

FABRICACION DE UN NUEVO TIPO DE FERTILIZANTE NITROFOSFATADO ECONOMICO (*)

DR. ARCEO ANGIOLANI **

Introducción

El problema del empleo de los fertilizantes en agricultura es —como se sabe— una cuestión puramente económica porque si los fertilizantes tienen precio elevado, difícilmente hay conveniencia en emplearlos, con evidente notable daño para la economía agrícola. De aquí la necesidad de producirlos al precio más reducido posible, pero sin que esto se consiga a costa de la eficacia que deben tener.

Los fertilizantes de importancia fundamental para el cultivo en los terrenos agrarios son los nitrogenados y los fosfatados. Mientras estos últimos son de lenta acción, y se deben aplicar antes de la siembra, los otros, *si contienen nitrógeno nítrico*, se deben aplicar prevalentemente cuando las plantas han empezado ya a desarrollarse, porque son de acción rápida.

El fertilizante nitrofosfatado que después de años de investigaciones experimentales químicas he alcanzado a obtener, tiene bases racionales de fabricación y de acción, y no está constituido por una simple mezcla empírica de productos. Los criterios que me han guiado en estas investigaciones son los siguientes: Ante todo he tomado en consideración el hecho claramente demostrado, que hay actualmente una gran tendencia, por lo que se refiere a los fertilizantes fosfatados, a limitar el empleo del superfosfato, sea por su costo elevado —debido a la gran proporción de ácido sulfúrico necesario para producirlo— sea por su notable acidez. En efecto, en los países de Europa, industrialmente importantes, la producción de superfosfato en la elaboración total de fertilizantes fosfatados, representa: el 13% en Bélgica; el 15% en Alemania, el 28% en Francia; el 49% en Inglaterra; el 85% en Italia.

Obsérvese que la notable proporción de superfosfato que se produce en Italia depende del hecho que los terrenos agrarios son en Italia prevalentemente ricos en cal (calcáreos), y que el precio del ácido sulfúrico se ha mantenido relativamente reducido.

En segundo lugar he considerado que habría sido importante para la economía de Chile ver de poder emplear en la preparación el salitre, siempre en la proporción límite necesaria para el desarrollo del proceso químico de la fabricación que había ideado.

(*) Trabajo presentado al Primer Congreso Chileno de Ingeniería Química tenido en Concepción desde el 13 hasta el 16 de agosto del corriente año 1959.

(**) Profesor de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile.

Indudablemente el producto industrial obtenible con las fosforitas que desde el punto de vista agronómico podría ventajosamente substituir al superfosfato, es el *Fosfato Precipitado*, cuyo constituyente fosfatado es el fosfato bicálcico CaHPO_4 , químicamente casi neutro, que posee una acción fertilizante hasta superior a la del superfosfato. Pero presenta el grave inconveniente de que su costo de fabricación es mayor que el del superfosfato, y puede ser fabricado con la conveniencia necesaria para poder hacer competencia a los otros fertilizantes fosfatados, solamente en los pocos países en donde hay posibilidad de fabricarlo empleando ácidos subproductos de industrias, lo que no es ni el caso de Chile.

Teoría de base del procedimiento

Las materias primas empleadas para la fabricación del fertilizante nitrofosfatado que se obtienen con mi procedimiento son: las fosforitas; el ácido sulfúrico y el salitre. Se prepara ante todo una solución saturada de salitre en el agua, y se le agrega después el ácido sulfúrico concentrado en la proporción necesaria para que se produzca la reacción:



La solución reactiva así obtenida sirve después para el tratamiento de las fosforitas molidas.

La cantidad de esta solución a emplearse debe ser suficiente:

1º para desagregar químicamente los complejos apatíticos de las fosforitas; 2º para transformar el carbonato del calcio libre y el combinado en ellas presentes, siendo su presencia de obstáculo para el aprovechamiento de su anhídrido fosfórico por parte de las plantas; 3º para transformar el fosfato tricálcico de los complejos apatíticos que las fosforitas contienen, en fosfato bicálcico, y no los fosfatos solubles en las soluciones cítricas diluidas, poseyendo ya estos últimos, una elevada acción fertilizante.

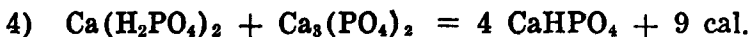
La desagregación química de la hidroxiapatita [$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$] y de la carbonatoapatita [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$] se obtiene por efecto de las reacciones que se producen de inmediato entre el ácido nítrico y el bisulfato de sodio, sobre el hidrato de calcio de la hidroxiapatita, y el carbonato de calcio de la carbonatoapatita. Se produce al mismo tiempo también la transformación del carbonato de calcio libre.

Después se produce la transformación del fosfato tricálcico de los dos complejos apatíticos indicados, juntamente a la del fosfato tricálcico de la fluorapatita [$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$].

Para con el ácido nítrico las reacciones que se obtienen son las siguientes:

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 30 \text{ cal.}$
- 2) $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 6 \text{ cal.}$
- 3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 21 \text{ cal.}$

A medida que se obtiene la transformación del fosfato tricálcico según la reacción 3), se produce también la reacción entre el fosfato monocálcico formátose y el fosfato tricálcico que todavía no se ha transformado, que es la siguiente:

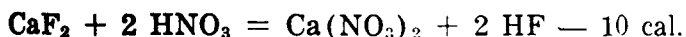


De las reacciones 3) y 4) resulta que 1 mol de fosfato tricálcico reacciona en realidad con sólo 2 mol de ácido nítrico y no con 4 como aparece de la 3), aunque la 4) no se obtiene completa.

Reacciones análogas a las 1), 2) y 3) se producen también con el bisulfato de sodio, o sea con el ácido sulfúrico que en esta sal se puede considerar se encuentre en combinación con el sulfato de sodio, siendo:



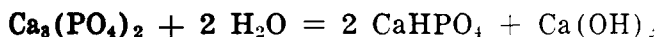
El fluoruro de calcio de la fluoroapatita, y el que se encuentre libre, no queda sensiblemente atacado por los ácidos a la temperatura ordinaria, por ser las reacciones notablemente endotérmicas. Por ejemplo:



El proceso químico indicado, que tiene por característica fundamental de permitir la transformación del fosfato tricálcico en bicálcico según la reacción 4) puede producirse solamente debido a la presencia del ácido nítrico en la solución reactiva, o sea, no sería posible obtenerse con el empleo del solo ácido sulfúrico.

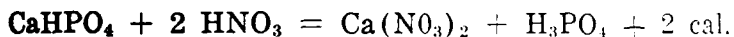
En las fosforitas se encuentra siempre una notable proporción de anhídrido fosfórico soluble en las soluciones diluidas de ácido cítrico, que debe considerarse proveniente del fosfato bicálcico preformado que deben contener. En efecto, no puede ser del fosfato monocálcico, porque éste es soluble en el agua, y las fosforitas no tienen ni la mínima proporción de anhídrido fosfórico soluble en el agua. Ni puede ser del fosfato tricálcico, porque el anhídrido fosfórico de este es insoluble en el agua, y muy poco soluble en las soluciones diluidas de ácido cítrico.

El fosfato bicálcico debe encontrarse presente en las fosforitas por haberse producido en ellas, por la hidrólisis del fosfato tricálcico —inestable en contacto con el agua— representada por la reacción:



durante el largo período geológico de su formación. El hidrato de calcio que así se producía formaba después, con el fosfato tricálcico todavía no hidrolizado, la hidroxiapatita [$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$] y en parte quedaba como tal.

Si los ácidos contenidos en la solución reactiva están presentes en la cantidad solamente necesaria para el desarrollo del proceso químico indicado, ellos no reaccionan o lo hacen sólo reducidamente con ese fosfato bicálcico preformato, debido a que las reacciones que deben producirse son poco exotérmicas. Por ejemplo:



Realización de la fabricación de fertilizantes

El cálculo de la cantidad de solución reactiva que debe emplearse para realizar la fabricación del fertilizante se hace sobre la base de la relación que debe existir entre el número de gr/mol. de: hidrato de calcio; carbonato de calcio y fosfato tricálcico presentes en una determinada cantidad de fosforitas, y el número de gr/mol. de los ácidos nítrico y sulfúrico necesario para el producirse de las reacciones del proceso químico que debe desarrollarse.

Según este proceso, cada uno de los compuestos $\text{Ca}(\text{OH})_2$; CaCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de las fosforitas se combina con los dos ácidos en la proporción de:

- 1 mol con 2 de HNO_3
- 1 mol con 1 de H_2SO_4

Resulta entonces que el volumen de solución reactiva a emplearse para obtener esas reacciones debe contener un número de gr/mol de HNO_3 dividido por 2; y de H_2SO_4 dividido por 1, igual en conjunto a número total de gr/mol de los tres indicados compuestos de las fosforitas.

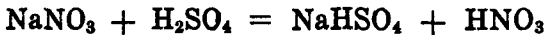
Si se considera la cantidad de 100 = Kg. de fosforita como base para el cálculo, se tiene, lo siguiente:

La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en ellas presente no pudiéndose determinar directamente con el análisis químico, es necesario deducirla de la diferencia entre el contenido en CaO total, y la suma de los contenidos en CaO de los compuestos CaHPO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaF_2 ; CaCO_3 y CaSO_4 . El valor que se obtiene se expresa en gr/mol. Sea a el número de éstas.

La cantidad de CaCO_3 , se calcula sobre la base de la determinación de la cantidad de anhídrido carbónico con el análisis químico. El valor que se obtiene se expresa en gr/mol. Sea b el número de éstas.

La cantidad de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, se obtiene restando del valor del contenido en anhídrido fosfórico total, el valor del contenido en anhídrido fosfórico soluble en la solución de ácido cítrico al 1%, debido a que este último corresponde al contenido en fosfato bicálcico. El valor de esta diferencia expresa el número de gr/mol de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sea c este número. El número total de mol de los indicados compuestos presentes en 100 Kg. de fosforitas es $a + b + c = N$.

El cálculo de la cantidad de solución reactiva necesaria para reaccionar con la N mol de los tres compuestos arriba indicados se hace considerando que según el proceso químico de base de la fabricación según la reacción del ácido sulfúrico sobre el salitre:



esa cantidad debe contener un igual número N de mol. de ácido sulfúrico y nítrico.

La fabricación del fertilizante es de realización muy sencilla porque basta hacer caer la solución reactiva en forma de lluvia sobre la fosforita finamente pulverizada (que pase por el 95% a través de un tamiz de 900 mallas por cm^2) como para la fabricación del superfosfato, y recibir la mezcla. Se obtiene así el producto en gránulos, que no forma bloque endurecido que se debe raspar mecánicamente para reducirlo a polvo como ocurre en la fabricación del superfosfato.

Resulta siempre que la cantidad de ácido sulfúrico a emplearse para el tratamiento de una determinada cantidad de una fosforita es menor de la mitad de la cantidad que habría sido necesaria para preparar el superfosfato. El producto es menos ácido del superfosfato, y contiene bajo forma de nitrato de calcio la mayor parte del nitrógeno nítrico contenido en el salitre empleado.

La pérdida es debida principalmente a la presencia de las sustancias orgánicas en las fosforitas, y a la acción del calor sobre el ácido nítrico.

Después de algunas semanas de la preparación el fertilizante es listo para ser aplicado en el terreno agrario.

El fertilizante nitrofosfatado que se obtiene

Las numerosas preparaciones de este fertilizante nitrofosfatado obtenido según mi procedimiento, que he efectuado también en escala semi industrial me ha permitido controlar abundantemente las características de la fabricación y del comportamiento del producto.

Su preparación es, como se ha indicado, muy sencilla y no tropieza en ninguna dificultad; y se simplifica aún más si se prepara la solución reactiva empleando el ácido sulfúrico muy concentrado como el que se obtiene con el método por contacto, porque se aprovecha el calor que

produce agregando este ácido a la cantidad de agua necesaria para la solución de salitre, y así se evita calentar el agua aparte.

Buenos resultados en esta fabricación se obtienen con todas las fosforitas claramente tales, como las del Africa del Norte y las de Jordania, y el fertilizante resulta notablemente económico y agronómicamente eficaz.

En efecto, la conveniencia económica resulta evidente si se considera su sencillez de preparación; el menor costo de las plantas para su fabricación en comparación con el de las plantas de superfosfato; la más reducida proporción de ácido sulfúrico necesaria para producirlo; y debido a que no forma un bloque endurecido que después es necesario raspar para reducirlo a polvo. Otras ventajas son: de contener en íntima mezcla —porque es obtenida por vía química— una sensible proporción de nitrato de calcio, que ni el superfosfato ni ningún otro fertilizante fosfatado contiene; y de tener menor acidez en comparación con la del superfosfato.

Su acción agronómica resulta igualmente evidente, como se deduce si se considera que su anhídrido fosfórico es soluble por el 90% y más en la solución de ácido cítrico al 1%. Además una parte notable es soluble también en el agua.

Entre paréntesis hago observar que la solución de ácido cítrico al 1% es prácticamente equivalente a la solución neutra de citrato de amonio que se emplea oficialmente en Chile para el ensayo previo de la previsible acción agronómica de los fertilizantes fosfatados, como yo mismo con numerosos ensayos de laboratorio efectuados sobre distintos fertilizantes fosfatados he podido comprobar.

Las pruebas de cultivo en terrenos agrarios de varia naturaleza han confirmado las previsiones sobre la eficaz acción agronómica del fertilizante.

He aquí algunos de los datos obtenidos preparando el fertilizante nitrofosfatado con el procedimiento indicado.

Empleando la fosforita de Jordania de la composición siguiente:

P ₂ O ₅ total	28,42%
CaCO ₃	13,69%
CaO total	50,39%
P ₂ O ₅ soluble en ácido cítrico al 1%	17,87%
Flúor	3,69%

el fertilizante seco resultó de la siguiente composición:

P ₂ O ₅ total	18,01%
P ₂ O ₅ soluble en ácido cítrico al 1%	16,36%
P ₂ O ₅ soluble en el agua	6,66%
Nitrógeno nítrico	2,97%
Acidez pH = 4,2	

Como se ve, la proporción relativa de anhídrido fosfórico soluble en la solución de ácido cítrico al uno por ciento fué de 91%.

Con otra fosforita de la misma proveniencia (Jordania) que tenía la composición:

P ₂ O ₅ total	31,92%
CaCO ₃	10,11%
CaO total	50,63%
P ₂ O ₅ soluble en ácido cítrico al 1%	20,91%
Flúor	5,36%

se obtuvo el fertilizante con la composición inicial:

Humedad	15,94%
P ₂ O ₅ total	20,53%
P ₂ O ₅ soluble en ácido cítrico al 1%	20,00%
P ₂ O ₅ soluble en agua	10,99%
Nitrógeno nítrico	2,18%
Acidez pH = 4,05.	

En este producto la proporción relativa de anhídrido fosfórico soluble en la solución de ácido cítrico al 1% fué de 97,5%.

Obsérvese que es necesario después de la preparación, revolver todos los días el producto para favorecer su desecación. En efecto, después de un mes la humedad se reduce siempre a menos de la mitad de la humedad inicial, y así aumenta notablemente su contenido en anhídrido fosfórico total. Las proporciones relativas del anhídrido fosfórico soluble en la solución de ácido cítrico al uno por ciento, y la del anhídrido fosfórico soluble en el agua se mantienen del valor casi invariado.

Dr. Prof. *Argeo Angiolani*

Santiago, julio de 1959.
