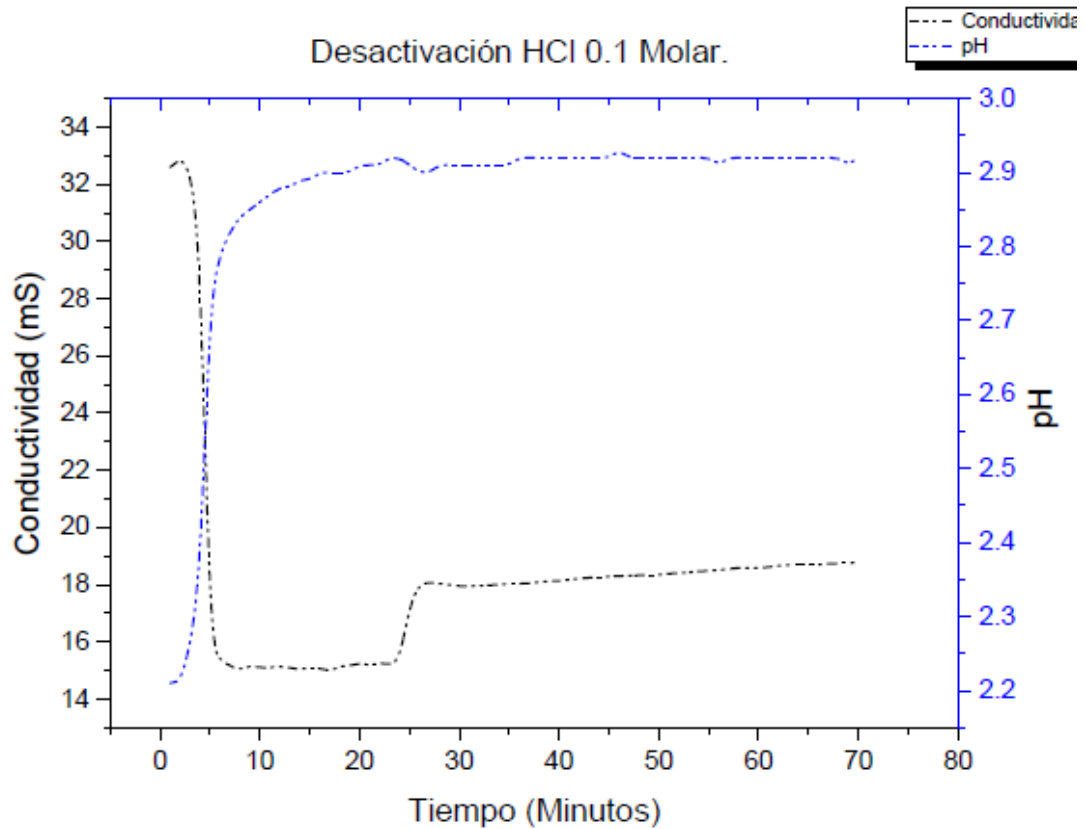
### **7.1. Resultados de los experimentos de laboratorio**

Los resultados experimentales obtenidos tanto en la descationización parcial como la cationización parcial, se procesan mediante el programa Origin y los resultados arrojan diferentes gráficas de la conductividad y el pH en función del tiempo y constituyen una muestra y evidencia del proceso físico ocurrido.

#### **7.1.1 Resultados de los experimentos a escala de laboratorio**

La descationización se realiza en 9 etapas de 27 horas cada una, dividida en dos desactivaciones diarias que comprendían 4 horas aproximadamente con cada una; se requiere en total un tiempo de 4.5 días para completar la etapa. A continuación se presentan los resultados obtenidos mostrando tres ejemplos de las desactivaciones realizadas con HCl en las molaridades 0.1, 0.5 y 1.0 respectivamente.

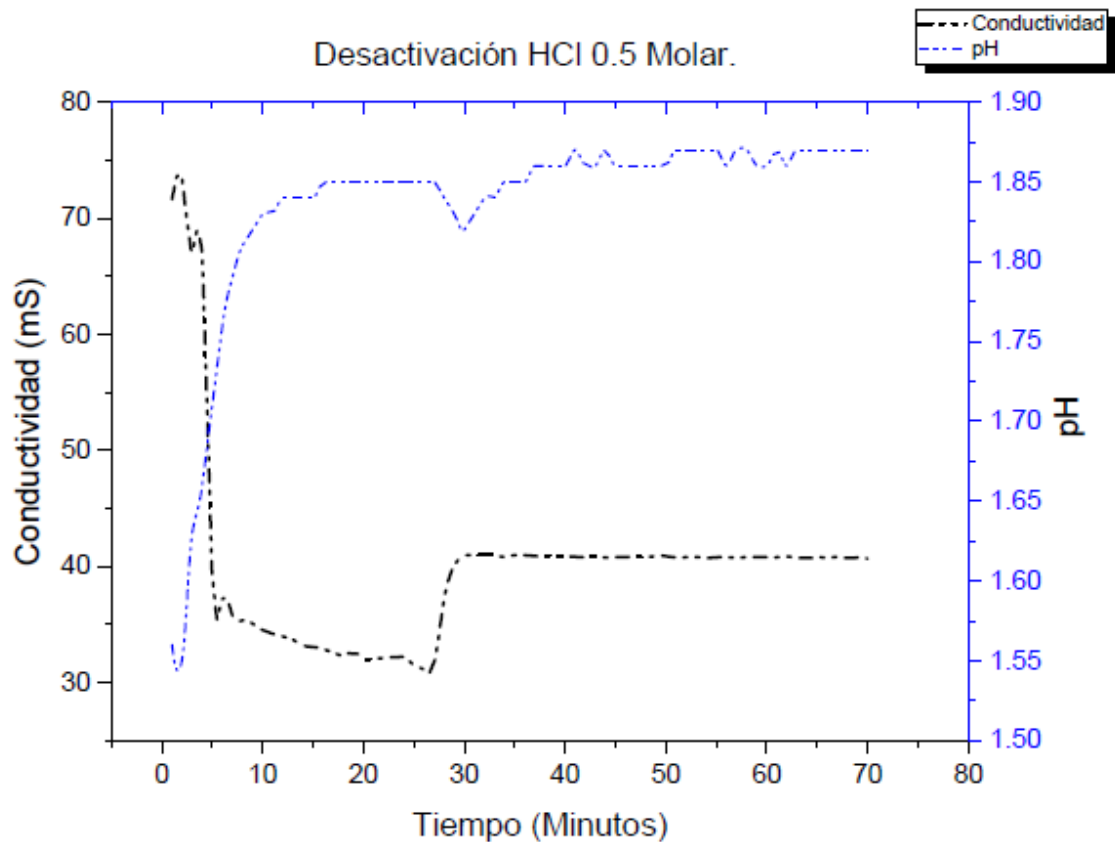




**Gráfico 1. Descationización de Clinoptilolita con HCl 0.1 M.**

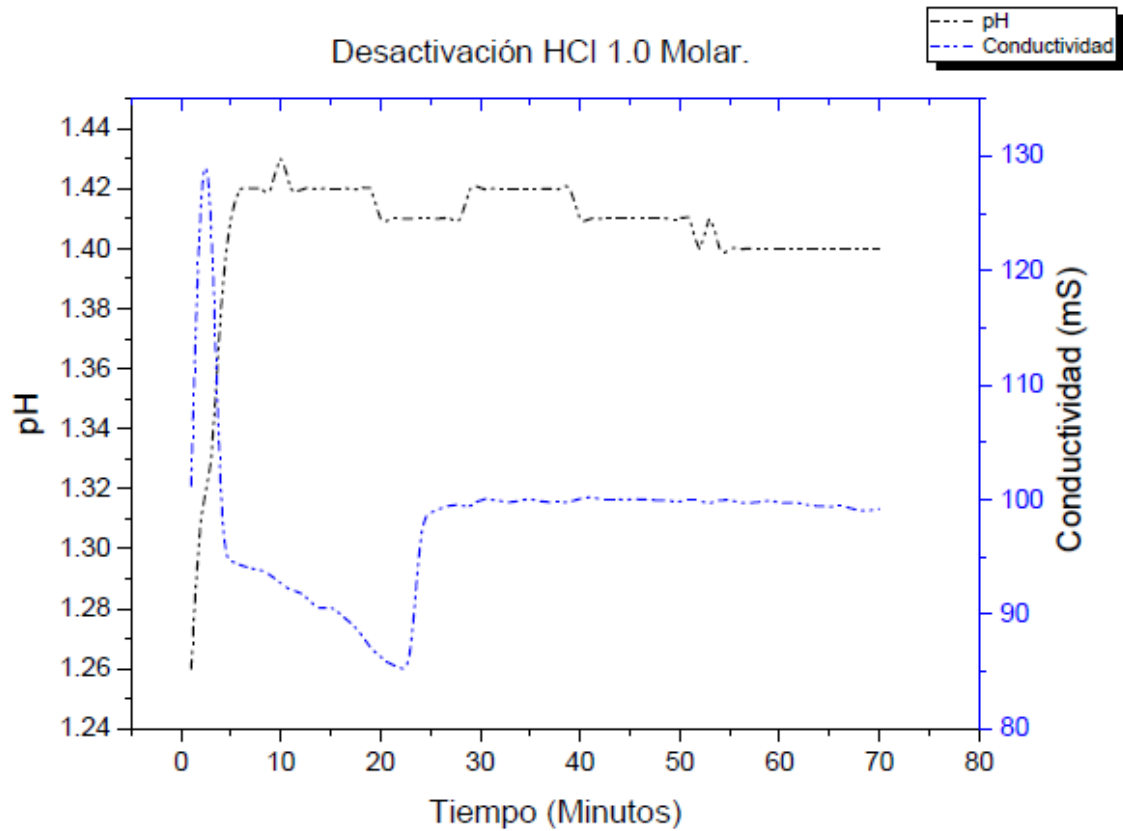
Desde el inicio del proceso se observa una disminución drástica de la conductividad producto de la entrada de los cationes en las cavidades de la clinoptilolita, coincidiendo con un aumento proporcional del pH en la solución por la salida de los cationes compensadores de red de la clinoptilolita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Alrededor de los 25 min del proceso hay un aumento y estabilización del proceso, que se explica por la saturación de la estructura de la clinoptilolita de los cationes de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) que marca el final del proceso. A todo esto ayuda el bajo potencial químico de los cationes de hidrógeno en la solución producto de la baja concentración en la solución. No se comenta el papel de los aniones  $\text{Cl}^-$ , pues siendo la zeolita un entramado aniónico este ion no forma parte del esquema de intercambio iónico del sistema.



**Gráfico 2. Desactivación de Clinoptilolita con HCl 0.5 M.**

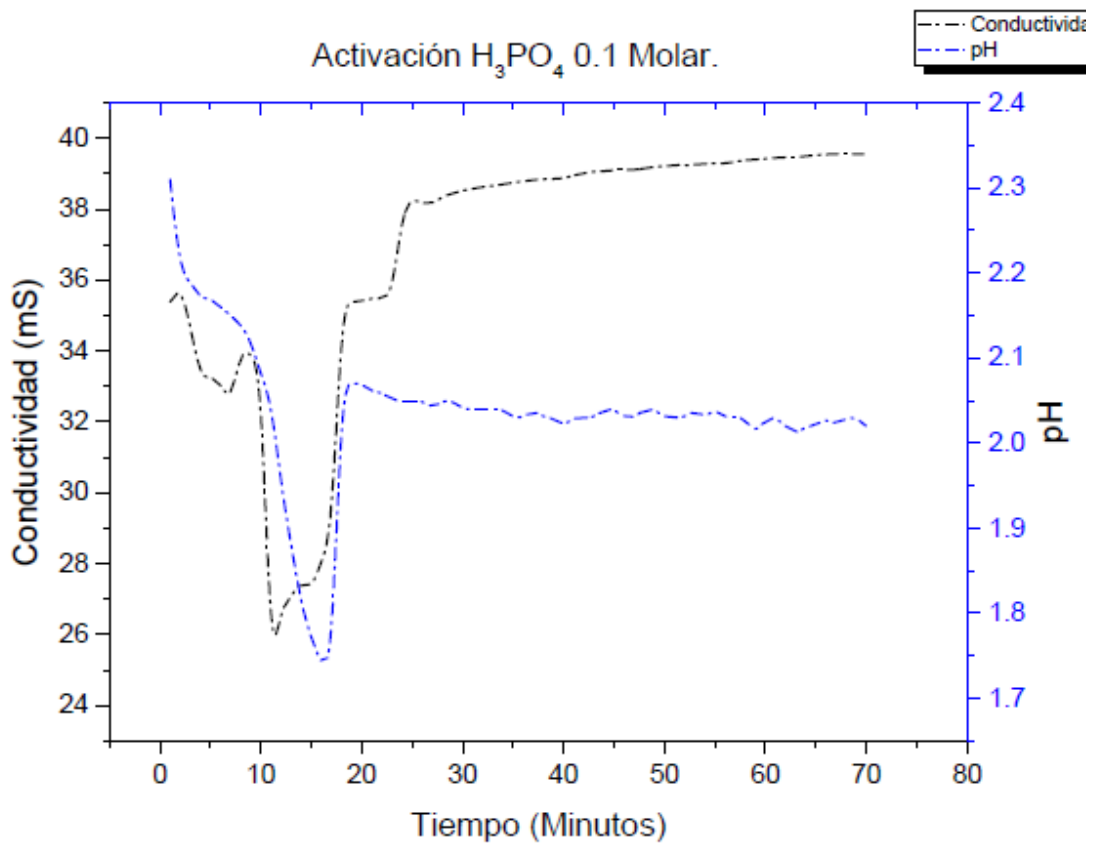
En el gráfico 2 el proceso transcurre de manera similar, incluso en los tiempos, sin embargo se observa una variabilidad, principalmente en el pH mayor. Esto ocurre por la interferencia que provoca la mayor concentración de cationes  $H^+$ , este factor provoca una gran tensión a nivel de la entrada del poro, por la mayor concentración de cationes hidrógeno dificulta el tránsito en doble sentido en los canales de la zeolita, provocando las variaciones que se observan en los gráficos.



**Gráfico 3. Desactivación de Zeolita Clinoptilolita con HCl 1.0 M.**

En el gráfico 3 esta situación es más evidente. Por esta situación se prefiere establecer el intercambio a bajas concentraciones de la solución, sin embargo es muy interesante observar este comportamiento, para prever los experimentos a escalas mayores.

De igual modo, la activación se realizó en 12 etapas de 48 horas aproximadamente cada una, dividida en dos activaciones por día, comprendidas en un lapso de 4 horas, que llevó en total un tiempo de 4.5 días para completar la etapa de activación. A continuación se muestran los gráficos obtenidos de la activación con las sustancias  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Gráfico 4. Activación de Clinoptilolita con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.1 molar.**

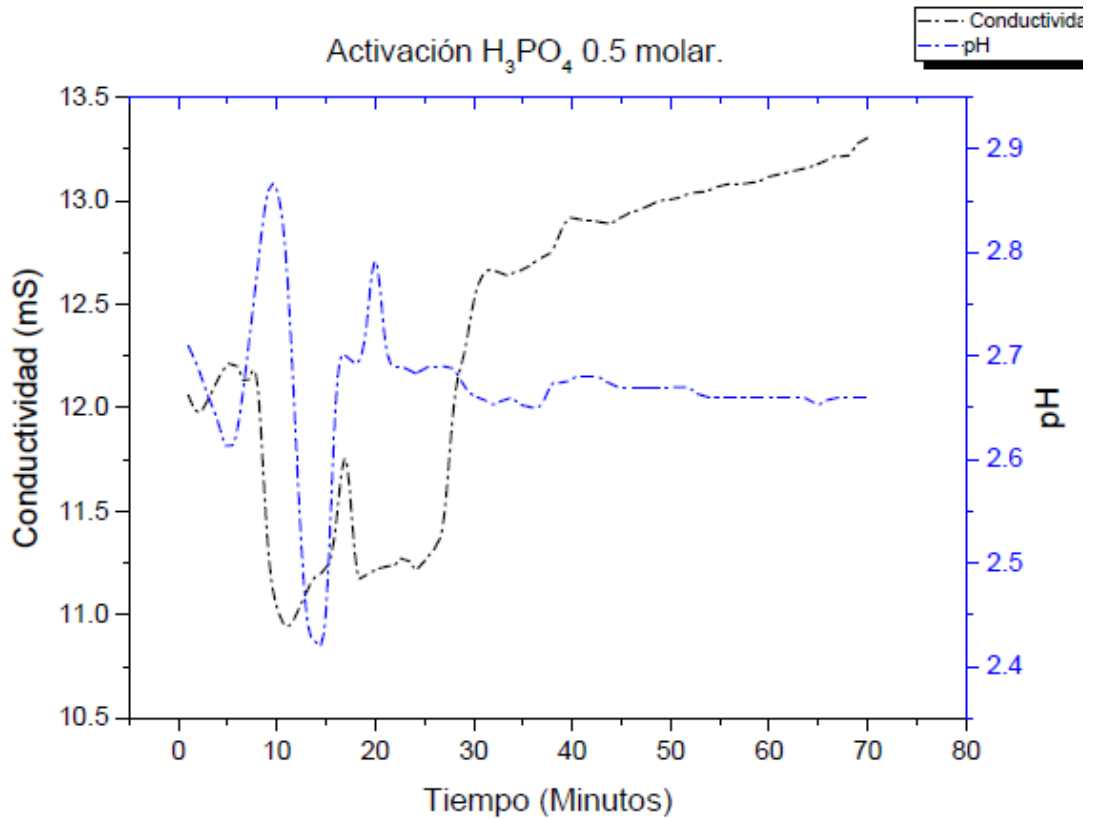
El análisis en el caso del ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) es más complejo, pues siendo un ácido poliprótico sufre varias ionizaciones:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  primera constante de ionización ( $K_{a1}=7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$  segunda constante de ionización ( $K_{a2}=1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$ )

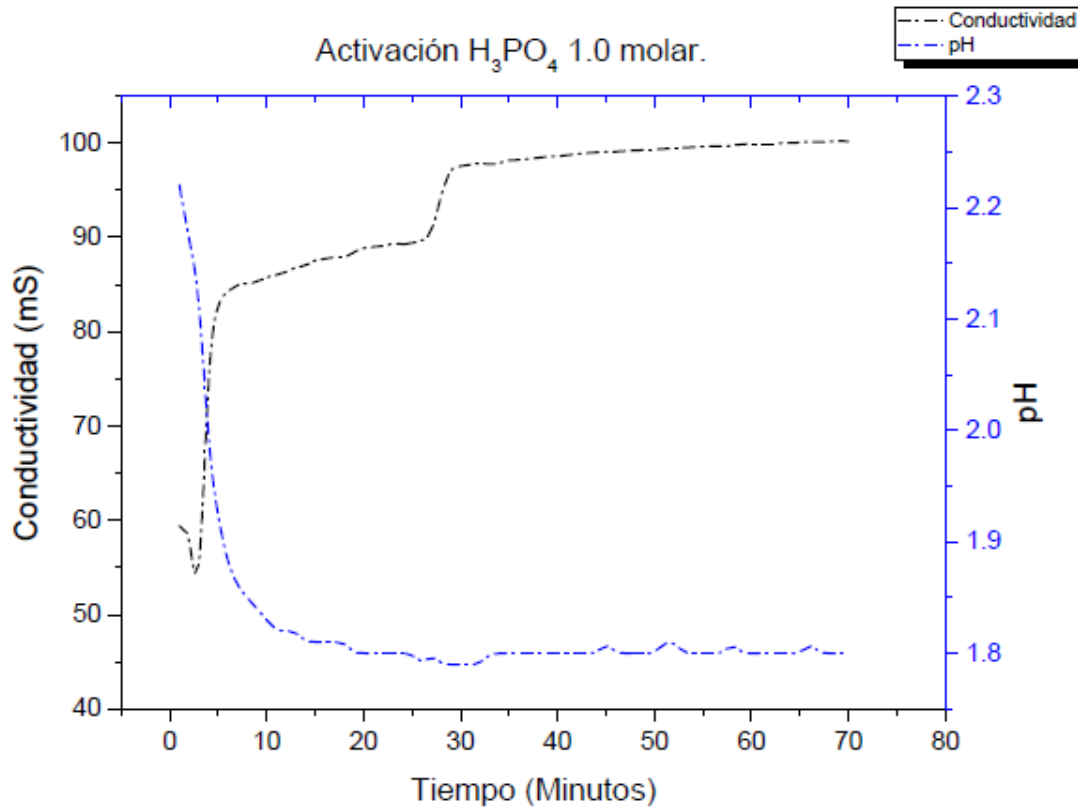
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$  tercera constante de ionización ( $K_{a3}=3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$ )

Por ello comienza desde el principio del proceso una caída paulatina del pH que tiene su mínimo valor antes de los 20 min y que en realidad nunca se repone pues se mantiene en valores ácidos francamente en ese momento. Todo tiene una explicación lógica para este comportamiento. Aquí la “reacationización parcial” ocurre a partir de más cationes  $\text{H}^+$ , lo que ocurre según se disocian las moléculas del gas y de acuerdo al esquema de las constantes de ionización. Pero se conoce que cada uno de estos procesos ocurre a entornos de pH determinados y así: primera ionización ocurre entre pH 1 y 4; segunda ionización ocurre entre pH de 5 y 8 y la tercera y última en pH francamente alcalinos entre 9 y 14 (Jordán R. 2013), por ello y observando de la gráfica que se mantiene asintótica al eje de las abcisas el pH alrededor del valor 2-2.1, se puede afirmar que solo ocurre en la solución la primera ionización. Todo esto lleva a la conclusión que el fósforo debe adsorberse sobre la superficie de la clinoptilolita en forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pues aunque la carga resultante del ion es negativa y la estructura zeolítica es aniónica no debe descartarse la presencia de los hidrógenos en la misma creando cierta polaridad que favorece la adsorción cerca de los poros saturados de cationes  $\text{H}^+$



**Gráfico 5. Activación de Clinoptilolita con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.5 molar**

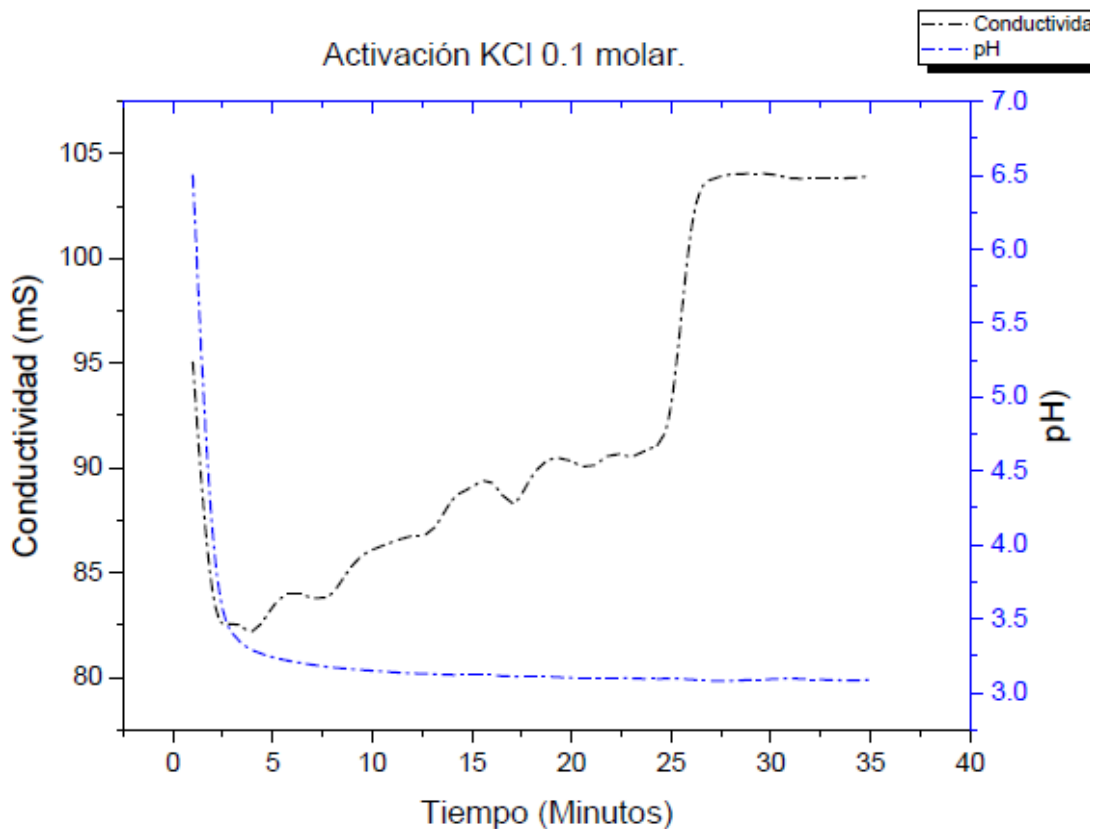
En el gráfico 5 se observa una gran variabilidad tanto en el pH como en la conductividad y la mayor concentración de ácido, dificulta la ionización y la estabilidad de la adsorción, por lo que la estabilización del pH ocurre apenas a los 40 min de comenzado el experimento y el aumento gradual de la conductividad implica que se mantiene la ionización del ácido aún a los 70 min de comenzado el experimento. Hay que recordar que el ion con mayor conductividad de los involucrados en el experimento es el hidrógeno.



**Gráfico 6. Activación de Clinoptilolita con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1.0 molar.**

Este experimento (gráfico 6) es muy significativo del efecto de la concentración en los procesos de adsorción que ocurren en el caso del trabajo con el fósforo; y se observa que la disminución drástica del pH señala la ionización neta del ácido y el aumento que trae a la conductividad de la solución este proceso con un salto en la misma por la posible salida de cationes estabilizadores provocado por la entrada a los canales de la zeolita de más cationes  $\text{H}^+$  dada la alta concentración de cationes hidrógenos en la estructura zeolítica, que además se observa con un leve aumento del pH a partir de los 30 min del experimento.

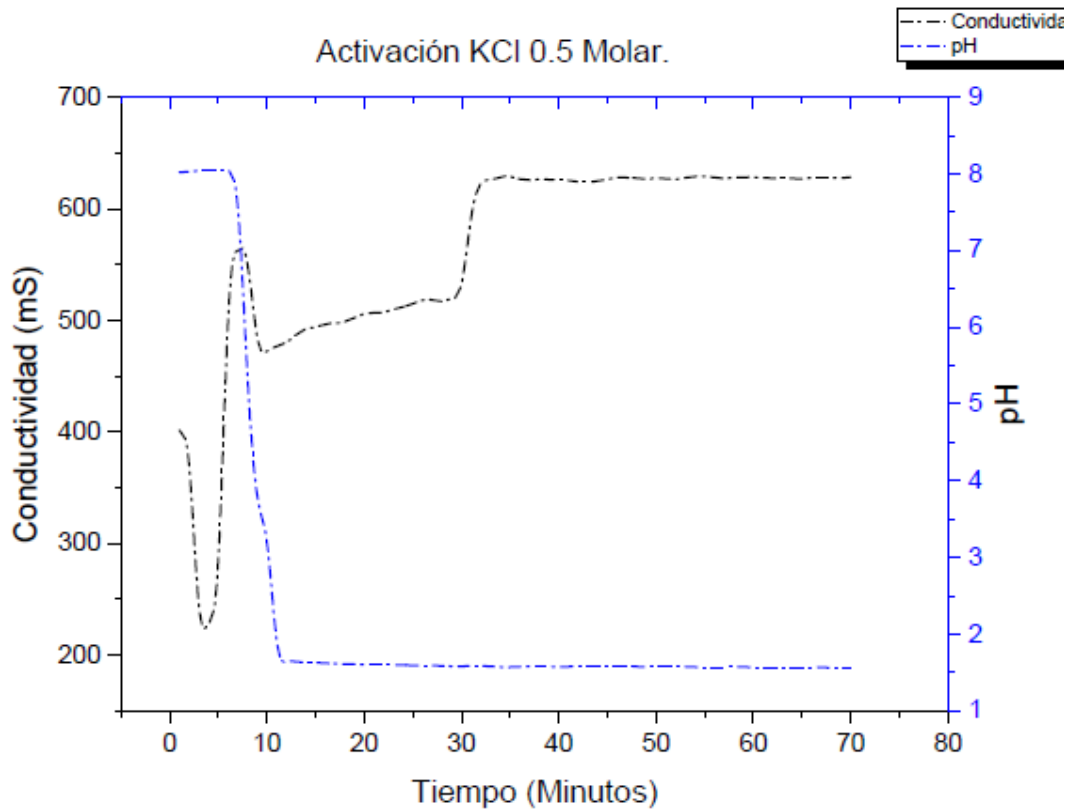
Por ellos, podemos concluir que en este caso es mejor trabajar con soluciones más diluídas (0.1M) para alcanzar más rápidamente el equilibrio químico.



**Gráfico 7. Activación de Zeolita Clinoptilolita con KCl 0.1 molar.**

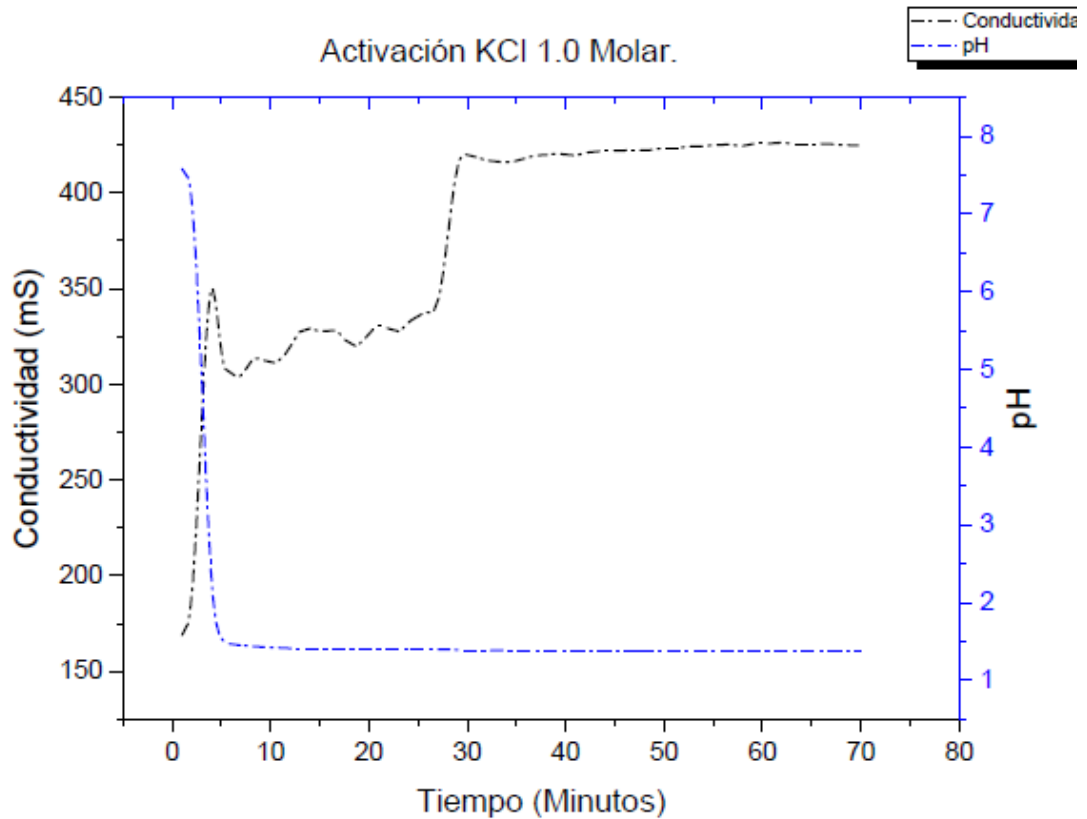
En este caso se observa el comportamiento clásico de una re-cationización parcial de una zeolita químicamente modificada. A medida que salen los cationes  $H^+$  de los canales disminuye el pH, pues estos se incorporan a la solución y la conductividad aumenta hasta estabilizarse aproximadamente a los 25 min de comenzado el experimento.





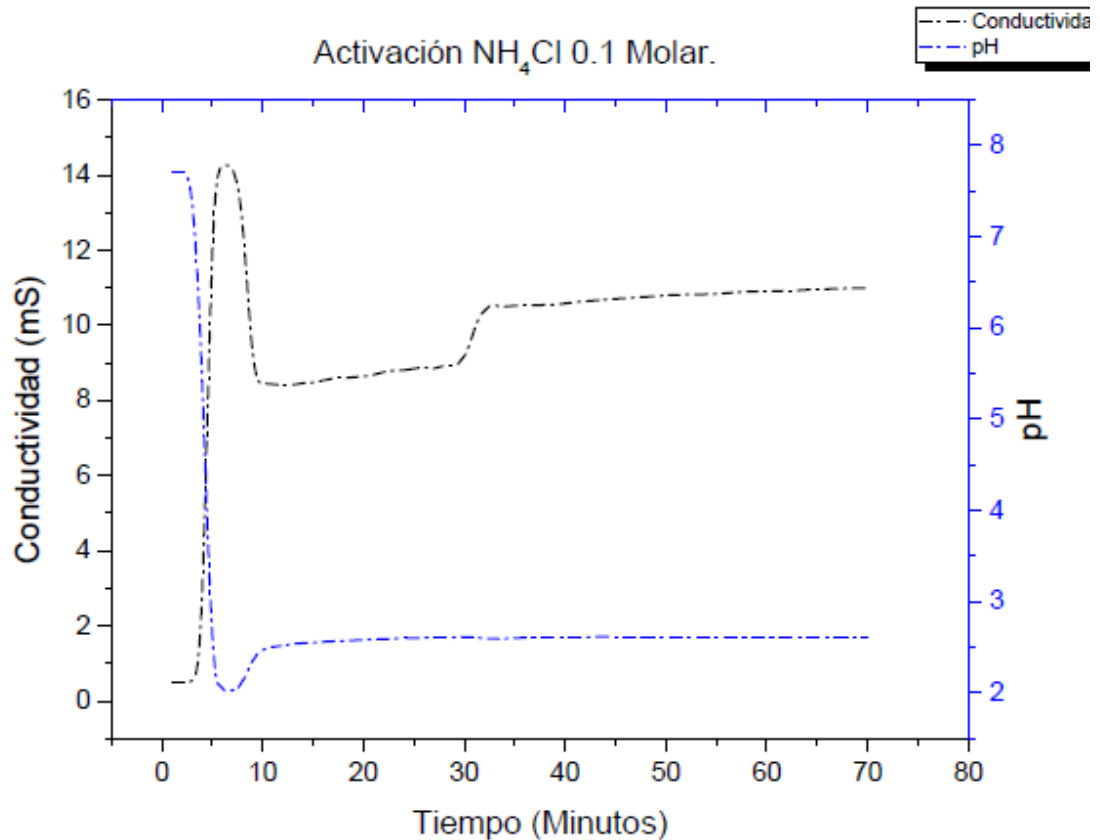
**Gráfico 8. Activación de Zeolita Clinoptilolita con KCl 0.5 molar.**

La variabilidad que se observa en este caso (figura 8) se produce por la competencia que se establece en la misma salida del poro de la zeolita, pues al aumentar el potencial químico del catión  $K^+$ , hace que se dificulte su entrada y a la vez la salida de los cationes  $H^+$  y aunque el pH se estabiliza alrededor de los 12 min, la estabilidad conductimétrica se alcanza pasados los 30 min, cuando se estabiliza el “acomodo” de los cationes  $K^+$  en la estructura zeolítica.



**Gráfico 9. Activación de Clinoptilolita con KCl 1.0.**

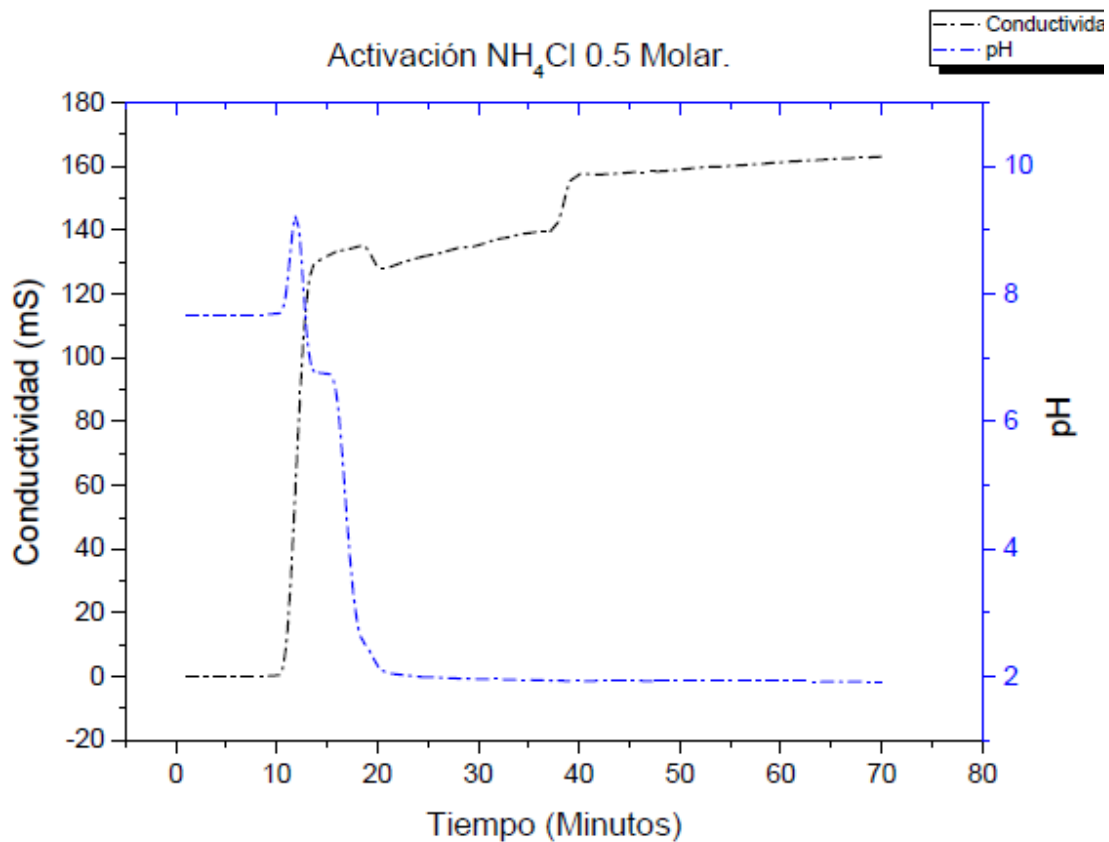
Ya aquí el gráfico 9 se observa una estabilización del pH a valores de tiempo menores, debido a que el mayor potencial del catión  $K^+$ , desplaza más rápidamente los cationes  $H^+$  de la estructura, sin embargo, la posible recombinación con los aniones  $Cl^-$  que permanecen en la solución dificulta la estabilización de la conductividad lo que ocurre cerca de los 30 min de comenzado el experimento.



**Gráfico 10. Activación de Clinoptilolita con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1 molar.**

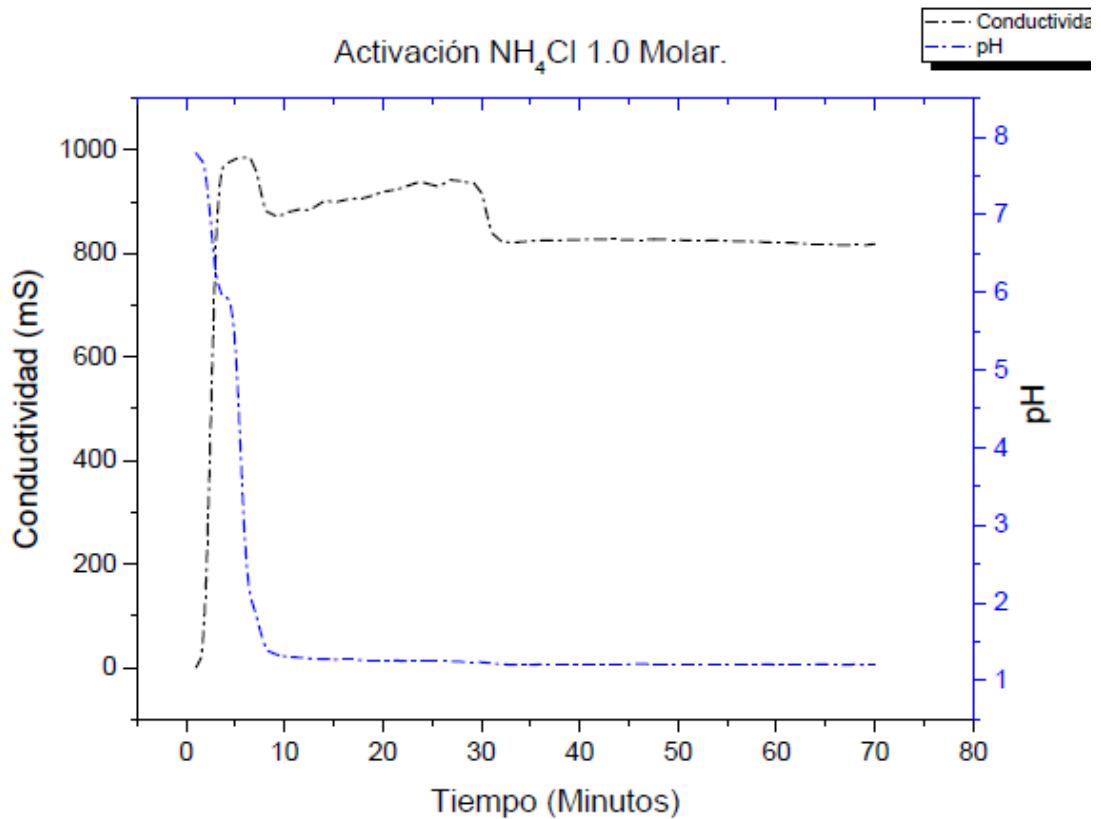
El gráfico 10 nos muestra la recationización parcial empleando el cloruro de amonio., se observa un descenso continuo del pH por la salida del retículo de los cationes  $\text{H}^+$  a la solución y un aumento lógico de la conductividad eléctrica, sin embargo, cerca de los 10 min de comenzado el experimento ocurre una bajada pronunciada del pH y el máximo en la conductividad producido por este efecto de salida, sin embargo se conoce que el cloruro de amonio es una base débil de un ácido fuerte y su ionización en solución no ocurre vigorosamente, además que la salida de los iones hidrógeno provoca reacción una lógica reacción en la solución ácido-base en el seno de la solución acelerando la ionización del cloruro de amonio, pero no debe olvidarse el tamaño del catión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), que no le hará fácil el camino hacia los centros activos de la zeolita, cuestión esta que se

debe agravar con el aumento de la concentración de la solución en contacto con la zeolita.



**Gráfico 11. Activación de Clinoptilolita con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 molar.**

En el gráfico 11 se observa lo que se explicaba con anterioridad provocado por el aumento de la concentración de la solución: un aumento de la competencia para acceder al poro dificultada por el tamaño del catión.



**Gráfico 12. Activación de Zeolita Clinoptilolita con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.0 molar.**

Aquí en el gráfico 12 aún se hace más evidente lo expuesto en los estudios a concentraciones menores.

Podemos concluir a priori, que a menores concentraciones se obtienen estados de equilibrio en el intercambio catiónico a menores tiempos de tratamiento.

Toda vez que los experimentos de laboratorio representan una escala muy limitada para ser llevados a escala industrial, se repiten los experimentos teniendo en cuenta todas las características observadas a un reactor de Planta Piloto que trabaja con mayores cantidades de material zeolítico y de cuyo trabajo se saca el material para la prueba de campo.

### **7.1.2 Resultados de los experimentos escala planta piloto**

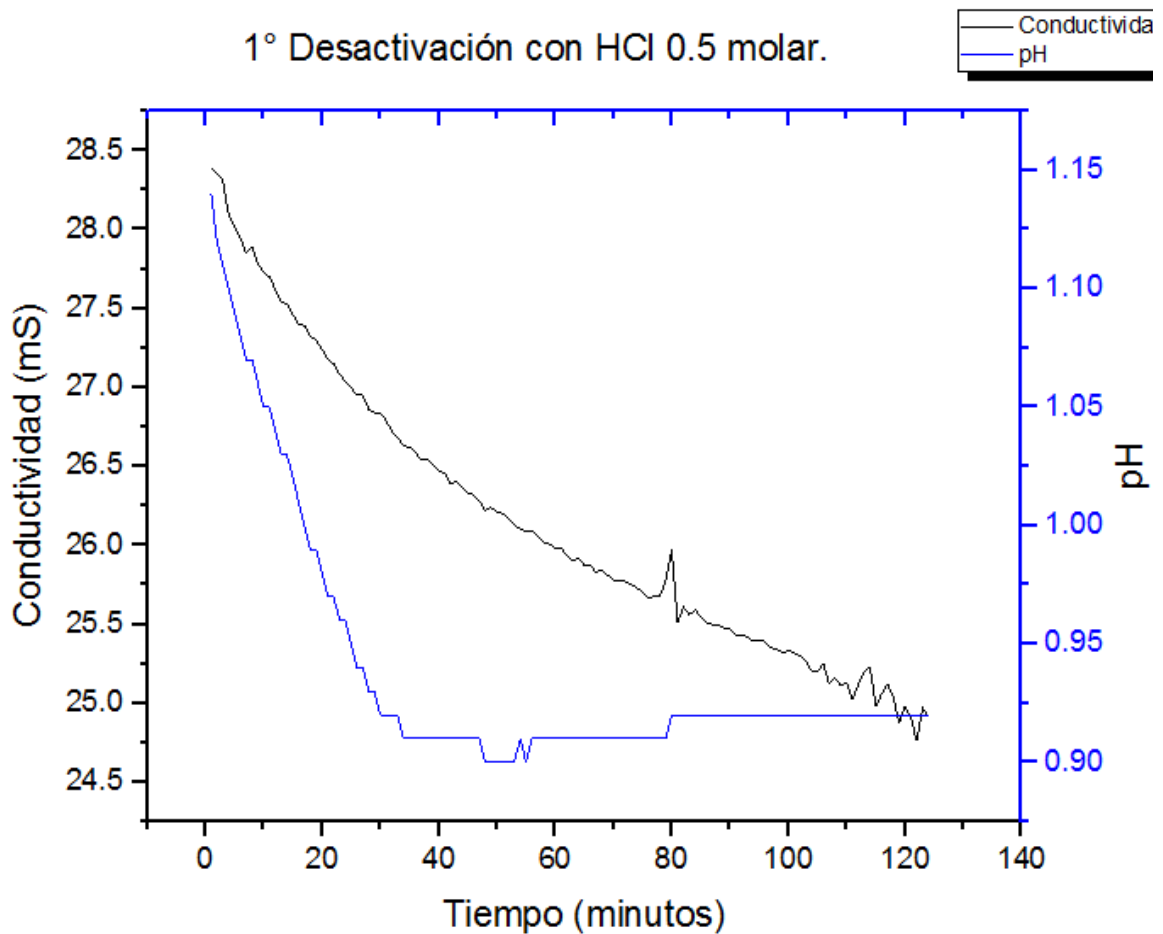
El trabajo en el reactor de Planta Piloto es un equipo diseñado en el laboratorio de metalurgia de la carrera de Ingeniero en Geociencias que se especializa en mejorar el contacto entre una fase sólida y una líquida. (López, 1978).

Dicho reactor tiene como características fundamentales:

1. Volumen máximo de 50 L
2. Agitador de aspas que puede trabajar hasta 200 RPM
3. Medio de calefacción regulable hasta 100°C
4. Aditamento para colocar electrodos para medir conductimetría y pH

Se emplea para el trabajo una agitación que no exceda las 200 RPM porque se requiere que la solución se mueva por la zeolita, y no que la zeolita se mueva demasiado para que no haya disminución de la granulometría de la misma. Además la temperatura no se recomienda superior a los 60°C, pues el objetivo es dilatar los poros de la zeolita, pero siempre evitando las posibles evaporaciones que modifiquen la concentración de las soluciones empleadas.

Los resultados obtenidos en esta parte de la experimentación son los siguientes:



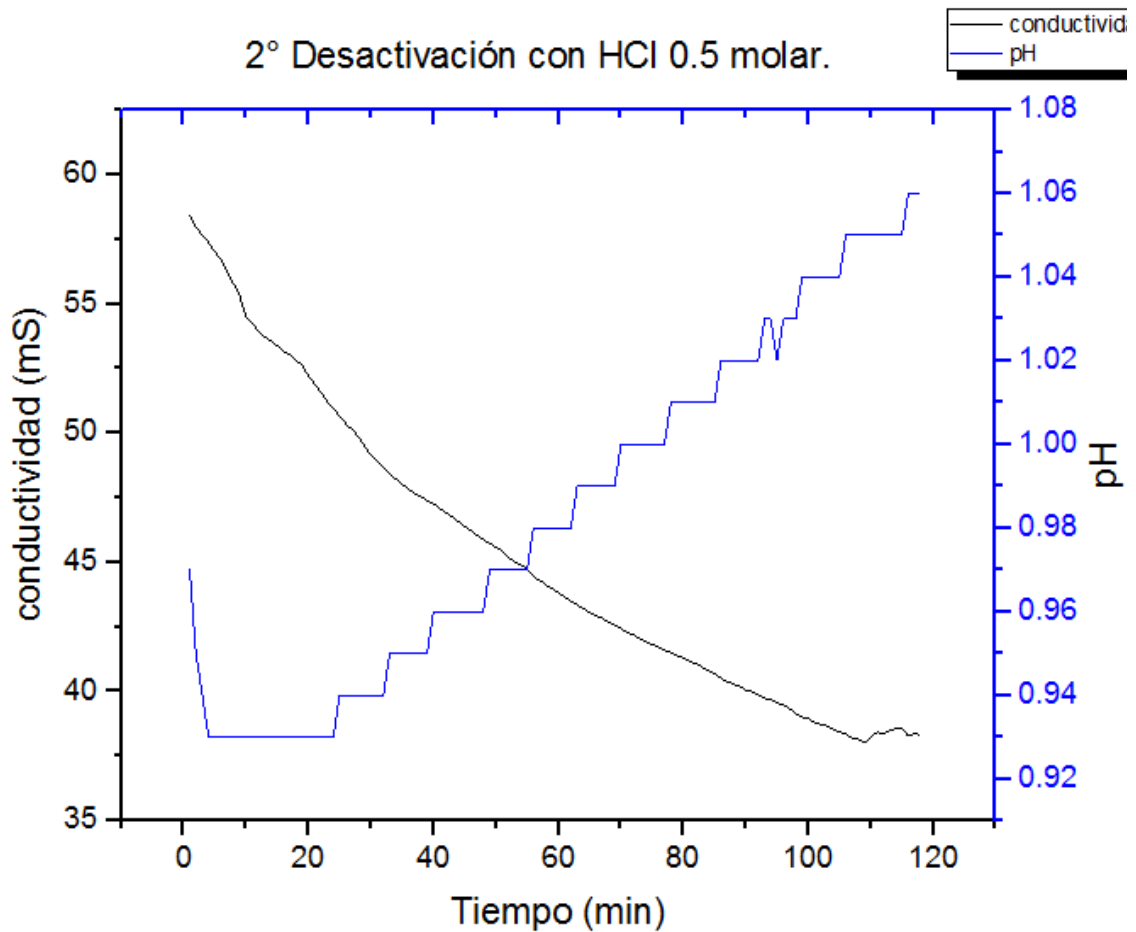
A pesar que la estabilidad en el intercambio iónico se obtiene a mayores diluciones a menores tiempos, se decide trabajar con la concentración intermedia de las estudiadas en el afán de tratar de obtener los mejores valores tanto en la descationización parcial como en la recationización parcial.

En este experimento se observa con la entrada de los cationes  $H^+$  a la estructura zeolítica la conductividad disminuye constantemente y a pesar de eso también el pH, lo que podría parecer una incongruencia, sin embargo, los valores de conductividad van disminuyendo en la medida que los cationes  $H^+$  penetran la estructura zeolítica y sales de la solución. La siguiente tabla puede ayudar a la comprensión de esta explicación:

Cuadro 2. Conductividades molares a dilución infinita

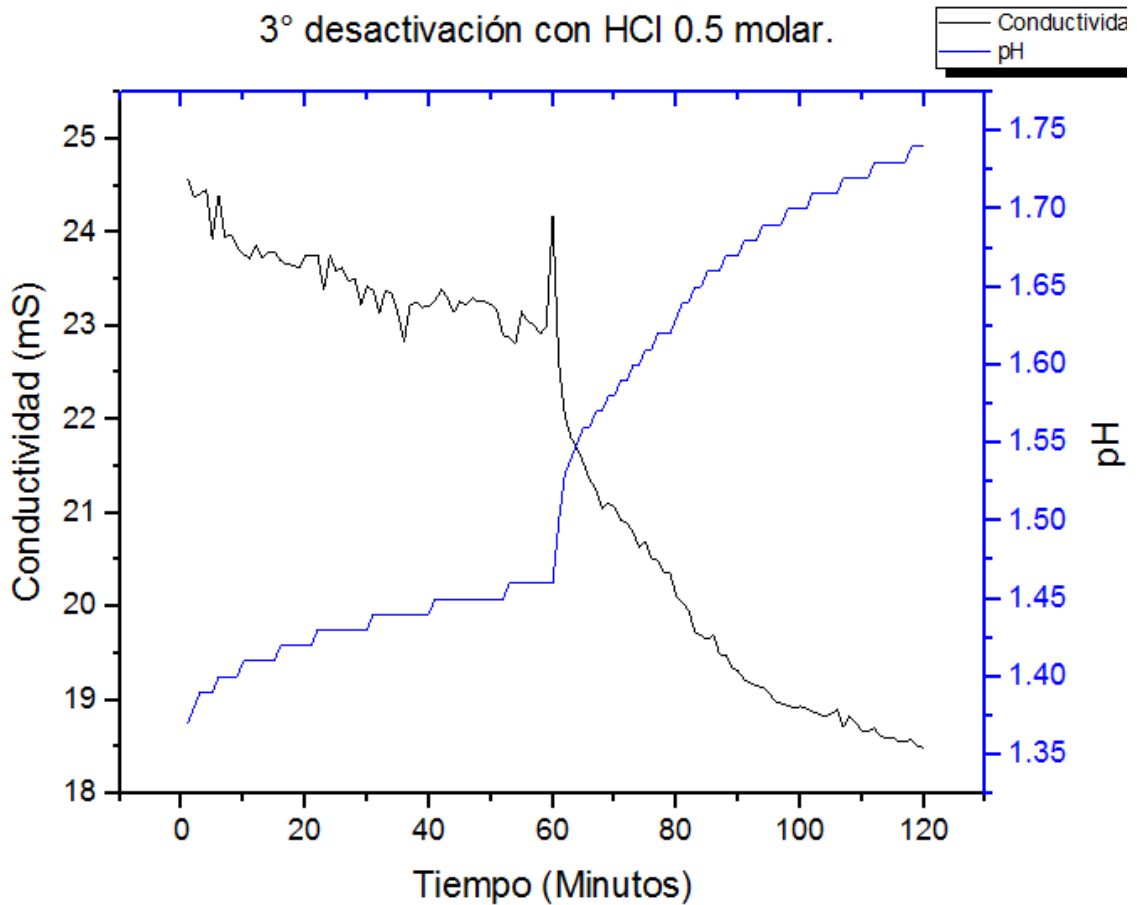
cación	Scm <sup>2</sup> /mol
H <sup>+</sup>	349.6
Na <sup>+</sup>	50.1
K <sup>+</sup>	73.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.4
Mg <sup>2+</sup>	106.1

[https://www.uv.es/qflab/2017\\_18/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Conductividad-F.pdf](https://www.uv.es/qflab/2017_18/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Conductividad-F.pdf)



Aquí se nota la presencia de cationes extrínsecos de la zeolita que compiten en la parte exterior del poro unos por entrar y otros por salir lo que crea inestabilidad



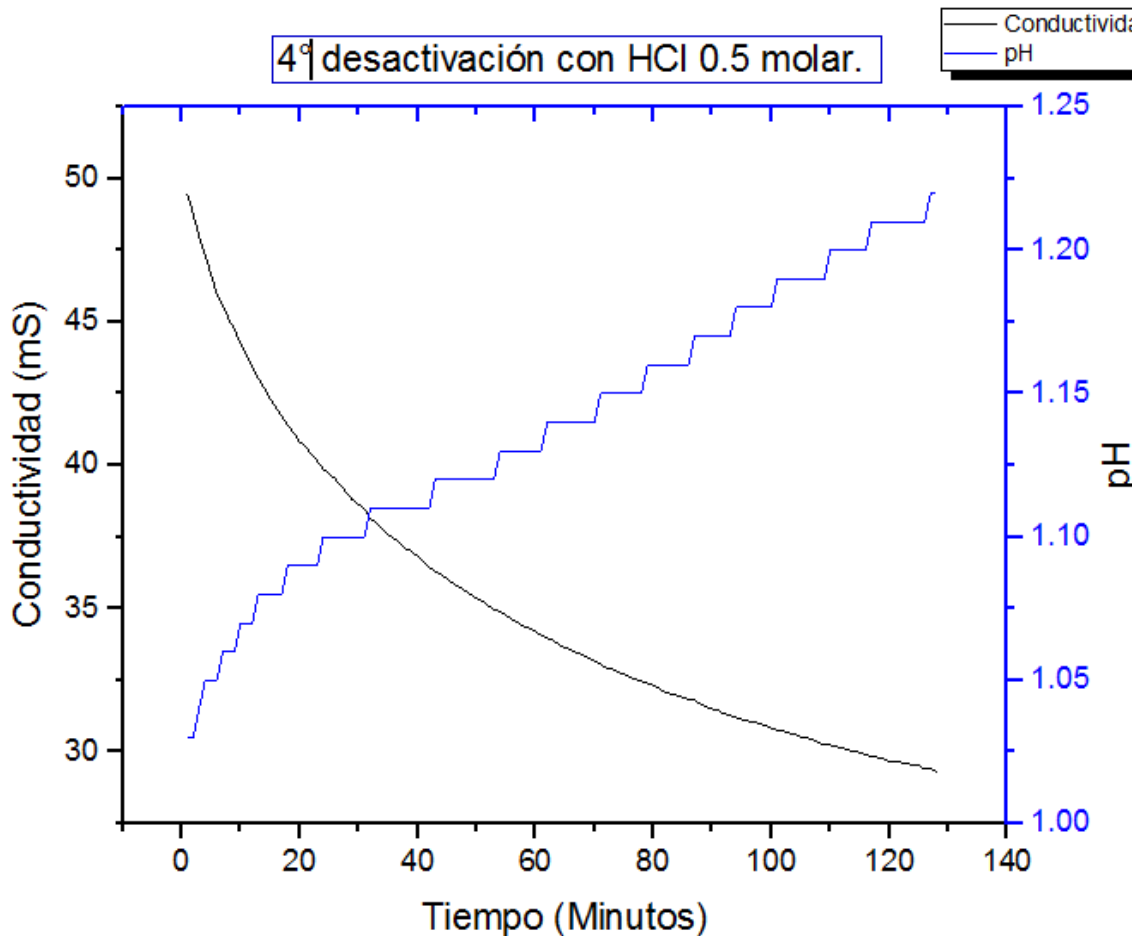


en los dos parámetros medidos: conductividad eléctrica y pH. Note el valor final de pH.

Esta gráfica del uso por tercera vez del HCl, muestra el reúso del ácido en la descationización parcial, analizando la repercusión que pudiera tener en el proceso, pues la reutilización de sustancias potencialmente peligrosas como los ácidos debe realizarse a escala industrial con mucho cuidado, tratando en todo momento que su reutilización sea lo más eficiente posible.

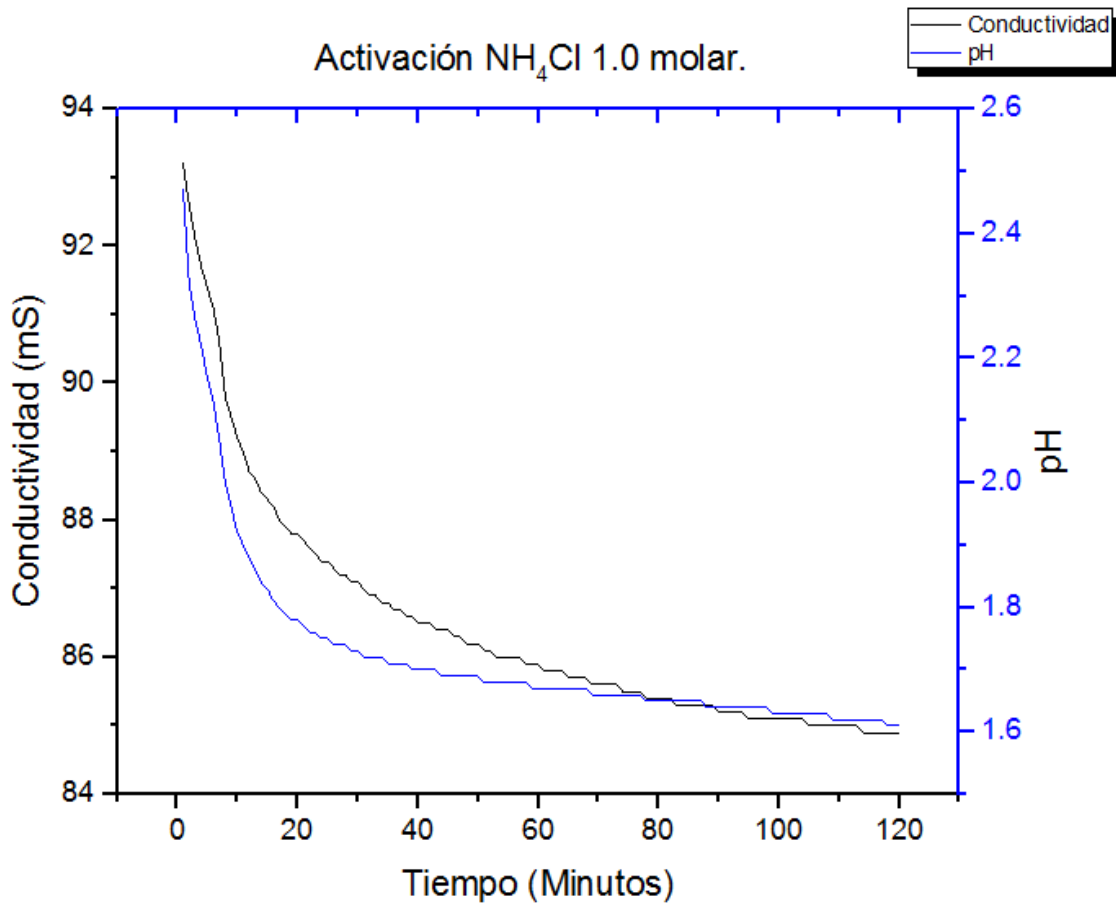
Aquí se observa una variabilidad apreciable al inicio del proceso y un aumento repentino a los 60 min de la curva que representa el pH, coincidiendo con una variabilidad apreciable de la conductividad con tendencia a bajar y que a ese mismo tiempo desciende abruptamente. Es necesario notar que ya en la solución existe una apreciable cantidad de cationes provenientes de la zeolita,

hay que observar que el pH tiende a valores mayores que en el experimento primario.

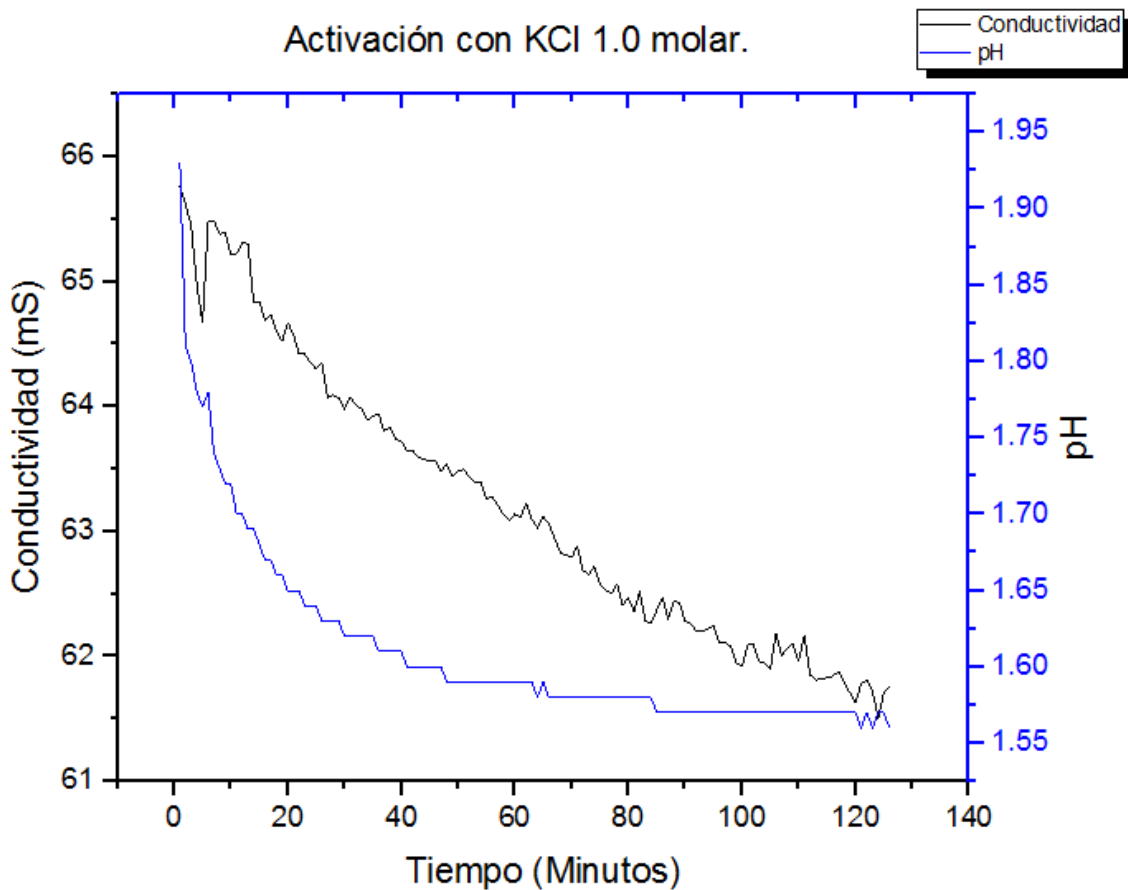


Esta 4ta descatonización parcial indica a las claras el aumento del pH escalonadamente y de forma creciente y la disminución de la conductividad por la disminución de los cationes  $H^+$  en la solución.

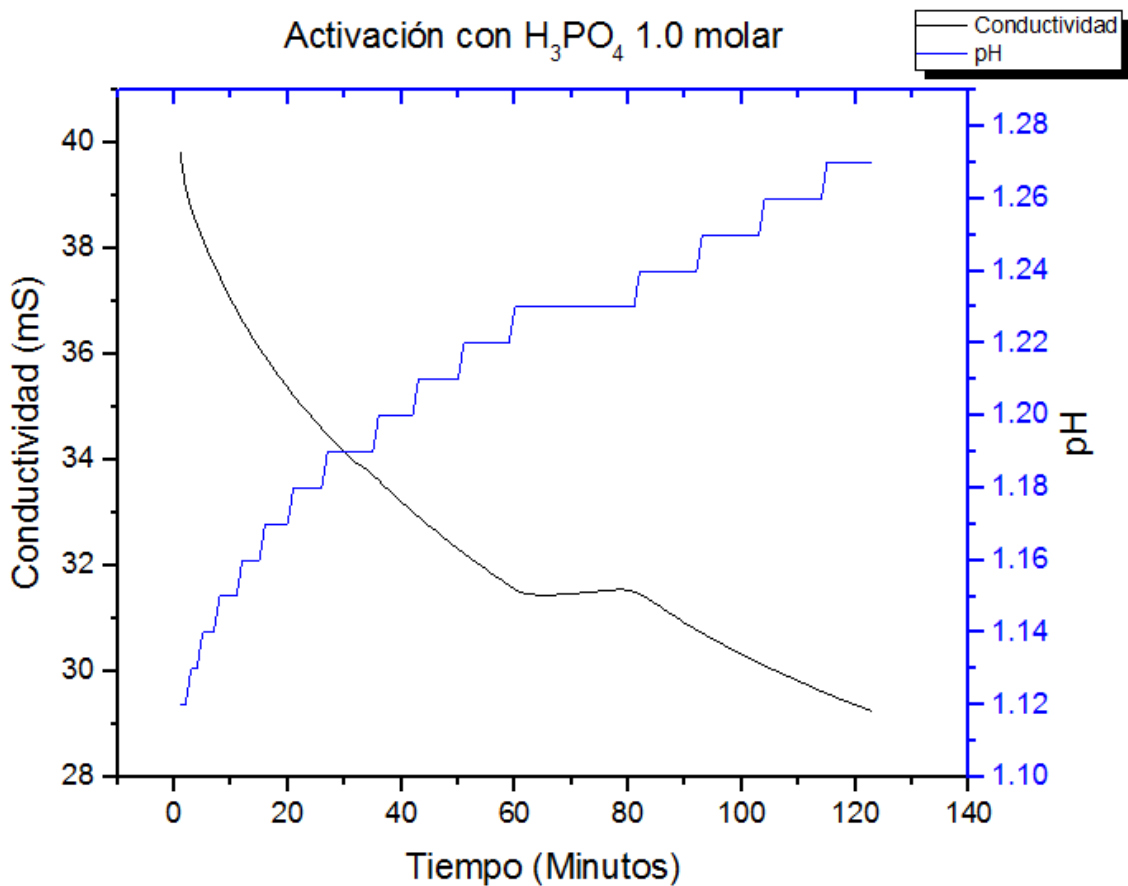
Se puede entonces afirmar que sin un margen muy grande de error puede, en un reactor de este tipo empleando 15 kg de zeolita por batch usar en el proceso 4 veces la solución de HCl.



El proceso de cationización parcial a esta concentración tiene un comportamiento muy bueno para el proceso como puede verse del gráfico. Este comportamiento difiere de manera radical del comportamiento obtenido en la escala de laboratorio y se puede explicar, asumiendo que en este caso el proceso de intercambio se ve favorecido por la condición estática de la zeolita lo que disminuye apreciablemente la competencia por la entrada/salida de los poros, aún para cationes mixtos como es este caso, por ellos se observa el comportamiento favorable que describe la gráfica. En el experimento de laboratorio la zeolita gira con el líquido.



En este estudio se observa la disminución del pH por la salida de los cationes  $H^+$  y la disminución de la conductividad de la solución, pues contrario a lo que pudiera esperarse que con la salida de los cationes de  $H^+$  aumentara la conductividad, el gran tamaño de los cationes de  $K^+$ , puede dificultar la salida de los cationes de hidrógeno a la solución, es por ello que aparece la marcada inestabilidad en la conductividad a lo largo de todo el proceso que debe estabilizarse cuando se deja en reposo el material con la solución antes de su extracción.



La gráfica muestra como el pH aumenta por la entrada del catión hidrógeno producto de la primera ionización y la salida de más cationes estabilizadores de la estructura zeolítica ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $K^+$ ) provocando la creciente disminución de la conductividad eléctrica de la solución.

### 7.1.3. Resultados de las experiencias en campo

El experimento se aplica de la siguiente manera, se toman 200 plantas; 100 plantas testigo, con la fertilización "Convencional" empleando el siguiente material comercial con la concentración de 12-61-46:

- 150 kg/Ha de Fosfonitrato,
- 150 Kg/Ha de Fosfato monoamónico,
- 150 Kg/Ha de Nitrato de potasio,

Así mismo, se toman 100 plantas del tratamiento de clinoptilolita con las siguientes concentraciones:

- $H_3PO_4$  0.93 g de  $PO_4^{3-}$ /kg de clinoptilolita\*
- KCL 3 g  $K^+$ / kg de clinoptilolita
- $NH_4Cl$  0.309 g  $NH_4^+$ / kg de clinoptilolita

\*Se conoce que el anión  $PO_4^{3-}$  no entra en las cavidades del mineral, pero el resultado de la primera ionización se adhiere a la superficie del mineral y es muy fácil para las plantas obtenerlo.

Las aplicaciones del testigo se hacen de la siguiente manera:

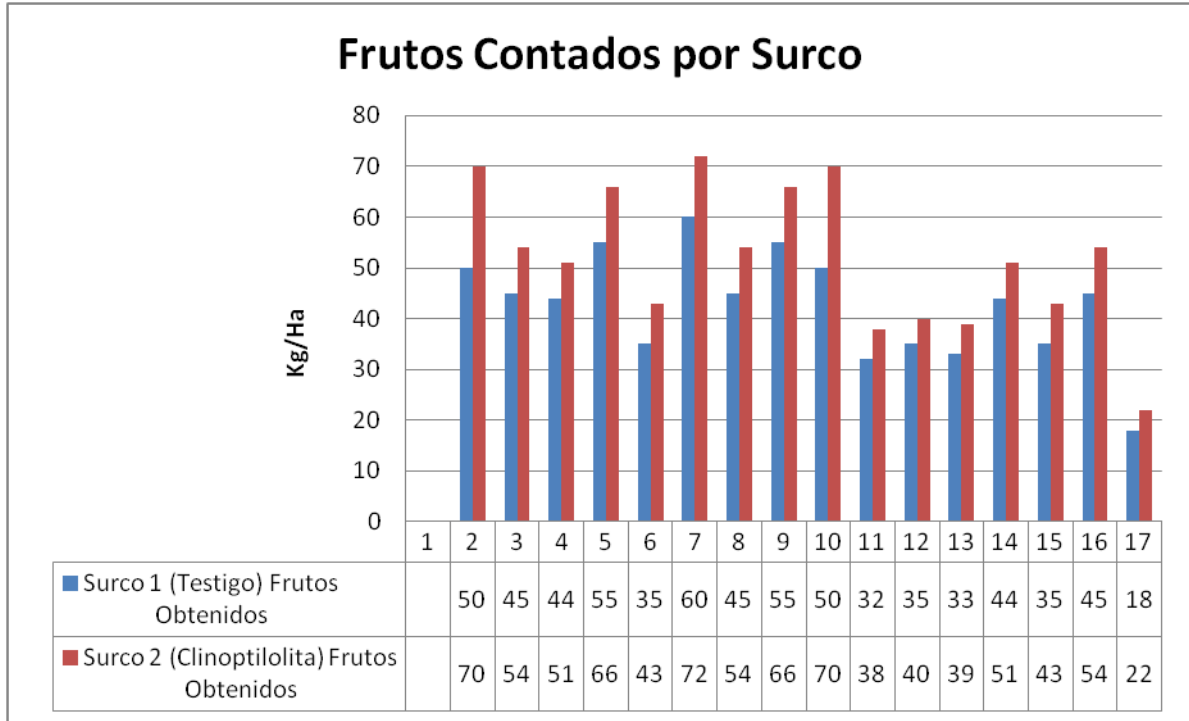
1. 150 Kg al momento de la siembra;
2. 30 días después, la segunda aplicación con 50 Kg;
3. La tercera aplicación se realiza a los 60 días después de la siembra con 50 Kg de la mezcla.

La siembra se inició La aplicación del tratamiento se realiza el día 25 de septiembre y 8 días después se realiza el corte de fruta en los surcos testigo y tratamiento, arrojando los siguientes resultados:

Corte	Fecha	Surco 1 (Testigo)	Surco 2 (Clinoptilolita)
1°	03-oct	50	70
2°	05-oct	45	54
3°	07-oct	44	51
4°	09-oct	55	66
5°	11-oct	35	43
6°	13-oct	60	72
7°	15-oct	45	54
8°	17-oct	55	66
9°	19-oct	50	70
10°	21-oct	32	38
11°	23-oct	35	40
12°	25-oct	33	39
13°	28-oct	44	51
14°	30-oct	35	43
15°	03-nov	45	54
16°	05-nov	18	22

#### 7.1.4. Resultados Estadísticos

Se realiza una prueba T de Student, para comprobar la consistencia de los datos estadísticos dentro del experimento, obteniendo los siguientes resultados:



## Análisis Estadísticos

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Surco 1 (Testigo) Frutos Obtenidos	Surco 2 (Clinoptilolita) Frutos Obtenidos
Media	42.06666667	50.86666667
Varianza	118.9238095	191.552381
Observaciones	15	15
Varianza agrupada	155.2380952	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	28	
Estadístico t	-1.934256884	
P(T<=t) una cola	0.031622882	
Valor crítico de t (una cola)	1.701130908	
P(T<=t) dos colas	0.063245764	
Valor crítico de t (dos colas)	2.048407115	



Teniendo un supuesto que:

Ho: La Zeolita tiene efecto sobre la planta

Ha: La Zeolita no tiene efecto sobre la planta.

Vemos en el análisis de la Prueba t de Student, que el Estadístico  $t = -1.934256884$ , en comparación con la P (de dos colas) = 0.063245764, es menor al estadístico t, lo cual nos permite aceptar la hipótesis nula; lo cual nos indica que la Zeolita si tiene efecto sobre la planta, pues en los números de frutos obtenidos por surco se puede observar el rendimiento de dicho fertilizante mineral.

## **8. RESULTADOS ECONÓMICOS OBTENIDOS**

La tardanza en la aplicación del experimento, no permite establecer resultados económicos precisos, de la ganancia que representa la mayor productividad, sin embargo, el hecho de ahorrar el 50% del agua que se emplea para ese cultivo expresa de forma clara y convincente las dos formas en que pueden medirse las ventajas de este producto.

## 9. CONCLUSIONES

Las conclusiones emanadas de este trabajo son:

- La zeolita natural modificada químicamente es capaz de admitir en su estructura diferentes cationes de interés económico, posibilitando su uso como fertilizante mineral.
- La experiencia de laboratorio tuvo importantes cambios en relación a una semi-industrial y es un asunto importante a tenerse en cuenta en trabajos de este tipo cuando se obtienen las relaciones de escalado.
- El posible reutilizar varias veces las soluciones empleadas en este tipo de trabajo, disminuyendo los costos del mismo.
- El proceso revela que es posible descationizar parcialmente las zeolitas y recationizarlas parcialmente, lo que permite su reúso industrial eficiente, por lo que debe ser un excelente desalinizador de suelos
- La zeolita utilizada como fertilizante, químicamente modificada, eleva el rendimiento en cuanto a frutos, obteniendo así un éxito en la cosecha.
- Se demuestra que, con el uso de la zeolita, se reduce un 50% de consumo de agua.

## **10. RECOMENDACIONES**

1. La aplicación del experimento se realiza de manera tardía debido a la poca disponibilidad de recursos por parte de la administración del POSGRADO, lo cual retrasó la culminación en tiempo y forma el trabajo en el laboratorio, puesto que se aplicó hasta la 3ra temporada de siembra.
2. El escalado del presente proyecto se realiza de la escala de laboratorio a semi-planta piloto mediante un reactor elaborado para este trabajo por profesores y alumnos de servicio social de la carrera de ingeniero en Geociencias.
3. El uso de agua tridestilada eleva los costos de producción, por lo cual se comprobó mediante las pruebas previas, que si es factible el uso de agua del servicio público, para realizar las diluciones pertinentes.
4. Es indispensable colocar el presente experimento en otras plantas hortícolas para seguir demostrando su efectividad.
5. Se recomienda que para cada culminación de siembra o cosecha, se retiren los tubos expuestos en el campo para realizar la descationización necesaria para reutilizar la zeolita, pues no tiene caducidad de uso, siempre que se realice la descationización y cálculo de la sal extraída principalmente del suelo.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

1. Allen E, H. L. (1996). Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 60: 1467-1472.
2. Armenta B. A., García G. C., Camacho B. R., Apodaca S. M., Gerardo M. L., Nava P. E. (2010). Biofertilizantes en el desarrollo agrícola de México. *Ra Ximhai* 6, 51-56.
3. Barbarick K, L. T. (1990). Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghum-sudangrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 , 911-916.
4. Bernardo Murillo-Amador, Luis Emitterio Morales-Prado, Enrique Troyo-Dieguez, Miguel Victor Córdova-Matson, Luis Guillermo Hernández-Montiel, Edgar Omar Rueda-Puente and Alejandra Nieto-Garibay. (2015). Changing environmental conditions and applying organic fertilizers in *Origanum vulgare* L. *Frontiers in plant science*.

5. Challinor P, F. M. (1997) Growth and development of sweet pepper plants on unloaded and nutrient-loaded clinoptilolite zeolite. 9th Int. Cong. Soilless Culture. International Society for Soilless Culture (ISOSC). Wageningen, Holanda. , 249-256.
6. CNA (Comisión Nacional del Agua). (1999). Gerencia Regional del Noroeste. Superficie afectada por sales en la República Mexicana.
7. Félix Herrán J., Sañudo Torres R., Rojo Martínez G., Martínez Ruíz R., Olalde Portugal V. (2008). Importancia de los Abonos Orgánicos. Ra Ximhai 4, 57-67.
8. Flores Macías A., Galvis Spindola A., Hernández Mendoza T., De León González F., Payán Zelaya F. (2007). Efecto de la adición de zeolita (clinoptilolita y mordenita) en un andosol sobre el ambiente químico edáfico y el crecimiento de avena. Interciencia 32: 692-696
9. García Hernández J. L., O. C. (2010). Agricultura orgánica, Tercera parte. Durango, Durango: Universidad Juárez del Estado de Durango.
10. Gottardi, G. & Galli, E. (1985) Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin, Germany. 409 pp.
11. Huang Z, P. A. (1994). Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand bases golf green. J. Env. Qual. 23 , 1190-1194.
12. IFA. (2000). World Fertilizer use Manual, Fourth edition. Roma: FAO.
13. Jaskūnas A., Suačius B., Šlinkšienė R. (2015). Adsorption of potassium ion on natural zeolite: kinetic and equilibrium studies. Chemija. 26(2):69-78.
14. Jordán H.R., (2013). Mejorador de suelo a partir de una zeolita natural: una propuesta para la agricultura. Revista Electrónica Nova Scientia, Nº 11 Vol. 6 (1) , 01-11.
15. Laurino C y Palmeri B. (2015). Zeolite: “the magic Stone” main nutritional, environmental, experimental and clinical fields of application. Nutr. Hosp. 32: 573-581.
16. MacKown C, T. T. (1985). Ammonium nitrogen movement in coarse-textured soil amended with zeolite. Soil Sci. Soc. Am. J. 49 , 235-238.
17. Ming, D. A. (2001). Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. Rev. Mineral. Geochem. 45 , 619-654.

18. Mumpton, Fa. (1983). Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. En M. F. Pond WG, Natural zeolites. (págs. 33-43.). Westview. Colorado, EEUU.
19. Nus J, B. E. (1991). Clinoptilolitic zeolite an amendment for establishment of creeping bentgrass on sandy media. Hort- Science 26 , 117-119.
20. Ostrooumov, M. (2011). Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
21. Pond, W. &. (1984.). Zeo Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Westview Press Boulder, Colorado, U.S.A , p. 129.
22. Polat E., Karaca M., Demir H., Onus N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. Journal of Fruit and Ornamental Plant Research 12, 183-189.
23. Zbigniew Mazur, Teofil Mazur. (2015). Effects of long term organic and mineral fertilizer applications on soil nitrogen content. Pol. Journal Environment Stud. 24: 2073-2078