

Uso de clinoptilolita como un vehículo de fertilizantes nitrogenados en un suelo de la región Pampeana de Argentina

Guillermo Millán¹, Florencia Agosto², Mabel Vázquez, Lia Botto²,
Luciano Lombardi¹ y Luciano Juan¹

¹Cátedra de Edafología, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata.
Calle 60 y 119 (1900). La Plata, Argentina.

²Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
Calle 47 y 115 (1900). La Plata, Argentina.

Abstract

G. Millán, F. Agosto, M. Vázquez, L. Botto, L. Lombardi, and L. Juan. 2008. Use of clinoptilolite as a carrier for nitrogen fertilizers in soils of the Pampean regions of Argentina. Cien. Inv. Agr. 35(3):293-302. The properties of clinoptilolite related to cationic exchange and ionic selectivity have motivated us to study its application for agronomic purposes. The high potential of the clinoptilolite has been demonstrated as a vehicle for nitrogen fertilizers, with the aims of decreasing negative impacts on the environment and increasing fertilizer efficiency. The objective of this study was to evaluate the effects of an exchanged form, clinoptilolite-NH₄, and an occluded form, clinoptilolite-urea, of nitrogen fertilizer relative to commercial urea on dry matter and the nitrogen uptake efficiency of *Lolium multiflorum* under controlled conditions. *Lolium multiflorum*, sowed in a sandy loam soil, was fertilized with 0, 60, 120, and 180 kg-ha⁻¹ of nitrogen. Yield increased considerably and nitrogen uptake efficiency was enhanced when clinoptilolite-NH₄ was used, possibly due to its ability to retain and slowly liberate NH₄⁺ ions. This effect produces time differences in nitrogen disponibility in relation to urea, making the nitrogen available for a longer time for the plant. The clinoptilolite-urea treatments reduced yields significantly in comparison with urea applications only at the lowest dose. In addition, the nitrogen uptake efficiency was always lower than the other treatments. This behavior is related to the fact that nitrogen liberation dynamics of the occluded form are much slower than for the ionic one.

Key words: Cation desorption, molecular occlusion, N uptake efficiency.

Introducción

La dinámica del nitrógeno en sistemas suelo-aire-agua ha sido objeto de gran interés en la literatura científica, debido al relevante papel que desempeña en la producción agrícola y por la importancia de un uso racional del nitrógeno. El aumento de la eficiencia del uso del nitrógeno, debida al uso de tecnologías de suministro gradual de nitrógeno, tiene repercusión sobre la producción vegetal y es un factor fundamental para reducir la contaminación del ambiente

(Bolado Rodríguez *et al.*, 2003). En Argentina se ha demostrado la contaminación de aguas subterráneas y superficiales como consecuencia de la fertilización nitrogenada (Costa, 1997; Andriulo *et al.*, 2000). Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de fertilización de liberación lenta de nitrógeno podría disminuir la contaminación y mejorar los rendimientos de los cultivos.

La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante en la naturaleza. Posee una alta capacidad de intercambio catiónico y una gran afinidad por los iones NH₄⁺ (Inglesakis, 2004). Aunque existe cierta controversia, se atribuye a las zeolitas en general, y particularmente a las

clinoptilolitas, la capacidad de retener y liberar lentamente los iones NH_4^+ que se incorporan en la red de canales que forman su estructura cristalina (Lewis *et al.*, 1984; Ferguson and Pepper, 1987; Mack Kown and Tucker., 1985; Allen *et al.*, 1996; Kithome *et al.*, 1998). En trabajos previos se demostró una alta potencialidad de estos minerales como vehículo de fertilizantes nitrogenados, con la finalidad de disminuir problemas ambientales y aumentar la eficiencia de los fertilizantes. Asimismo, existe la posibilidad de utilizar la clinoptilolita como un intercambiador molecular. La dinámica de liberación de moléculas nitrogenadas ocluídas en la clinoptilolita difiere de la de iones. Las moléculas nitrogenadas quedan retenidas por atracción electrostática y se producen en ella modificaciones en sus ángulos moleculares y en los enlaces simples y dobles (Park y Komarneni, 1998).

La dinámica suelo-clinoptilolita-nitrógeno es variable, dependiendo de las características fisicoquímicas de los suelos, de la dosis de clinoptilolita y nitrógeno aplicada, del manejo del cultivo y de la época del año en la cual se realizan los ensayos (Kolyagin y Karasev, 1999; Postnikov *et al.*, 1996; Ando *et al.*, 1996; Babaririck y Pirela, 1984; Lewis *et al.*, 1984). Este hecho sugiere la necesidad de hacer evaluaciones en los suelos donde se emplearán.

En trabajos previos la utilización de clinoptilolita ha permitido aumentar la eficiencia de utilización de fertilizantes nitrogenados. Asimismo ha permitido obtener altos rendimientos con menores dosis de nitrógeno (Soca *et al.*, 2004; Loboda, 1999). Por lo tanto, es posible que el aporte de nitrógeno con soporte de clinoptilolita a un suelo, permita aumentar la eficiencia de uso del fertilizante nitrogenado en especies forrajera, en relación con una fertilización con urea.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la producción de materia seca y la recuperación de nitrógeno del fertilizante en *Lolium multiflorum*, cultivado bajo cubierta en un suelo franco arenoso, fertilizado con clinoptilolita- NH_4 y clinoptilolita-urea, en comparación con una fertilización nitrogenada tradicional con urea granulada.

Materiales y métodos

Obtención y características de la clinoptilolita

Las clinoptilolitas utilizadas se obtuvieron en un yacimiento de zeolita de La Rioja, Argentina. Correspondieron a clinoptilolitas sódicas, de origen vulcanoclástico, con alta capacidad de intercambio catiónico (Chelishchev *et al.*, 1988) (Cuadro 1).

Se molieron y tamizaron a un diámetro de partículas entre 1 y 2 mm. Para obtener la forma monoiónica amónica, se utilizaron un matraz de 500 ml donde se trató 50 g de clinoptilolita con 500 mL de NH_4Cl 0,5 N en relación 1:10 (clinoptilolita:solución nitrogenada de intercambio). Este proceso se prolongó por 96 h a 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Se evaluó el NH_4^+ retenido por destilación Kjeldhal. El NH_4^+ que ocuparon los sitios de intercambio de la clinoptilolita se calculó por la diferencia entre la concentración inicial y final de NH_4^+ en el sobrenadante (Inglezakis *et al.*, 2004).

Las clinoptilolitas combinadas con urea se obtuvieron tratando 50 g de clinoptilolita con 500 mL de HCl 0,5 N en un matraz de 500 mL. Este proceso se prolongó por 96 h a 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) de modo de obtener una clinoptilolita ácida (clinoptilolita-H) libre de cationes. La solución de intercambio se renovó cada 48 h (Inglezakis *et al.*, 2004).

En el segundo paso se obtuvo la clinoptilolita-urea por intercambio en lechos de contacto de urea fundida a 200°C con clinoptilolita-H. Se calculó la urea incorporada en la clinoptilolita por diferencia de peso.

Suelo, muestreo y procesamiento

El suelo utilizado se obtuvo de los primeros 20 cm del horizonte superficial de un Hapludol Típico (Lincoln, Buenos Aires, Argentina), perteneciente a la Pradera Pampeana de la subregión Pampa Arenosa. El suelo se secó al aire, se desagregó, se tamizó (malla de 2 mm) y se caracterizó física y químicamente según SAGPyA, (Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación y la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo) (Cuadro 2).

Cuadro 1. Caracterización fisicoquímica del suelo y la clinoptilolita.

Table 1. Soil and clinoptilolite physicochemical analysis.

Parámetros	Valor
<i>Suelo</i>	
pH ¹	5,60
Conductividad eléctrica, dSm·m ⁻¹	0,80
Capacidad intercambio catiónico, (CIC) ² , cmolc·kg ⁻¹	15,20
Ca ⁺² intercambiable, cmolc·kg ⁻¹	10,20
Mg ⁺² intercambiable, cmolc·kg ⁻¹	1,50
Na ⁺ intercambiable, cmolc·kg ⁻¹	0,50
K ⁺ intercambiable, cmolc·kg ⁻¹	1,80
MO (Walkley-Black), mg·kg ⁻¹	34,00
N, %	0,19
Relación C/N	10,50
P (Bray-Kurtz N°1), mg·kg ⁻¹	19,00
Clase textural: Franco arenoso	
Arena, %	53,00
Limo, %	31,00
Arcilla, %	16,00
Retención hídrica:	
3 MPa, %	25,00
147 MPa, %	9,00
<i>Clinoptilolita</i>	
SiO ₂ , %	62,70
Al ₂ O ₃ , %	12,50
Fe ₂ O ₃ , %	0,60
CaO, %	0,40
MgO, %	0,60
Na ₂ O, %	6,40
MnO, %	0,01
K ₂ O, %	1,20
P ₂ O ₅ , %	0,03
CiC ¹ , cmolc·kg ⁻¹	175,00

¹pH determinado en extracto de suelo en relación 1:2,5, suelo:agua.

²Capacidad de intercambio catiónico (CIC) evaluada a pH 6.

¹pH was determined in soil 1:2.5 (soil:water) soil extract.

²Cationic exchange Capacity (CEC) evaluated for pH 6.

Ensayo de invernáculo

Se realizó un ensayo en invernáculo donde los tratamientos fueron el tipo de fertilizante (clinoptilolita-NH₄, clinoptilolita-urea y urea) y las dosis de nitrógeno (0, 60, 120 y 180 kg·ha⁻¹ de nitrógeno). Las unidades experimentales fueron macetas de 0,4 L con 300 g de suelo. En función de la concentración de nitrógeno de la clinoptilolita modificada, las dosis de nitrógeno empleadas derivaron en relaciones (p/p) suelo: clinoptilolita de 1:0; 1:0,0003; 1:0,0006 y 1:0,0012 para las dosis de 0, 60, 120 y 180 kg·ha⁻¹ de nitrógeno, respectivamente.

Se fertilizó y se regó de modo de mantener el suelo a 90% de capacidad de campo (3 MPa), mediante riegos realizados con agua destilada cada 48 h. Se sembraron 130 semilla por maceta de *L. multiflorum* cv. Grandesa tetraploide. Pos-emergencia, se ralearon para dejar 100 planta-maceta⁻¹. A partir de la emergencia, se realizaron cuatro cortes, al ras de la maceta, cada 28 d. En cada ocasión se determinó la materia seca (peso constante a 60°C) y nitrógeno (digestión húmeda en medio sulfúrico con H₂O₂ y valoración Kjeldahl) (Malavolta *et al.*, 1989).

Se calculó la eficiencia de recuperación del nitrógeno del fertilizante (ERNF), utilizando la fórmula:

$$ERNF = [(N \text{ absorbido tratamiento} - N \text{ absorbido testigo}) \times (\text{dosis de N aplicado})^{-1}] \times 100.$$

Diseño y análisis estadísticos

El diseño estadístico fue en bloques completos al azar con arreglo factorial 3 x 4, con tres repeticiones de cada tratamiento. Los factores fueron tres tipos de fertilizante (clinoptilolita-NH₄, clinoptilolita-urea y urea) y los subfactores cuatro dosis de nitrógeno equivalentes a 0, 60, 120 y 180 kg·ha⁻¹. Se realizó un análisis de varianza y los promedios se separaron de acuerdo con la prueba de las diferencias mínimas significativas (LSD) (Mendenhall *et al.*, 1986).

Resultados y discusión

Producción de materia seca

En cuatro cortes realizados, la producción de materia seca total aumentó significativamente para todas las dosis de nitrógeno empleadas cuando se utilizó clinoptilolita-NH₄, en comparación con la utilización de urea granulada (Figura 1E). Independientemente de la forma de utilización de la clinoptilolita, este aumento de rendimiento coincidió con lo expuesto en trabajos previamente realizados (Pirela *et al.*, 1984; Kolyagin y Karasev, 1999; Soca *et al.*, 2004).

En relación con urea que obtuvo un 13,25% de incremento en rendimientos, al utilizar

Cuadro 2. Nitrógeno total (N) en la parte aérea de *Lolium multiflorum*.**Table 2.** Total nitrogen (N) in the aerial plant part of *Lolium multiflorum*.

Tipo de fertilizante	Dosis de N kg·ha ⁻¹	N total en la parte aérea, mg			
		Corte 1	Corte 2	Corte 3	Total
Clinoptilolite-NH ₄	0	5,0 a ¹	2,2 a ¹	1,0 a ¹	8,1 a ¹
Clinoptilolite-NH ₄	60	11,9 c	5,5 c	1,8 c	20,2 c
Clinoptilolite-NH ₄	120	16,5 ef	12,0 f	3,5 e	31,9 f
Clinoptilolite-NH ₄	180	18,3 f	17,1 g	5,1 f	40,5 h
Clinoptilolite-urea	0	5,0 a	2,2 a	1,0 a	8,1 a
Clinoptilolite-urea	60	9,3 b	4,4 b	1,2 ab	14,9 b
Clinoptilolite-urea	120	12,9 c	9,0 d	2,1 cd	24,0 d
Clinoptilolite-urea	180	13,4 cd	10,6 e	3,5 e	27,5 e
Urea	0	5,0 a	2,2 a	1,0 a	8,1 a
Urea	60	15,0 de	4,1 b	1,4 b	20,5 c
Urea	120	18,5 f	7,6 c	1,9 c	28,0 e
Urea	180	22,7 g	10,0 e	2,5 d	35,3 g

clinoptilolita-NH₄ se obtuvo 13, 25 y 26% de aumento de rendimiento en la medida que aumentó la dosis de nitrógeno, respectivamente (Figura 1E). Al analizar la producción total de materia seca, la interacción entre tipo de fertilizante nitrogenado y la dosis fue significativa ($p < 0,001$) (Cuadro 3). Asimismo, se observó que la utilización de este tipo de fertilizante permitió obtener rendimientos estadísticamente similares a urea aplicada en dosis mayores. Por ejemplo, cuando se aplicaron 120 kg·ha⁻¹ utilizando clinoptilolita-NH₄ se obtuvieron rendimientos equivalentes a los obtenidos con la utilización de urea en la dosis de 180 kg·ha⁻¹.

Al analizar la producción por cada corte de *L. multiflorum*, se observó que para la dosis de 60 kg·ha⁻¹ los tratamientos fertilizados con clinoptilolita-NH₄ y urea no registraron diferencias significativas. A dosis mayores existió un comportamiento diferencial según el tipo de fertilizante utilizado y el corte analizado. Para el primer corte los tratamientos fertilizados con urea exhibieron una mayor producción de materia seca para las dosis de 120 y 180 kg·ha⁻¹ (Figura 1A). En el segundo corte se determinó una mayor producción de los tratamientos fertilizados con clinoptilolita-NH₄ sólo en la dosis de 180 kg·ha⁻¹ (Figura 1B). En el tercer y cuarto corte el aumento de la producción de materia seca se registró para las dosis de 120 y 180 kg·ha⁻¹ cuando se utilizó clinoptilolita-NH₄ (Figura 1C, D). Las interacciones entre

el tipo de fertilizante nitrogenado y la dosis empleada fueron significativas ($p < 0,004$) para el segundo, tercer y cuarto corte (Cuadro 3).

En las condiciones en que se realizó el ensayo, con un suelo mantenido a 80% de capacidad de campo y sin percolación, las pérdidas por volatilización de NH₃ serían bajas y no se producirían pérdidas por lixiviación de NO₃⁻. Por lo cual, se atribuye el aumento de rendimiento de materia seca a la capacidad de retención de iones NH₄⁺ que poseen las clinoptilolitas y a la lenta liberación, permitiendo la existencia de iones NH₄⁺ en la solución del suelo por un periodo mayor de tiempo.

Watson (1986) demostró que estas plantas pueden absorber preferencialmente amonio y que su crecimiento vegetativo se ve favorecido en un medio con una baja relación NO₃⁻: NH₄⁺ (Griffith y Streeter, 1994). Esto indicaría que el NH₄⁺ que ocupa los canales internos de la clinoptilolita sería liberado lentamente, permitiendo una absorción progresiva por el cultivo que redundaría en una mayor producción de materia seca a lo largo del cultivo. Este efecto sobre los rendimientos se observa con mayor magnitud en suelos con baja capacidad de intercambio catiónico (CIC) y textura gruesa, como ocurrió en el suelo utilizado en el presente ensayo (Ferguson y Pepper, 1987).

La producción de materia seca total de *L. multiflorum* obtenida en los tratamientos

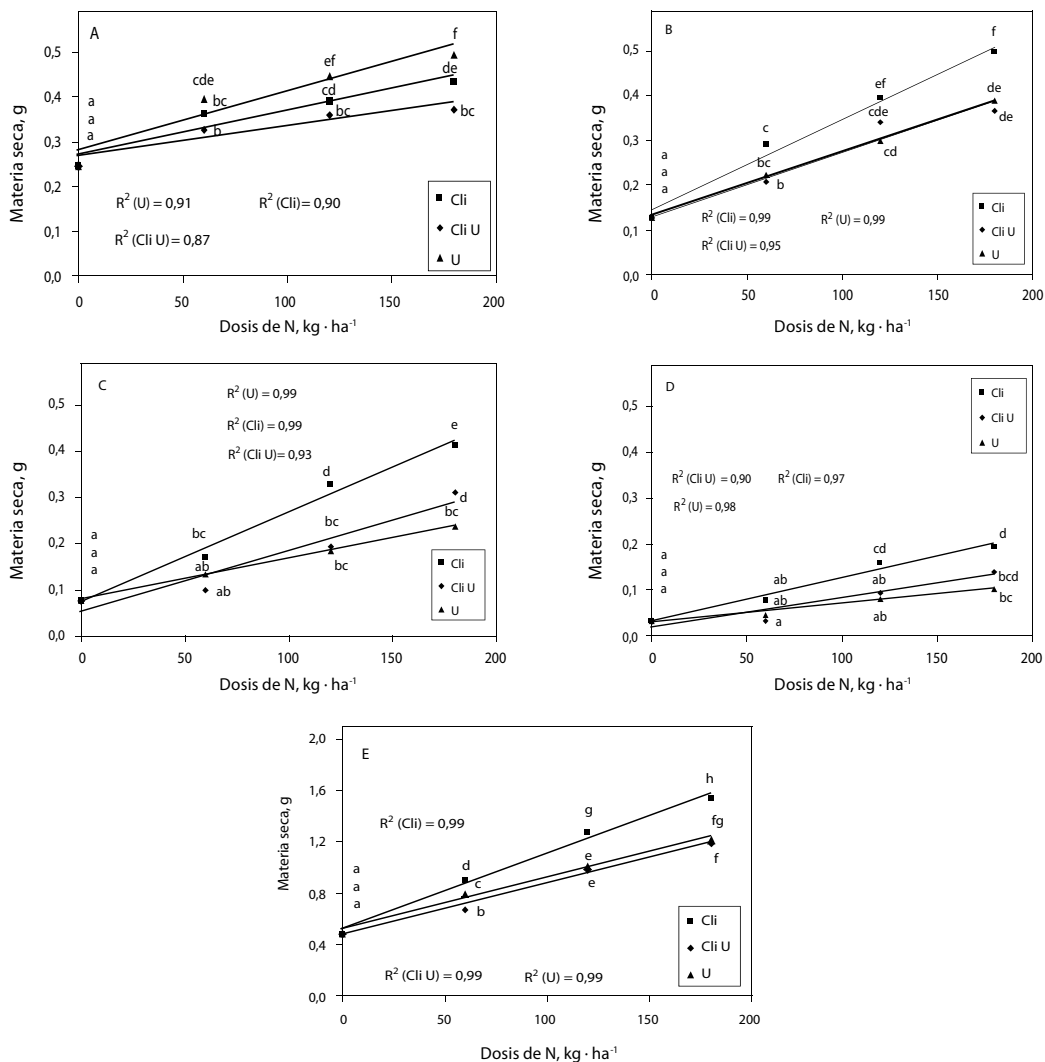


Figura 1. Efecto de tres tipos de fertilizantes nitrogenados sobre los rendimientos de materia seca de *Lolium multiflorum* cv. Grandeza. A. Primer corte. B. Segundo corte. C. Tercer corte. D. Cuarto corte. E. Total acumulado en los cuatro cortes. Promedios en cada dosis de nitrógeno (N) seguidos por iguales letras no son estadísticamente diferentes entre sí según la prueba de comparación múltiple de medias LSD ($p < 0.05$). Cli = clinoptilolita- NH_4 y Cli U = clinoptilolita-Urea. U = urea. **Figure 1.** Dry matter of *Lolium multiflorum* cv. Grandeza obtained in relation to three types of nitrogen fertilizer in the first cut (A), second cut (B), third cut (C) and fourth cut (D), and the total accumulated yields (E). Means for each nitrogen (N) doses followed by the same letters are not statistically different from each other according to the least significant differences (LSD) test ($p = 0.05$). Cli = Clinoptilolite- NH_4 , Cli U = Clinoptilolite-urea, and U = urea.

fertilizados con clinoptilolita-urea, registró valores similares de producción de materia seca para las dosis de 120 y 180 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Sin embargo, para la dosis de 60 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ la producción de materia seca fue menor a la del tratamiento fertilizado con urea (Figura 1E).

Al analizar la producción por cortes de *L. multiflorum*, la producción de materia seca fue inferior para todas las dosis de nitrógeno en el primer corte, en relación a la urea (Figura 1A). En el segundo corte no se observaron diferencias estadísticamente significativas para las distintas dosis analizadas (Figura 1B). En

el tercer corte sólo se observó diferencia para la dosis de 180 kg·ha⁻¹, a favor de la utilización de clinoptilolita-urea (Figura 1C). En el cuarto corte no se registraron diferencias entre los distintos tratamientos (Figura 1D). Esto indicaría que la urea ocluida en la clinoptilolita, estaría fuertemente retenida, presentando una dinámica de liberación más lenta, si se la compara con la retención de iones (Park y Komarnemi, 1998).

Nitrógeno total de materia seca

El contenido de nitrógeno total (NT) en la parte aérea de *L. multiflorum* presentó una marcada diferencia en relación a las dos formas de clinoptilolitas analizadas. Independientemente de la fecha de corte de *L. multiflorum*, la interacción entre el efecto del tipo de fertilizante nitrogenado y la dosis aplicada fue significativa ($p < 0,001$) (Cuadro 3). Cuando se

utilizó clinoptilolita-NH₄ el contenido de NT en la parte aérea coincidió con la producción de materia seca, analizada en el punto anterior. Para la dosis más baja (60 kg·ha⁻¹) no se observan diferencias en los contenidos de NT. Sin embargo, para las dosis mayores (120 y 180 kg·ha⁻¹) se observó que la utilización de clinoptilolita-NH₄ permitió incrementar el NT en relación a la urea. Por el contrario, el contenido de NT de los tratamientos fertilizados con clinoptilolita-urea fue inferior a la de los tratamientos fertilizados directamente con urea.

Al analizar NT por cortes de *L. multiflorum* se observó que en el primer corte, fue la urea el tipo de fertilizante que permitió obtener una mayor disponibilidad de nitrógeno. Esta diferencia se observó para todas las dosis analizadas en relación a la clinoptilolita-urea, y para las dosis de 60 y 180 kg·ha⁻¹ si la comparación

Cuadro 3. Analisis de varianza para rendimiento en material y eficiencia de recuperación del nitrógeno del fertilizante (ERNF) obtenido con *Lolium multiflorum* en cuatro cortes y respecto del total.

Table 3. Analysis of variance for dry matter yield, total nitrogen content, and efficiency of nitrogen retrieval from nitrogen fertilizer (ENRF) obtained for *Lolium multiflorum* in four cuts and in total.

Fuente de variación	Rendimiento en material seca		Nitrógeno total		ERNF ¹	
	F	p	F	p	F	p
<i>Corte 1</i>						
Tipo (T)	15,64	<0,001	95,54	<0,001	86,51	<0,001
Dosis (D)	63,37	<0,001	356,60	<0,001	41,65	<0,001
D x T	2,19	0,08	13,44	<0,001	5,44	0,005
<i>Corte 2</i>						
Tipo (T)	25,53	<0,001	117,83	<0,001	93,65	<0,001
Dosis (D)	203,25	<0,001	549,47	<0,001	13,04	<0,001
D x T	4,25	0,004	23,87	<0,001	0,70	0,603
<i>Corte 3</i>						
Tipo (T)	111,88	<0,001	135,12	<0,001	95,03	<0,001
Dosis (D)	417,58	<0,001	412,37	<0,001	24,68	<0,001
D x T	24,74	<0,001	32,69	<0,001	4,22	0,013
<i>Corte 4</i>						
Tipo (T)	40,81	<0,001				
Dosis (D)	116,52	<0,001				
D x T	7,41	<0,001				
<i>Total</i>						
Tipo (T)	86,55	<0,001	79,06	<0,001	69,74	<0,001
Dosis (D)	652,36	<0,001	699,57	<0,001	8,72	0,002
D x T	13,20	<0,001	14,15	<0,001	4,13	0,015

¹ERNF = [(N absorbido tratamiento - N absorbido testigo) x (dosis de N aplicado)-1] x 100.

¹ENRF = [(absorbed N treatment - absorbed N control) x (applied N dose)-1] x 100.

la realizamos con la clinoptilolita-NH₄. En el segundo corte, son los tratamientos fertilizados con clinoptilolita-NH₄ los que registraron el mayor contenido de NT, en relación a los restantes tipos de fertilizantes usados. En este corte, la urea sólo presentó diferencias significativas con la clinoptilolita-urea para la dosis de 120 kg·ha⁻¹. En el tercer corte de *L. multiflorum*, la clinoptilolita-NH₄ fue el tipo de fertilizante que permitió aumentar el NT para todas las dosis empleadas. En el mismo corte de *L. multiflorum* se observó que la utilización de clinoptilolita-urea permitió aumentar el NT en relación a la urea para la dosis de 180 kg·ha⁻¹ (Tabla 2). Esto indicaría que la dinámica de desorción de las clinoptilolitas intercambiadas (clinoptilolitas-NH₄) fue más rápida a la de las formas ocluidas (clinoptilolita-urea). El proceso de liberación de los iones NH₄⁺ adsorbidos internamente en la clinoptilolita es un proceso de difusión controlada, que responde al modelo de Freundlich modificado (Kithome *et al.*, 1998).

En ensayos de incubación, se ha demostrado que la dinámica de liberación de sales ocluidas fue más lenta que la liberación de iones intercambiados (Park y Komarnemi, 1998). Asimismo, y en concordancia con los resultados obtenidos en el presente estudio, determinaron que la fracción retenida en las formas ocluidas fue mayor a la de las formas intercambiadas. En el proceso de preparación de la clinoptilolita-urea, el ingreso de una molécula en los canales de la clinoptilolita produce la modificación de los ángulos de la misma, pudiendo inclusive cambiar los tipos de enlace (simples y dobles) y generándose varios sitios de atracción entre la molécula de urea y la clinoptilolita. Dicho proceso explicaría la disminución de la velocidad de desorción de la urea en relación al NH₄⁺ (Park y Komarneni, 1998). Asimismo, no toda la urea ocupa los canales de la clinoptilolita, sino que existe la posibilidad de que una fracción de la urea quede adherida en la superficie externa de dicho mineral, existiendo, por lo tanto, una fracción fácilmente disponible similar a la urea granulada.

Eficiencia de recuperación del nitrógeno

Según los resultados obtenidos, existió

una marcada diferencia en la eficiencia de recuperación entre urea y las clinoptilolitas. Se registró una interacción significativa ($p < 0,013$) entre el tipo de fertilizante y la dosis de nitrógeno aplicada en el primer y tercer corte, como asimismo la interacción fue también significativa para ERNF (Cuadro 3). Según los resultados obtenidos la clinoptilolita-NH₄ aumentó la ERNF en dosis de 120 y 180 kg·ha⁻¹ de nitrógeno, en relación con la fertilización con urea. Con 60 kg·ha⁻¹ de nitrógeno la ERNF fue similar (Figura 2). Esto indicaría que el aumento de la eficiencia de uso del fertilizante nitrogenado al utilizar clinoptilolita intercambiada con NH₄⁺ se podría atribuir a la relación suelo:clinoptilolita. En el presente ensayo se trabajó con una sola clinoptilolita intercambiada; por lo tanto, el aumento de la dosis de nitrógeno implica un aumento de la cantidad de clinoptilolita por maceta. Para las dosis de 60, 120 y 180 kg·ha⁻¹ de nitrógeno las relaciones (p/p) suelo:clinoptilolita fueron de 1:0,0003; 1:0,0006 y 1:0,0012. Al analizar trabajos previos, se observó que las relaciones utilizadas en suelos de textura y CIC similar, si bien son muy diversas, todas ellas son mayores a las del presente trabajo. Weber *et al* (1983) utilizaron una relación de 1:0,056; MacKown y Tucker (1985) trabajaron con relaciones de 1:0,0125 y Pirela *et al* (1984) lo hicieron con relaciones de 1:0,0033, encontrando todos ellos mejor resultado con clinoptilolita-NH₄ que con urea.

La eficiencia de recuperación de nitrógeno de los tratamientos fertilizados con clinoptilolita-urea fue muy baja en relación a los otros tratamientos. Dado que en el ensayo se mantuvo la humedad del suelo a 90% de la capacidad de campo, y por lo tanto, no hubo lixiviación ni probabilidades de volatilización cuantitativamente importante, se entiende que esta baja recuperación no responde a un aumento de las pérdidas de nitrógeno, sino que estaría dada por la capacidad de retención de las moléculas de urea en los canales de la clinoptilolita. Como se explicó anteriormente, el proceso de fusión de la urea para la preparación de clinoptilolita-urea posibilita la ubicación de dicho compuesto en sitios internos de los canales, donde queda retenida por atracción electrostática, y en sitios externos donde queda adherida a la superficie

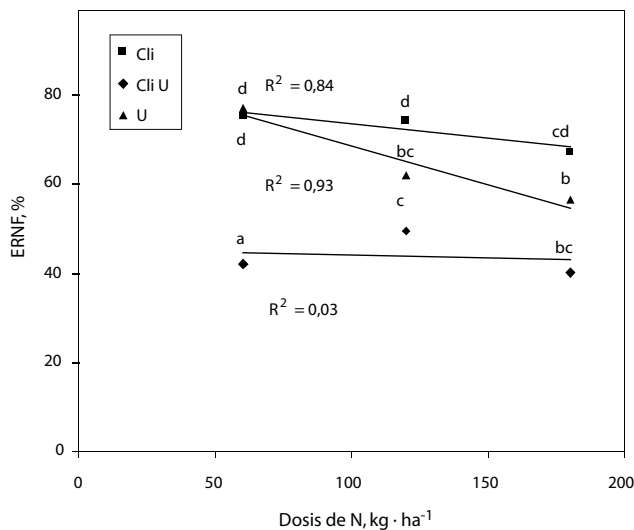


Figura 2. Eficiencia de recuperación del fertilizante (ERNF) aplicado a *Lolium multiflorum* en todos los tratamientos. Promedios en cada dosis de nitrógeno (N) seguidos por iguales letras no son estadísticamente diferentes entre sí según la prueba de comparación múltiple de medias LCD ($p < 0,05$). Cli = clinoptilolita-NH₄, Cli U = clinoptilolita-urea y U = urea. **Figure 2.** Efficiency of the retrieval of nitrogen (ERNF) from nitrogen fertilizer applied to *Lolium multiflorum* cv. *Grandeza*. Means for each nitrogen (N) doses followed by the same letters are not statistically different from each other according to the least significant differences (LSD) test ($p = 0.05$). Cli = Clinoptilolite-NH₄, Cli U = Clinoptilolite-urea, and U = urea.

del mineral. El nitrógeno disponible proviene fundamentalmente de la urea adherida en la superficie externa y en los bordes de dicho material. La urea que ingresó en los canales de la clinoptilolita no estaría disponible en el ciclo del cultivo, quedando ocluida en dichos canales (Park y Komarnemi, 1998).

En función de los resultados obtenidos es posible concluir que el uso de clinoptilolita-NH₄ aumentó la producción de materia seca de *L. multiflorum* en las condiciones de cultivo del ensayo, respecto de igual dosis aplicada de nitrógeno en forma de urea. Asimismo el uso de este tipo de fertilizante permitió alcanzar producciones de materia seca similares a las obtenidas con urea utilizando menores dosis de nitrógeno.

La utilización de clinoptilolita-NH₄ permitió aumentar la eficiencia de recuperación del fertilizante cuando se utilizaron dosis mayores a 120 kg·ha⁻¹ de nitrógeno. En consecuencia, existiría una fracción remanente menor de nitrógeno en el suelo, susceptible a ser lixiviada o volatilizada, lo cual implicaría menor impacto

ambiental de la práctica de la fertilización nitrogenada.

La clinoptilolita-urea produjo rendimientos de materia seca inferiores o similares a la utilización de urea a una misma dosis de nitrógeno aplicada. Sin embargo originó una disminución significativa de la eficiencia de recuperación del nitrógeno del fertilizante en las condiciones del ensayo.

Resumen

Las propiedades relacionadas con el intercambio catiónico y la selectividad iónica que poseen las clinoptilolitas ha motivado el estudio de su aplicación en el ámbito agropecuario. En trabajos previos se demostró una alta potencialidad de estos minerales como vehículo de fertilizantes nitrogenados, con la finalidad de disminuir problemas ambientales y aumentar la eficiencia de los fertilizantes. El objetivo de este trabajo fue evaluar la producción de materia seca y la recuperación de nitrógeno del fertilizante de un cultivo de *Lolium multiflorum* cv. *Grandeza*, fertilizado con clinoptilolita-

NH₄ (forma intercambiada), clinoptilolita-urea (forma ocluida) y urea granulada, mantenido en macetas en invernáculo. Se fertilizó en dosis equivalentes a 0, 60, 120 y 180 kg-ha⁻¹ de nitrógeno y se evaluó el rendimiento de materia seca y la recuperación de nitrógeno del fertilizante a través del análisis de los cuatro cortes de *L. multiflorum* cv. *Grandeza*. Según los resultados obtenidos, la utilización de la clinoptilolita-NH₄ produjo un aumento de rendimiento para todas las dosis de nitrógeno utilizadas. Asimismo, produjo un aumento en la eficiencia de recuperación del nitrógeno del fertilizante al emplear dosis de 120 y 180 kg-ha⁻¹ de nitrógeno. La utilización de clinoptilolita-urea presentó menores rendimientos, estadísticamente significativos respecto de los tratamientos fertilizados con urea solo en la dosis menor. Asimismo, la eficiencia de recuperación del nitrógeno fue menor a la de los restantes tratamientos.

Palabras clave: Desorción de cationes, eficiencia, oclusión de moléculas.

Literatura citada

- Allen, E.R., L. Hossner, D. Ming y D. Henninger. 1996. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society of America Journal* 60:1467-1472.
- Ando, H., C. Mihara, K. Kakuda y G. Wada. 1996. The fate of ammonium nitrogen applied to flooded rice as affected by zeolite addition. *Soil Science and Plant Nutrition* 42:531-538.
- Andriulo, A., C. Ferreira, C. Nasal, M. Rivero, F. Abrego, M. Bueno, F. Rimatori, M. De la Cruz, M. Venancio y R. Giacosa. 2000. Nitratos en el agua subterránea del partido de Pergamino. Efecto a largo plazo de la agricultura continua y a corto plazo de la producción intensiva de granos. *Actas del XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Mar del Plata, Argentina*, 11 al 14 de abril.
- Babaririck, K.A. y H. Pirela. 1984. Agronomic and horticultural uses of Zeolites: review.. Pages 93-103. In: W.G. Pond y F.A. Mumptom (eds). *Zeo-agriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquiculture*. Westview Press, Boulder, CO, USA. 264 pp.
- Bolado Rodríguez, S, A. Alonso y J. Alvarez-Benedí. 2003. Caracterización de procesos acoplados de adsorción, transformación y volatilización de N en suelos fertilizados con urea. Páginas 185-192. En: J. Alvarez-Benedí y P. Marinero (eds.). *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*, v. VI. Valladolid, España.
- Chelischev, N., N. Volodin y V. Kryukov. 1988. Ion Exchange Properties of Natural high Silica Zeolites. *Nauka* (ed.), Moscú. 174 pp.
- Costa, J. L. 1997. Riego y Medio Ambiente. Calidad de aguas para riego. Páginas 7-14. En: *Seminario de Riego. Regional Buenos Aires Sur* (ed.), Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, INTA. Mar del Plata, Argentina.
- Ferguson, G. y I. Pepper. 1987. Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite. *Soil Sciences Society of American Journal* 51:231-234.
- Griffith, S.M. y Streeter D.J. 1994. Nitrate and ammonium nutrition in ryegrass: changes in growth and chemical composition under hydroponic conditions. *Journal of Plant Nutrition* 17:71-81.
- Inglezakis, V., M. Loizidou y H. Grigoropoulou. 2004. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*. 275:570-576.
- Kithome, M., J. W. Paul, L. M. Lavkulich, y A. A. Bomke. 1998. Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite. *Soil Sciences Society of American Journal* 62:622-629.
- Kolyagin, Yu, S. y O. A. Karasev. 1999. Root nutrition and the quality of sugarbeet. *Sakharnaya Svekla* (Bulgaria) 6:11-12.
- Lewis, M. D., F.D. Moore y K.L. Goldberry. 1984. Ammonium-exchanged clinoptilolite and granulated clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers. Pages 123-137. In: W.G. Pond and F.A. Mumptom (eds). *Zeo Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquiculture*. Westview Press, Boulder, CO, USA. 264 pp.
- Loboda, B. 1999. Agroecological assessment of using substrates from zeolite-containing rocks in greenhouse grown sweet pepper. *Agrokhimiya* (Rusia) 2:67-72.
- MacKown, C. y T. Tucker. 1985. Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite. *Soil Science Society of America Journal* 49:235-238.
- Malavolta, E., G. Vitti y S. de Oliveira. 1989. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. *Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato*. Piracicaba, SP, Brasil. 325 pp.
- Mendenhall, W., R. Scheaffer y D. Wackerly 1986. *Estadística Matemática Con Aplicaciones*.

- Grupo Editorial Iberoamericana. California, EUA. 251 pp.
- Park, M. y S. Komarneni. 1998. Ammonium nitrate occlusion vs. nitrate ion exchange in natural zeolites. *Soil Science Society of America Journal* 62:1455-1459.
- Pirela, H.G., D.G. Westfall y K.A. Babarick. 1984. Use of clinoptilolite in combination with nitrogen fertilization to increase plant growth. Pages 65-76. In: W.G. Pond and F.A. Mumptom (eds.). *Zeo Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Westview Press, Boulder, CO. USA. 264 pp
- Postnikov, A.V., G. A. Romanov, B. Loboda y A.V. Zekunov. 1996. A good substrate for green crops. *Kartofel' i Ovoshchi* 5:21-22.
- Soca M., Castellanos J. y Febles J. 2004. Efecto de la zeolita en la eficiencia de los fertilizantes químicos, fertilizantes y enmiendas de origen mineral. *Panorama Minero* (Buenos Aires, Argentina) 14:261-268.
- Watson, C. J. 1986. Preferential uptake of ammonium nitrogen from soil by ryegrass under simulated spring conditions. *Journal of Agricultural Science* 107:171-177.