

# Sobre las características de preparación y de acción de los Fosfatos Fertilizantes, y en particular de un nuevo tipo de Fertilizante Nitrofosfatado

APLICACIÓN PRÁCTICA DE LOS CONCEPTOS QUÍMICOS A LA SOLUCIÓN DE LOS PROBLEMAS AGRONÓMICO-INDUSTRIALES DE LA FERTILIZACIÓN

POR EL DR. PROF. ARGEO ANGIOLANI

Conferencia y publicación de resultados de investigaciones químico-industriales y químico-agrarias sobre problemas del mayor interés y de actualidad para el fomento de la industria y de la agricultura, dictada en la Universidad el 19 de mayo de 1952.

## EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA DE LOS FOSFATOS FERTILIZANTES

Hace poco más de un siglo (1840) que sobre la base de las investigaciones químicas de Justo von Liebig se empezó a utilizar los huesos molidos como abonos en los cultivos, y se vió claramente que las plantas aprovechaban con cierta dificultad para su nutrición el anhídrido fosfórico de ese material. En consideración que los huesos contienen su anhídrido fosfórico bajo la forma de fosfato tricálcico, que es una sal insoluble en el agua, se quiso ver en esta insolubilidad la causa del difícil aprovechamiento del anhídrido fosfórico de los huesos por parte de las plantas; y el mismo Liebig y varios otros químicos sugirieron tratar previamente los huesos con ácidos, antes de emplearlos como abono. Con ese tratamiento el anhídrido fosfórico de los huesos resultó efectivamente mucho más aprovechable, y de esta constatación nació la industria del *superfosfato de cal*, nombre éste con el que se bautizó el producto que resultaba de la acción de los ácidos sobre los huesos. Fué Lowes en el año 1843, quien inició esa industria, en Inglaterra.

Decenios después, se descubrieron los grandes yacimientos de fosfatos minerales naturales en la América del Norte y en el África del Norte, y fueron estos fosfatos los que sustituyeron casi totalmente los huesos como materia prima en la fabricación del superfosfato.

El proceso químico que se produce tratando los fosfatos minerales con los ácidos, provoca la formación del *fosfato monocálcico* (por transformación del fosfato tricálcico). Siendo el ácido sulfúrico el que se emplea, esta transformación es debida a la reacción:



El fosfato monocálcico formado y que queda íntimamente mezclado con el sulfato de calcio, es una sal ácida y tiene la propiedad de ser soluble en el agua.

El ácido sulfúrico reacciona también con la mayor parte de todas las impurezas que siempre se encuentran en los fosfatos minerales naturales; y el conjunto de todos esos compuestos que se producen, incluso el fosfato monocálcico y el sulfato de calcio, constituye el *superfosfato*.

Desde el punto de vista tecnológico es importante observar que la mezcla del fosfato mineral natural molido, con la cantidad de ácido sulfúrico empleada, después de terminadas las reacciones forman un block compacto de material endurecido, el cual por raspaje con aparatos mecánicos apropiados debe ser reducido a polvo para que el superfosfato obtenido pueda ser desparramado en los terrenos de cultivo.

Las proporciones de fosfato mineral natural y de ácido sulfúrico necesarias para obtener el superfosfato depende de la ley en anhídrido fosfórico del fosfato, que varía entre 26 y 32%, y de la concentración del ácido. Para el tratamiento de 100 Kg. de fosfato mineral de ley 26-28% (correspondiente en término medio al 60% de fosfato tricálcico), por ejemplo, se necesitan en término medio 90 Kg. de ácido sulfúrico 53° Baumé (al 66,6%); y se obtiene el superfosfato tipo corriente, que contiene el 14-16% de  $P_2O_5$ .

Con fosfatos minerales naturales de más alta ley se obtiene el superfosfato de más elevado título en  $P_2O_5$ , hasta el 18-20%. Actualmente el de mayor producción mundial contiene 16-18% de anhídrido fosfórico, 38-40% de sulfato de calcio, 10-12% de humedad y el resto está constituido por las numerosas impurezas más o menos transformadas provenientes de las materias empleadas.

Los fosfatos minerales naturales que más se emplean en la fabricación del superfosfato son las *fosforitas*, porque sus yacimientos son los más abundantemente difundidos en el mundo; y son las que más conviene emplear porque contienen menor proporción de impurezas que dificultan la preparación del producto. Son de estructura amorfa, relativamente blandas y por lo tanto más fácilmente atacables por los reactivos químicos. Al contrario las *apatitas*, cuyos yacimientos son más escasos, contienen generalmente mayores proporciones de impurezas que dificultan la preparación del superfosfato, son de estructura cristalina y más duras que las fosforitas. Los yacimientos de fosforitas, sea del Africa del Norte, sea de la América del Norte, tienen una potencialidad de miles de millones de toneladas.

Además del superfosfato de tipo corriente obtenido con el ácido sulfúrico, existe también el superfosfato de tipo doble, que se obtiene extrayendo el ácido fosfórico de los fosfatos minerales naturales, y empleándolo después como reactivo para el tratamiento de los fosfatos minerales naturales.

La reacción que se produce es la siguiente:

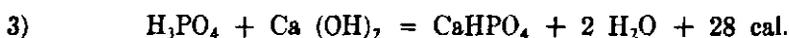


Contiene el 40-42% de anhídrido fosfórico, pero el precio de fabricación resulta mucho más elevado que el del otro, debido al costo elevado del ácido fosfórico, que es 10-12 veces mayor que el del ácido sulfúrico. Por esto su fabricación conviene sólo en casos especiales.

El superfosfato fué por más de medio siglo casi el único fertilizante fosfatado que se fabricó industrialmente en gran escala en todo el mundo. Pero el gran desarrollo de su industria se debió también a circunstancias económicas favorables, como la de poderse comprar el ácido sulfúrico a un precio muy barato debido a la grave crisis de sobreproducción de la industria de este ácido (en el período de los años 1870-1885) ocurrida cuando el procedimiento Solvay de fabricación del carbonato de sodio, desplazó y sustituyó el procedimiento Le Blanc, para el cual es necesario el empleo del ácido sulfúrico, mientras que para el procedimiento Solvay no se necesita. El precio del ácido sulfúrico volvió, después, a mantenerse bajo por efecto de la recuperación del anhídrido sulfuroso, subproducto de la metalurgia del cinc, y de su producción con las piritas. Esta situación favorable continuó hasta la época de la primera guerra mundial.

Es necesario recordar todo esto para no caer en el error de creer que el gran desarrollo de la industria del superfosfato haya sido únicamente mérito de las cualidades del producto como fertilizante, porque ya en los últimos años del siglo pasado se había empezado a observar que el empleo del superfosfato como abono no está libre de inconvenientes agronómicos.

Y puede ser que haya sido esta la causa que en 1885 tuvo comienzo la fabricación del así llamado *fosfato precipitado*, que es el producto que se obtiene por acción del ácido fosfórico sobre la lechada de cal, como indica la ecuación:



Contiene alrededor del 40% de anhídrido fosfórico, prevalentemente como *fosfato bicálcico*, con una cierta proporción de fosfato tricálcico.

El fosfato bicálcico  $\text{CaHPO}_4$  es una sal casi neutra, *insoluble en el agua* y por esto se consideró en un principio como un fertilizante de calidad inferior en comparación al superfosfato, cuyo fosfato monocálcico que contiene como principio activo, es soluble en el agua. Al contrario, los resultados que se obtuvieron empleando el fosfato precipitado como abono en los cultivos, comprobaron prácticamente que su acción fertilizante no sólo no era inferior a la del superfosfato, sino que resultaba aún superior.

Entonces, pudo concluirse que *la solubilidad de los fosfatos en el agua no es una condición indispensable para que tengan buena acción fertilizante*; y esta deducción hizo surgir la idea de utilizar como abono las Escorias Thomas, que son residuos de la fabricación del acero con el convertidor básico, que contienen notables proporciones de un fosfato de calcio no soluble en el agua, y que hasta entonces no habían podido encontrar un cualquier empleo.

Se realizaron investigaciones y pruebas durante algunos años para averiguar cuál era el grado de acción fertilizante que tenían esas escorias y se comprobó que éste era elevado y que podía ser comparable con el del superfosfato. Los resultados de estos estudios los dieron a conocer una publicación del químico Dr. Pablo Wagner aparecida en el año 1889.

*El característico fosfato de calcio contenido en las Escorias Thomas es el fosfato tetracálcico:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .  $\text{CaO}$  insoluble en el agua.*

El empleo de las Escorias Thomas como fertilizante fosfatado se difundió

siempre más y las fábricas buscaron la manera de aumentar continuamente la producción de este subproducto, cuya venta permitía disminuir el costo del acero Thomas. Para dar una idea del gran consumo de este fertilizante fosfatado diré que la producción de Escorias Thomas en el mundo, el año antes de la segunda guerra mundial, alcanzó casi a las 5½ millones de toneladas métricas.

Las Escorias Thomas tienen un contenido del 16% hasta 20% de anhídrido fosfórico, y entre sus constituyentes se encuentra siempre una sensible proporción de manganeso, variable entre el 2% y el 6% y se pudo comprobar que actúa muy favorablemente sobre el bioquimismo vegetativo de las plantas, como afirmaron por primera vez Guffroy, Milon y Crepau en una comunicación publicada en el «Boletín de la Société Nacional d'Agriculture de France» en 1905.

Con la comprobación más que evidente de la eficaz acción fertilizante del fosfato precipitado y de las Escorias Thomas, se acabó con el concepto que la acción fertilizante del superfosfato sea debida simplemente al ser su constituyente fosfatado soluble en el agua, y este conocimiento impulsó a los químicos a investigar para encontrar nuevas soluciones al problema de cómo transformar los fosfatos minerales naturales en eficaces fertilizantes fosfatados que pudiesen substituir con ventajas al superfosfato, y más económicamente. Este problema tomó especial importancia en su aspecto económico después de la primera guerra mundial, debido al gran aumento de todos los costos de la producción industrial.

Fué así que nacieron varios nuevos procedimientos de fabricación de fertilizantes fosfatados, entre los cuales pudo afirmarse el de la fabricación de los *termofosfatos*, que consiste en tratar los fosfatos minerales naturales a elevada temperatura, en presencia de sales alcalinas disociables, con lo que se obtiene la formación de *fosfatos cálcico-alcalinos*.

En presencia de sales sódicas, por ejemplo, se produce la reacción:



que da lugar al fosfato cálcico-sódico, que aún siendo insoluble en el agua es de eficaz acción fertilizante. Tienen carácter químico alcalino. La experiencia comprobó que los termofosfatos constituyen abonos fosfatados de acción fertilizante superior a la de las Escorias Thomas. Pero su fabricación pudo desarrollarse solamente en los países en que los combustibles y las sales alcalinas tienen un precio relativamente barato, como en Alemania, Francia y Chile; en caso contrario la fabricación no resulta económica.

Todos los compuestos fosfatados componentes de los fosfatos fertilizantes hasta aquí considerados, aparte el fosfato monocálcico del superfosfato, no son solubles en el agua, pero sí son solubles en las soluciones acuosas diluidas de ácido cítrico o de citrato de amonio, y habiéndose encontrado que existe cierto paralelismo entre la solubilidad del anhídrido fosfórico de los fosfatos fertilizantes y sus acciones en los cultivos de las plantas, se adoptó el criterio de considerar de eficaz acción fertilizante sólo a los fosfatos que si no son solubles en el agua, son solubles en las soluciones cítricas.

Este criterio tiene por base el concepto que los agentes naturales de la solubilización de las sustancias minerales de los terrenos agrarios tienen una acción

química que puede compararse con la de las soluciones cítricas diluidas; pero es un criterio empírico, porque en los líquidos que circulan en los terrenos agrarios y en el jugo de las raíces de las plantas no existen ni el ácido cítrico ni el citrato de amonio. Entonces su importancia debe considerarse relativa, como ciertos hechos se han encargado ya desde algunos años de comprobar. De acuerdo con el concepto de solubilidad del  $P_2O_5$ , en los citratos, se logró explicar la ausencia de poder fertilizante en los fosfatos naturales. Pero con los nuevos métodos de análisis por medio de los rayos X se ha descubierto, y podido demostrar, que en los fosfatos minerales naturales el fosfato tricálcico no se encuentra libre, sino bajo la forma de combinaciones con el hidrato de calcio, con el carbonato de calcio y con el fluoruro (o cloruro) de calcio, constituyendo moléculas complejas que se han llamado complejos apatíticos. Estos son insolubles en las soluciones cítricas, no el fosfato tricálcico que preparado en determinadas condiciones es parcialmente soluble en dichas soluciones. Este descubrimiento y esta comprobación hicieron ver que la causa de la limitada acción fertilizante de los fosfatos minerales naturales, es que no tienen el fosfato tricálcico al estado libre; y en efecto, preparando termofosfatos simplemente calentando a temperatura muy elevada ( $1400^\circ$ ) fosfatos minerales naturales con sílice (arena) que a tal temperatura reacciona con los complejos apatíticos dejando libre el fosfato tricálcico, se obtienen productos que empleados como abonos en los cultivos dan resultados no inferiores a los que consiguen con el superfosfato. Tienen carácter químico neutro.

Si por ejemplo el complejo apatítico contenido en el fosfato mineral natural es la hidroxiapatita  $3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$  la reacción que se produce con sílice es:



La elevada acción fertilizante de estos productos es entonces debida al fosfato tricálcico libre que contienen, aun siendo poco solubles en las soluciones cítricas.

#### ACCIÓN DEL TERRENO AGRARIO SOBRE LOS FOSFATOS FERTILIZANTES

Para poder comprender el complejo mecanismo al que es debida la acción fertilizante de los fosfatos, es ante todo necesario considerar cuáles son las transformaciones que los fosfatos sufren cuando están en contacto con los componentes del terreno agrario.

Como se sabe, estos componentes son fundamentalmente cuatro: la arcilla, que es silicato de alumina hidrato, con impurezas, entre las cuales tenemos compuestos de hierro; la caliza, que es carbonato de calcio impuro; la arena, que es sílice impura; el humus, que es una mezcla de varias sustancias orgánicas ácidas, al estado coloidal. También una cierta proporción de los constituyentes de la arcilla se encuentra al estado coloidal.

De todos estos componentes, los más importantes por su acción sobre los compuestos contenidos en los fertilizantes, son los coloides del humus y de la arcilla, porque a ellos es debida la importante función de retener por adsorción dichos compuestos, que después las plantas poco a poco utilizan por su nutrición. Se

debe añadir que los complejos de adsorción que se forman con el humus son *mucho más fácilmente utilizables* para la nutrición de las plantas que los que se forman con los coloides de la arcilla: de aquí la gran importancia de la presencia del humus en cantidad suficiente en los terrenos agrarios para poder obtener los mejores efectos en los cultivos con el empleo de los fertilizantes. Además, que estos complejos de adsorción del humus se forman fácilmente, no sólo con los fosfatos solubles, sino también con los fosfatos insolubles (1). Obsérvese que pueden formarse sólo si la acidez del ambiente es pequeña, no superior a la expresada por  $\text{pH} = 5,5$  (2).

El aprovechamiento de los elementos nutritivos presentes en los complejos de adsorción por parte de las plantas, depende mucho de la proporción de tales elementos en ellos existentes, habiéndose comprobado que si esta proporción es pequeña, el aprovechamiento no se verifica, y los elementos nutritivos resultan perdidos. Al contrario, si los complejos de adsorción son ricos de elementos nutritivos, estos son aprovechados por las plantas (3).

Se considera que los terrenos agrarios tienen suficiente proporción de humus cuando ésta no es inferior al 15 por mil. La proporción de arcilla coloidal es siempre mucho más elevada, pudiendo alcanzar el 250 por mil; pero en término medio es de 150 por mil.

La facilidad con que las plantas aprovechan los complejos de adsorción del humus con los fosfatos (llamados fosfo-humatos) es debida a la gran inestabilidad de estos complejos físico-químicos, cuyo contenido en carbono se modifica continuamente por efecto de una lenta combustión con el oxígeno del aire.

Estos conocimientos sobre la acción particular del humus con los fosfatos tiene gran importancia práctica como guía para el empleo más provechoso de los abonos fosfatados; y en efecto los rendimientos más elevados en cosechas de los cultivos se han podido obtener empleando los fosfatos fertilizantes en mezcla con materiales de elevado contenido en humus, como es el guano maduro de establo. Por fin, se ha comprobado que cuando los fertilizantes minerales actúan con el concurso del humus, se conserva mejor la fertilidad natural de los terrenos agrarios.

Examinando en particular las transformaciones de los constituyentes fosfatados de los distintos fertilizantes por efecto del contacto con el terreno agrario, se puede en resumen decir lo siguiente:

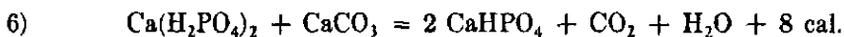
Por lo que se refiere al fosfato monocálcico, que es el constituyente activo del superfosfato, es necesario poner de relieve que *es una sal muy ácida*, y que ésta ya notable acidez se encuentra asociada con la de los ácidos sulfúricos y fosfórico libres que en sensible proporción (2-3%) resultan siempre presentes en ese fertilizante. Por esto resulta que la acidez del superfosfato tiene el elevado valor de  $\text{pH} = 1-2$ , lo que significa que su acción corresponde, más o menos, a la de una solución decinormal de un ácido fuerte inorgánico, o sea, por ejemplo, a la de una solución al 5-6% de ácido sulfúrico. Se comprende de inmediato que una acidez tan elevada pueda tener efectos dañinos sea sobre los terrenos agrarios, sea para las plantas, sea para la misma acción fertilizante del anhídrido fosfórico.

Para los primeros porque los empobrece de bases, o sea, de cal; para las segundas porque el ambiente favorable para su desarrollo fisiológico normal debe tener una acidez no superior a la expresada por un  $\text{pH} = 5,5$  y para la tercera

porque el aprovechamiento del anhídrido fosfórico *depende mucho de la actividad biológica* de los microorganismos de los terrenos agrarios, que es *máxima* cuando éstos no son ácidos y si contienen al mismo tiempo suficiente cantidad de cal.

No es necesario agregar que los efectos dañinos son especialmente sensibles en los terrenos pobres de cal y de clima poco húmedo, porque en estos casos las soluciones ácidas que se forman, quedan más concentradas.

Cuando el fosfato monocálcico del superfosfato está en contacto con el terreno agrario, primeramente reacciona con el carbonato de calcio presente, según la reacción:



formándose fosfato bicálcico, que como se ha visto, es insoluble en el agua. Además por reacción con el silicato de alúmina y con los compuestos de fierro forma combinaciones que son igualmente insolubles en el agua. Pero estos compuestos son todos aprovechables para la nutrición de las plantas, menos algunas sales complejas fierro-fosfóricas que pueden producirse.

La insolubilización del fosfato monocálcico del superfosfato es relativamente rápida, y se produce en un tiempo que varía entre pocos días y algunas semanas, en relación con la composición del terreno. Por consiguiente, para algunos cultivos en los cuales el superfosfato se agrega en el terreno con los trabajos preparatorios a la siembra (como se hace, por ejemplo, con el trigo), va a resultar que cuando la planta empieza a vegetar, ya todo o casi todo el fosfato monocálcico soluble se ha insolubilizado. Se puede entonces decir que la acción del superfosfato, es prevalentemente debida a los compuestos insolubles que se forman por transformación del fosfato monocálcico, y concluir que *la acción favorable del superfosfato, no es debida al hecho que contiene su anhídrido fosfórico en la forma soluble en el agua*, depende, como afirma Stoklasa, «de la facilitación que la vía humana ofrece para realizar una repartición rápida y homogénea del anhídrido fosfórico en el terreno» (4).

Indudablemente esta es una ventaja; pero de orden accesorio y no sustancial, porque sustancialmente el aprovechamiento del anhídrido fosfórico del superfosfato por partes de las plantas, es debido a la propiedad que tienen los compuestos fosfatados insolubles que se producen por la insolubilización del fosfato monocálcico, de ser aprovechables. Esto explica por qué el fosfato precipitado tiene una acción fertilizante no inferior a la del superfosfato: no podría ser diferente, debido a que en los dos casos actúa esencialmente un mismo principio activo, que es el fosfato bicálcico.

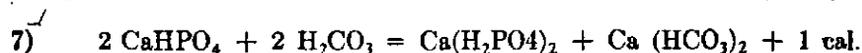
El terreno agrario no tiene sensible influencia inmediata sobre los constituyentes fosfatados de todos los otros fosfatos fertilizantes que son insolubles en el agua. El aprovechamiento de éstos se produce en línea general de la misma manera como para el fosfato bicálcico, o sea, por acción de los líquidos ácidos que circulan en el terreno, y del jugo ácido de las raíces de las plantas. Tales ácidos son: el ácido carbónico, los ácidos que provienen de la actividad de los bacterios del suelo; los ácidos que forman el humus; los ácidos orgánicos que se encuentran en el jugo de las raíces de las plantas. Son ellos los principales agentes naturales de

la solubilización de las sustancias insolubles del terreno: los otros agentes que podríamos citar son los varios enzimas producidos por la actividad microbiológica de los microorganismos presentes en los terrenos.

A medida que se desarrolla el proceso de solubilización, las plantas, por medio de las raíces, aprovechan el producto soluble que se forma, que utilizan por su nutrición mineral. Como es sabido, para que las plantas puedan alimentarse, no es necesario que las soluciones de los elementos nutritivos en contacto con las raíces de las mismas tengan elevadas concentraciones: al contrario, deben ser concentraciones del orden de pocos centigramos hasta 2-3 gramos de sustancias por litro y nada más, porque de otra manera pueden tener acción tóxica dañina.

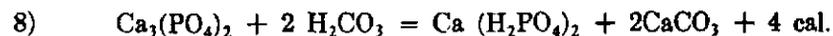
La solubilización de los constituyentes fosfatados de los fosfatos fertilizantes se produce como hemos indicado más arriba; sólo es un poco diferente al tratarse de un compuesto fosfatado o de otro, como se puede observar tomando en consideración la acción de un determinado ácido, como, por ej. el ácido carbónico y examinando las reacciones que se producen.

*La solubilización del fosfato bicálcico con este ácido se produce por medio de la siguiente reacción:*



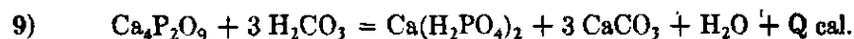
Las dos sales que se forman, el fosfato monocálcico y el bicarbonato de calcio son ambas solubles al agua.

*La solubilización del fosfato tricálcico se produce por efecto de la reacción:*



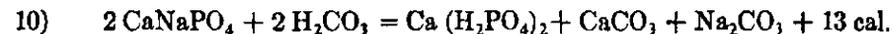
que forma el fosfato monocálcico soluble en el agua y el carbonato de calcio insoluble.

*La solubilización del fosfato tetracálcico se produce según la reacción:*



Con esta reacción, juntamente con el fosfato monocálcico soluble, se forma también aquí el carbonato de calcio insoluble.

*La solubilización del fosfato cálcico-sódico se produce por la reacción:*



Con reacción análoga se produce la solubilización del fosfato cálcico-potásico.

Como se ve, la diferencia en la acción de este ácido ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) en la solubilización de los indicados fosfatos, consiste en ser diferente de la cantidad del mismo necesaria para realizarlo. En efecto, resulta de las reacciones de arriba que para la solubilización de 1 mol. de  $\text{P}_2\text{O}_5$  son necesarias:

2 mol. del ácido para el fosfato bicálcico

2 mol. del ácido para el fosfato tricálcico

3 mol. del ácido para el fosfato tetracálcico.

2 mol. del ácido para el fosfato cálcico-alcalino

Los fosfatos más fácilmente —y por lo tanto *más rápidamente*— solubilizable por acción de los ácidos débiles, son los fosfatos bicálcico y tricálcico; y esto corresponde a la realidad experimental química y agronómica. Corresponde a la misma graduación el fosfato cálcico-alcalino; pero aquí se debe observar que la reacción de solubilización se produce con la formación contemporánea de carbonatos alcalinos, que siendo muy solubles al agua con reacción fuertemente alcalina, alcalinizan el ambiente en que se desarrollan. Evidentemente esta alcalinidad debe neutralizar parte de la acidez presente, y por esto la solubilización debe producirse con mayor lentitud que las del fosfato bicálcico y tricálcico.

El fosfato tetracálcico debe ser el más lentamente solubilizable, lo que corresponde a la realidad.

#### ACCIÓN FERTILIZANTE DE LOS ABONOS FOSFATADOS

Para que los elementos necesarios para la nutrición de las plantas presentes en el terreno agrario, puedan ser aprovechados, es menester que ellos se encuentren en la forma química apropiada.

Por lo que se refiere al aprovechamiento del fósforo, o sea, del anhídrido fosfórico, es preciso que en el terreno estén presentes los fosfatos en proporción suficiente; pero no los fosfatos minerales naturales, siendo su anhídrido fosfórico poco o muy poco aprovechable para las plantas porque, como se ha visto, se encuentra bajo formas de complejos apatíticos, que los ácidos débiles no tienen «fuerza» suficiente para atacarlos y descomponerlos.

Se creyó en un tiempo, que el anhídrido fosfórico de los fosfatos minerales naturales no era aprovechable porque *el fosfato tricálcico que contiene no es soluble ni en el agua ni en las soluciones cítricas*; resulta que no es aprovechable, o lo es muy poco, porque el fosfato tricálcico se encuentra bajo la forma de complejos apatíticos, lo que es cosa muy diferente. El fosfato tricálcico libre es, al contrario, bien aprovechable para las plantas.

Estos complejos apatíticos son los siguientes:

<u>Nombre:</u>	<u>Fórmula:</u>
Hidroxiapatita	$3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$
Fluoroapatita	$3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$
Cloroapatita	$3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$
Carbonatoapatita	$x \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y \text{ CaCO}_3$

También los fosfatos naturalmente presentes en el terreno agrario se encuentran bajo formas de complejos apatíticos y prevalentemente bajo forma de hidroxiapatitas (5). Por esto las fosforitas, que contienen notables proporciones de hidroxiapatitas tienen su anhídrido fosfórico en cierta proporción aprovechable, mientras que las apatitas, siendo constituidas por fluoroapatitas y cloroapatitas que son inacabables por los ácidos débiles, tienen su anhídrido fosfórico, no aprovechable.

Se pueden entonces afirmar: *los fosfatos efectivamente fertilizantes son los que se obtienen industrialmente por adecuado tratamiento químico o térmico-químico de los fosfatos minerales naturales*, como lo comprueban ampliamente todos los experimentos de cultivo.

Los componentes fosfatados que se encuentran en estos fosfatos fertilizantes, de preparación industrial, son los que se han indicado. Debido a que los agentes naturales de la solubilización y principalmente los ácidos débiles presentes en el terreno agrario, actúan sobre ellos con mayor o menor facilidad, se comprende que la acción fertilizante de cada uno debe resultar un poco distinta. La medida práctica de su valor la proporciona *el aumento de cosechas* en los cultivos que cada uno permite de obtener; o también la proporción de anhídrido fosfórico aprovechada (asimilada) por la planta que se cultiva y que se determina por medio del análisis químico cuando se hacen las pruebas fisiológicas en vasos.

Naturalmente para que estos valores resulten entre sí comparables, es necesario que sean obtenidos empleando cantidades equivalentes de componentes fosfatados (o sea, las mismas cantidades de  $P_2O_5$ ), en las mismas condiciones de cultivo y en un mismo terreno.

Esa diferencia de acción fertilizante de los fosfatos depende del grado de facilidad con la que pueden ser químicamente solubilizados; y es en relación: con la naturaleza química, estructura física y contenido en coloides y líquidos ácidos del terreno agrario; con las condiciones hídrico-climáticas en que se efectúa el desarrollo de los cultivos; la especie botánica de las plantas cultivadas. Por esto que, debido a la complejidad de las acciones e influencias que hacen variar tal acción, aparece demasiado simplista la pretensión de creer que sea posible evaluarla de antemano, con el ensayo químico de la solubilidad del anhídrido fosfórico en las soluciones cítricas.

Este criterio de evaluación, además de ser convencional y de base empírica, es también erróneo porque no tiene en consideración que las sustancias fertilizantes van a encontrarse en el terreno agrario en forma diferente de la que tenían cuando se emplearon: en efecto van a encontrarse bajo formas de complejos coloidales, que influye modificando notablemente la manera de reaccionar de cada sustancia; considérese además que toda acción fertilizante se realiza por el desarrollo de reacciones químicas.

Por todas estas razones se debe concluir que *el ensayo de solubilidad del anhídrido fosfórico de los fosfatos fertilizantes en los reactivos cítricos, es desprovisto de todo valor efectivo*, como pueden demostrar los numerosos datos que la experimentación agronómica de estos últimos decenios pone a disposición, por ejemplo, de los siguientes, que se refieren a experiencias que se efectuaron determinando el valor de la acción fertilizante de varios fosfatos sobre la base: por un lado la cantidad de  $P_2O_5$  realmente asimilado por las plantas, y por el otro por medio del ensayo de solubilidad del  $P_2O_5$ .

Se indica igual a 100 la cantidad de anhídrido fosfórico asimilada por las plantas empleando como fertilizante el superfosfato (8).

TABLA I

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> asimilado por las plantas	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble en citrato	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble en ác. cítr. 2%
Superfosfato .....	100	99,4	..
Fosfato monocálcico.....	89	100	100
Fosfato bicálcico .....	117	94,3	100
Termofosfato neutro (calcinado a 1000°).	100	44,7	62,6
Termofosfato neutro (calcinado a 1400°).	111	84,9	87,7
Escorias Thomas .....	119	80,4	82,3
Fosforita Tennessee .....	32	7,1	17,4

Como se ve, los datos de la 2.ª y 3.ª columnas no pueden por cierto considerarse representativos de la efectiva acción fertilizante de los varios fosfatos ensayados, expresada por los de la 1.ª columna, y merece especial observación el hecho de que resulta evidente la notable diferencia que hay entre la acción fertilizante efectiva del fosfato monocálcico (constituyente del superfosfato) representada por el valor 89 y la del fosfato bicálcico (constituyente del fosfato precipitado) representada por el valor 117.

Numerosos datos experimentales de la misma naturaleza confirman plenamente los arriba indicados, por ejemplo, los más recientes referentes a un termofosfato neutro obtenido a la elevada temperatura de 1500°C. (7): resultó que su efectiva acción fertilizante fué igual a la del superfosfato, mientras que los valores de la solubilidad del anhídrido fosfórico fué sólo de 75% en la solución de citrato, y de 80% en la solución de ácido cítrico al 2%. Entonces corresponde a una realidad que la cuota de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble en los reactivos cítricos de los fosfatos fertilizantes debe considerarse de valor muy relativo con respecto a la efectiva acción que ellos desarrollan en el terreno agrario.

Hay también otra importante razón que se opone a que puedan aceptarse sin más como indicativos de la realidad, los valores de los ensayos de soluciones de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en los reactivos cítricos, y es que el criterio de base de estos ensayos *considera que la totalidad* de las sustancias agregadas como abonos en el terreno sea completamente aprovechada para nutrición de las plantas *en el primer cultivo*. Este es otro concepto equivocado, que ya puede demostrarse insostenible con la simple consideración de lo que se observa en el aprovechamiento por parte de las plantas, de las sustancias nutritivas que existen naturalmente en el terreno agrario, que es siempre parcial aun cuando se encuentran abundantes. Y, en efecto, todos los investigadores que se han ocupado de este problema en estos últimos veinte años (antes descuidado) han comprobado que *de toda la cantidad de anhídrido fosfórico que se agrega en el terreno con los fosfatos fertilizantes, las plantas aprovechan para su nutrición* (en las mejores condiciones de cultivo, e independientemente de su grado de solubilidad en agua o en las soluciones cítricas) *solamente de 18-20% en el primer cultivo*.

Todos están de acuerdo sobre ese punto y ese valor (Russel, Brioux, Bourgevin, etc.) (8); y parece comprobado que la causa de este comportamiento sea debido a un mecanismo de autorregulación fisiológica, que se debe interpretar como una providencia de la naturaleza para la conservación de la fertilidad de los terrenos agrarios, porque de otra manera desaparecería demasiado rápidamente.

Sólo el anhídrido fosfórico de los abonos fosfatados orgánicos puede ser aprovechado en proporción más elevada, que varía entre el 25 y el 35% (9), probablemente porque forman más fácilmente complejos de adsorción con los coloides del terreno, más ricos y más inestables.

Naturalmente, el anhídrido fosfórico residuo no aprovechado por las plantas en el primer cultivo, queda al estado potencial en el terreno, aprovechable para los cultivos sucesivos; y la reserva, así acumulada año tras año, provoca el efecto de un aumento continuo de rendimiento en cosechas de los cultivos. Y es tan ventajoso este efecto que en el reciente Congreso Internacional de Agricultura que se ha tenido en Zurich (Suiza) tres años atrás, al término de los trabajos se hizo la recomendación de aconsejar a los agricultores de seguir la práctica de la acumulación de reservas de abonos en el terreno, para conseguir las mejores cosechas.

Naturalmente, el aumento de rendimiento en cosechas que el procedimiento permite conseguir en los cultivos sucesivos, no es indefinido: y como se sabe, especialmente por obra de las investigaciones efectuadas por Mitscherlich, existe una definida relación matemáticamente expresable entre la cantidad de fertilizante que se emplea ( $x$ ), el aumento de rendimiento que se obtiene con tal cantidad ( $y$ ), y el aumento máximo de rendimiento obtenible ( $C$ ), que es la siguiente:

$$\frac{dy}{dx} = k (C - y)$$

en la que  $k$  es una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza química del principio fertilizante. Esta relación expresa que el incremento  $\frac{dy}{dx}$

de rendimiento queda continuamente proporcional a la diferencia entre el valor máximo obtenible, y el valor que la cantidad de fertilizante que se emplea permite de obtener, que disminuye siempre más. Cuando resulta  $y = C$  el incremento de rendimiento se anula. En el empleo de los fosfatos fertilizantes, ha resultado que su acción se agota generalmente en 5-6 años.

Añadiré por fin, a propósito de la influencia que tiene la especie botánica de las plantas cultivadas sobre el aprovechamiento del anhídrido fosfórico de los fosfatos fertilizantes, que ese aprovechamiento es distinto según la especie de la planta y la época de su desarrollo. De las investigaciones de J. Stoklasa a este propósito (10) han resultado los siguientes valores, que indican la proporción de  $P_2O_5$  que cada planta, en las mejores condiciones de cultivo, asimila en los primeros 60 días de vegetación, respecto a la cantidad total que asimila durante todo el período de su desarrollo.

TABLA II

Especie botánica	Proporc. de $P_2O_5$ aprovechado
Avena .....	83,22%
Betarraga .....	66,11%
Trigo .....	64,68%
Cebada .....	63,03%
Papas .....	61,08%
Lupino (Lúpulo) .....	46,21%
Arroz.....	39,97%
Alfalfa.....	33,25%
Trébol .....	33,25%
Haba .....	33,08%

Como se ve, los cereales en los primeros 60 días de vegetación tienen necesidad de más o menos el doble de la cantidad de anhídrido fosfórico que necesitan las leguminosas, salvo la avena que necesita más.

De todo lo que se ha dicho, que es el reflejo de comprobaciones y descubrimientos de fecha relativamente recientes en el campo de la química agraria referentes al fenómeno químico-físico-biológico de la acción fertilizante de los fosfatos, se desprende como consecuencia, que actualmente el criterio que se debe aplicar para preparar los fosfatos fertilizantes, *no debe ser más* el que se aplicaba antes (hace 15-20 años) cuando se creía que para conseguir este fin *era indispensable transformar el fosfato tricálcico de los fosfatos minerales en un fosfato soluble* o en el agua o en las soluciones cítricas. No hay necesidad de hacer eso, porque también el fosfato tricálcico tiene elevada acción fertilizante como los otros fosfatos que son solubles, aunque sea poco soluble: basta disgregar químicamente los complejos apatíticos presentes en ellos, para rendir libre el fosfato tricálcico. El problema se presenta entonces más sencillo a resolver que antes, porque el trabajo químico necesario para alcanzar el indicado fin puede ser mucho menor, y entonces conseguirse más económicamente; lo que es muy importante desde el punto de vista de la economía agrícola y nacional del país.

En particular los conocimientos hasta aquí indicados *han reducido enormemente la importancia de la fabricación y empleo del superfosfato*, un tiempo considerado el fertilizante fosfatado ideal e insustituible; y esto, sea porque sus aplicaciones no siempre son sin inconvenientes para los cultivos y los terrenos, pero especialmente porque su costo de fabricación resulta demasiado elevado por la gran proporción de ácido sulfúrico necesario para obtenerlo. De aquí el notable impulso que en estos últimos años han tomado las investigaciones de la química industrial, para ver de fabricar sobre la base de los nuevos conocimientos, nuevos fertilizantes fosfatados que puedan sustituir ventajosamente el superfosfato. (No equivocarse sobre lo que debe entenderse por nuevos fertilizantes fosfatados, porque *estos son solamente los que se producen por vía química o químico-térmica*, y no por simple mezcla física de los comunes y conocidos fosfatos fertilizantes del

comercio). Y aunque los obstáculos que encuentran los nuevos productos a ser aceptados para el empleo en los cultivos sea grande, a causa especialmente de intereses creados, sin embargo los datos estadísticos demuestran que el progreso va afirmándose siempre más también en este campo. Los siguientes datos indican la producción en el mundo de los fosfatos fertilizantes entre los años 1925 y 1937, expresada en toneladas métricas de  $P_2O_5$ .

TABLA III

	Superfosfato	Escorias Thomas	Fosfatos nuevos tipos
Año 1925.....	2.188.000	638.000	152.000
Año 1930.....	2.394.000	742.000	260.000
Año 1935.....	2.422.000	752.000	462.000
Año 1937.....	2.809.000	841.000	517.000

Como se ve, mientras que en ese período de tiempo la producción del superfosfato aumentó del 28,5%, la de los nuevos tipos de fosfatos fertilizantes aumentó del 240% (en sólo 12 años).

La cantidad de fosfatos minerales naturales extraída en el mundo en el último de esos años (1937) fué de 11,7 millones de toneladas para fabricar las indicadas cantidades de fosfatos fertilizantes (superfosfato y fosfatos de nuevos tipos).

#### EXPRESIÓN CUANTITATIVA DE LA ACCIÓN FERTILIZANTE DE LOS FOSFATOS

Más adelante me he propuesto ver si es posible aplicar una expresión cuantitativa de orden general que permita representar el valor de la acción fertilizante de los fosfatos; y me he propuesto también demostrar cuál debe ser la exacta interpretación que debe darse al valor de la solubilidad del anhídrido fosfórico de los fosfatos fertilizantes, en las soluciones cítricas diluídas.

Los fenómenos que se desarrollan en las plantas vivientes son esencialmente de naturaleza química y químico-física: por consiguiente, ellos deben obedecer a las leyes generales que regulan el producirse y desarrollarse de los fenómenos químicos y químico-físicos, aun si éstos en los organismos vivientes resulten más complejos debido a que son numerosos los fenómenos de otra naturaleza que se producen en el mismo tiempo.

Es entonces más complicado poder dar expresión cuantitativa exacta de las leyes químico-biológicas, por causa de las interferencias que se verifican entre las varias acciones simultáneas; pero sí que se debe poder establecer expresiones indicativas generales que representen esas leyes.

Una de las más importantes leyes generales de la química para la práctica de las realizaciones en su campo, a la que obedecen todas las reacciones químicas, es la que afirma que: *las acciones químicas son proporcionales a las concentraciones de las substancias que actúan en las reacciones*. Es la ley de acción de las masas.

Si la substancia reactiva que actúa es una sola y se indica con  $c$  su concentración (expresada en las proporciones naturales de cantidad, o sea, en moléculas-

gramo) y  $k$  es un factor de proporcionalidad cuyo valor depende de las condiciones físicas en que se desarrolla la acción química que se indique con  $A$ , por la ley de acción de las masas resulta que:

$$I) \quad A = k c.$$

El valor de  $A$  es máximo al inicio, porque por efecto del desenvolvimiento de la reacción, el valor de  $c$  va continuamente disminuyendo.

Ahora bien: debido a que el fenómeno de la acción fertilizante de los abonos es esencialmente un fenómeno químico aun si es íntimamente relacionado con la actividad biológica de las plantas, debe obedecer a esa ley.

En el caso de los fosfatos fertilizantes la substancia que actúa es una sola, el anhídrido fosfórico: por consiguiente su acción fertilizante ( $A$ ) a igualdad de condiciones en que se desarrolla deberá ser proporcional a la concentración del anhídrido fosfórico ( $c$ ) que contienen.

Peró por concentración de este compuesto no debe entenderse la cantidad absoluta presente en ellos sino la *proporción que actúa en cada cultivo*, que como se ha visto es sólo el 18-20% de la cantidad total; tanto más que el valor de la acción fertilizante, por la razón arriba indicada, en presencia de cultivos va disminuyendo continuamente con el tiempo. Esto quiere decir que la cantidad de anhídrido fosfórico bajo forma de fosfatos fertilizantes que se debe emplear en los cultivos, debe ser por lo menos cinco veces más grande de la cantidad que éstos sustraen al terreno; y se puede tomar como *valor de orientación de  $c$  para los cálculos*, la cantidad de anhídrido fosfórico que los cultivos sustraen al terreno en cada cosecha.

Por ejemplo: se sabe que en el cultivo del trigo, con cada 100 Kg. de granos obtenidos en la cosecha se sacan del terreno en término medio, según la tabla de Mitscherlich, Kg. 0,85 de anhídrido fosfórico con los granos, y Kg. 0,20 con la paja; y que la cantidad en peso de paja es el doble (como máximo) de la cantidad en peso de los granos. Considérese una cosecha de 30 Qles. métricos de granos por hectáreas, a los que corresponden 60 Qles. métricos de paja: la cantidad de anhídrido fosfórico que con tal cosecha se substraen a cada hectárea de terreno, es, como máximo, de:

$$(30 \times 0,85) + (60 \times 0,20) = \text{Kg. } 37,50$$

Si el fosfato fertilizante contiene el 20% de *anhídrido fosfórico total*, la cantidad del mismo que se debe emplear, no puede ser sólo de:

$$\frac{37,50}{20} = 1,87 \text{ Qles.}$$

por hectárea, como resulta con este cálculo; debe ser una cantidad mucho más grande, que al límite, o sea cuando el terreno es completamente desprovisto de anhídrido fosfórico, es 5 veces mayor, quiere decir 9,35 Qles.

Entonces, si en el cultivo del trigo se desea obtener una elevada cosecha que pueda alcanzar los 30 Qles. métricos por hectárea, la cantidad de un fosfato fer-

tilizante que contenga el 20% de anhídrido fosfórico total que se emplee, debe acercarse tanto más al valor de 9,35 Qles. métricos por hectárea, cuanto más el terreno es desprovisto de anhídrido fosfórico.

Naturalmente, si el terreno contiene una cierta proporción de anhídrido fosfórico aprovechable (determinable por medio de uno de los métodos conocidos), del dato obtenido con el cálculo se debe restar esa cantidad.

Los valores que resultan de los cálculos efectuados sobre la base indicada, están en perfecto acuerdo con la realidad de la práctica agraria: y en efecto, en Italia por ejemplo, en las regiones donde hay buenas condiciones hidroclimáticas, los elevados rendimientos en cosechas que se obtienen en el cultivo del trigo, son debidos al empleo de 8-10 Qles. métricos de fosfatos fertilizantes de ley 16-18% de anhídrido fosfórico total, por hectárea.

Para el empleo de cualquier fertilizante, no solamente es necesario tener cálculo de la proporción del elemento activo aprovechable para las plantas en el primer cultivo: *es necesario conocer también si la acción de esa proporción de elementos es rápida o lenta*, para poder elegir el momento más oportuno para el empleo.

Esa mayor o menor rapidez de acción de los fosfatos fertilizantes, es decir, mayor o menor velocidad de transformación del anhídrido fosfórico que contienen, depende de la influencia de varios factores, y principalmente del grado de subdivisión (pulverización) del material; de la naturaleza química y física y de la reacción del terreno; de la proporción de ácidos débiles necesaria para la solubilización del componente fosfatado; del comportamiento fisiológico específico de la especie de planta que se cultiva.

Pero es posible expresarla cuantitativamente, según mi parecer, si se considera que también aquí se trata de reacciones químicas; y se sabe que en éstas: *la velocidad con la que se desarrollan, es en cada momento proporcional a las cantidades de substancias transformables que todavía no se han transformado.*

Entonces, la velocidad de las reacciones obedece a la misma ley a la que obedece la acción química de ellas; y por esto queda cuantitativamente expresada por una relación análoga a la I). Así que si se indica con  $x$  la proporción de anhídrido fosfórico que se transforma en el tiempo  $t$ ; y es  $c$  su concentración total transformable, presente en el terreno, la velocidad de la reacción, en este caso *velocidad de la acción fertilizante*, resulta expresada por la relación entre los valores infinitamente pequeños de  $x$  y  $t$ , debido a que son continuamente variables durante todo el desarrollo de la acción. Esta relación, de acuerdo con la I), es:

$$\text{II)} \quad \frac{dx}{dt} = k(c-x)$$

La razón  $dx/dt$  expresa la velocidad de la acción fertilizante y  $k$  es un factor de proporcionalidad *que depende de las condiciones en que se realiza el cultivo*, o sea, es el mismo factor de la expresión I).

La expresión II) de arriba indica que *la velocidad de acción fertilizante del anhídrido fosfórico de los fosfatos, a igualdad de todas las otras condiciones, disminuye según la variación de los valores de  $c$  y de  $x$  a medida que las plantas aprove-*

chan el elemento fertilizante; y además que *aumenta* con el subir del valor del factor de proporcionalidad  $k$ , o sea, con el mejoramiento de las condiciones que favorecen el desarrollo vegetativo de las plantas.

Estas indicaciones tienen importancia práctica. Por ejemplo, considerando que (ver tabla pág. 64) los cereales aprovechan en los primeros 60 días de vegetación los  $\frac{2}{3}$  de la cantidad total del anhídrido fosfórico que aprovecharán durante el desarrollo completo de su ciclo vegetativo, debido a que por este hecho la velocidad de la acción fertilizante, según la expresión II) va a disminuir notablemente en corto tiempo, para evitar que esta disminución resulte demasiado contraproducente, basta agregar al terreno una cantidad de anhídrido fosfórico transformable que sea suficientemente elevada.

Entonces, también por esta razón, es necesario emplear en los cultivos cantidades elevadas de fosfatos fertilizantes.

Por lo que se refiere a la manera como aumentar el valor del factor  $k$ , es decir, como mejorar las condiciones que favorecen el desarrollo vegetativo de las plantas, esto se obtiene como es sabido, con un apropiado trabajo del terreno agrario, y especialmente cuidando que éste contenga una suficiente proporción de humus. El humus típico es el que se encuentra contenido en el guano de establos; y si éste falta, se puede substituir con el que resulta haciendo fermentar la basura de las ciudades; o con el que se encuentra contenido en el limo de los ríos, siempre rico de sustancias orgánicas en transformación. La acción favorecedora del humus en el aprovechamiento del anhídrido fosfórico de los fosfatos fertilizantes es verdaderamente sorprendente, como comprueban los mayores aumentos de rendimientos en cosechas en los cultivos que en su presencia se obtienen, en comparación de los que obtienen cuando se emplean los fosfatos fertilizantes solos.

Pueden demostrarlo estos datos que saco de una memoria del Prof. A. Draghetti, director de la Stazione Sperimentale Agraria de Modena (Italia) (11), relativa a los resultados que él obtuvo en el cultivo del trigo en pleno campo, empleando en el mismo terreno, por un lado solamente abonos minerales. y por el otro las mismas cantidades de abonos minerales pero en mezcla con material orgánico humificado. Los valores indican las cantidades término medio de varias pruebas, expresadas en Qles. métricos por hectárea.

	Producciones por hectárea	
	granos	paja
Sin abonos (cultivo anterior alfalfa).....	31,96	41,27
Con superfosfato (10 Qles. por hectárea).....	40,03	54,13
Con mezcla del superfosfato y material humificado (50 Qles.)	54,42	59,78

El prof. Dr. Draghetti es el autor de la teoría humo-mineral, según la cual los fertilizantes minerales no pueden tener buenos efectos en los cultivos sin la presencia del humus en el terreno agrario; teoría que él con sus colaboradores han comprobado exacta con la investigación y experiencia continuadas durante más de veinte años ininterrumpidamente.

La acción del humus sobre los fertilizantes minerales (fosfatos y sales potásicas) provoca la formación de complejos de adsorción en continuo equilibrio inestable porque su carbono en contacto con el oxígeno del aire, como se dijo ya, se consume continuamente por lenta combustión: estos complejos de adsorción tienen la importante propiedad de proporcionar los elementos fertilizantes a las plantas *en la forma más fácilmente aprovechable y que no sufre retrogradaciones sensibles.*

En conclusión, de todo lo que hasta aquí se ha examinado, se desprende:

1.º Que todos los fosfatos fertilizantes de producción industrial química o químico-térmica son de acción más o menos equivalentes, porque todo el anhídrido fosfórico que contienen es aprovechable (asimilable); 2.º Que la acción de esos fertilizantes difiere de uno a otro sólo por el hecho de actuar con una diferente velocidad; 3.º Que para obtener elevados rendimientos en cosechas en los cultivos son necesarias elevadas dosis de fosfatos fertilizantes, y que especialmente se encuentren presentes notables proporciones de humus en el terreno; 4.º Que la proporción de anhídrido fosfórico soluble en las soluciones cítricas que contienen, queda completamente desprovista del significado que se quiso darle inicialmente.

Estas conclusiones son prácticamente muy importantes: para la industria, porque sugieren nuevos criterios de base para una preparación más simple y más económica de los fertilizantes fosfatados; y para la agricultura, porque permiten deducir cuales deben ser los criterios de guía para la utilización más provechosa de esos fertilizantes.

Por lo que en particular se refiere al punto 4.º, es evidente que no se puede continuar considerando que la proporción de anhídrido fosfórico soluble en las soluciones cítricas represente el grado de aprovechamiento de los fosfatos fertilizantes para las plantas, habiéndose ya comprobado que éstas los aprovechan todos, y más o menos de la misma manera. Pero ese valor puede ser igualmente indicativo, si se interpreta exactamente desde el punto de vista químico; o sea, si se considera como índice de la velocidad de acción de los fosfatos fertilizantes.

En efecto: el ensayo de solubilidad del anhídrido fosfórico en las soluciones cítricas está basado sobre la reacción química que se produce entre el constituyente fosfatado del fosfato fertilizante y el reactivo cítrico (12); y debe efectuarse en determinadas condiciones y en un determinado tiempo. Su resultado representa entonces el efecto de la velocidad de la reacción que en tales condiciones se desarrolla, y este efecto corresponde a la cantidad de anhídrido fosfórico que por la acción química se ha solubilizado. Por consiguiente, siendo la base del ensayo una comparación que considera las soluciones cítricas como comparables con las soluciones ácidas presentes en el terreno agrario, es más exacto interpretar la proporción de anhídrido fosfórico que se solubiliza, como índice de la velocidad de acción de los fosfatos fertilizantes en el terreno agrario. Entonces su valor puede igualmente utilizarse para la cotización comercial de los fertilizantes fosfatados. Sólo que, juntamente a ese valor se debe cotizar también la proporción de anhídrido fosfórico insoluble en las soluciones de los reactivos cítricos, siendo también ella aprovechable para la nutrición de las plantas, aunque sea con mayor lentitud.

## PREPARACIÓN Y ACCIÓN FERTILIZANTE DE UN NUEVO TIPO DE NITROFOSFATO

Basándome sobre los nuevos conocimientos y criterios hasta aquí considerados, que se han venido adquiriendo en el campo de la química agraria y de la experimentación agronómica, desde más de veinte años me estoy ocupando, con estudios e investigaciones, del problema de cómo obtener industrialmente fertilizantes fosfatados que sean al mismo tiempo eficaces y económicos; y puedo afirmar haber alcanzado el resultado perseguido.

Con mis primeros trabajos en este campo, pude demostrar y comprobar que una de las principales causas que dificultan el aprovechamiento del anhídrido fosfórico de las fosforitas, es la presencia de la notable proporción de carbonato de calcio que siempre contienen (13). De aquí la deducción que eliminando por transformación química —aun en el mismo terreno agrario— este compuesto, el anhídrido fosfórico de las fosforitas debiera resultar mucho más aprovechable, lo que en efecto las experiencias agronómicas de cultivo, plenamente confirmaron.

Las sustancias empleadas a tal fin fueron sales químicamente ácidas, y otras fisiológicamente ácidas, que agregué en simple mezcla física a las fosforitas egipcias de Kossier y tunecinas de Gafsa.

El resultado previsto no podía faltar, porque es evidente que el carbonato de calcio, por ser una sal más fácilmente atacable por los ácidos que el fosfato tricálcico, debe transformarse más fácilmente por acción de los ácidos; y siendo los ácidos presentes en el terreno agrario y en las raíces de las plantas, débiles y de reducida concentración, con el refuerzo de la acidez de las sales agregadas, las transformaciones debían resultar más rápidas, con el efecto de facilitar fuertemente el aprovechamiento del anhídrido fosfórico de las plantas.

En esa época no se había todavía descubierto que los fosfatos minerales naturales no contienen su fosfato tricálcico al estado libre; y era el período en que se creyó poder transformar las fosforitas en eficaces fertilizantes fosfatados por simple molienda en partículas finísimas, concepto que yo nunca compartí porque el obstáculo de la presencia del carbonato de calcio no se podía por cierto eliminar por acción mecánica. Y los resultados obtenidos en casi diez años de pruebas con toda clase de terrenos y en distintas condiciones para obtener ese resultado, comprobaron sólo que las fosforitas muy molidas suelen tener mejor acción que las menos finamente molidas (y este efecto era de preverse, por el aumento de la superficie de contacto, a igualdad de peso, de las partículas de las fosforitas con los líquidos circulantes en los terrenos agrarios), pero que el procedimiento no soluciona el problema.

Cuando años después fué definitivamente comprobada la existencia de los complejos apatíticos en los fosfatos minerales naturales, consideré que esos complejos apatíticos debían constituir otro notable obstáculo, además del carbonato de calcio para el aprovechamiento del anhídrido fosfórico por parte de las plantas, debido a que la acción de los ácidos presentes en los terrenos agrarios no podían atacar completamente al fosfato tricálcico, por no encontrarse al estado libre. Por esto pensé que la mejor manera para conseguir la eliminación de los obstáculos

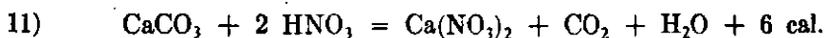
que se oponen al aprovechamiento del anhídrido fosfórico de los fosfatos minerales naturales —también de los más fácilmente atacables químicamente como son las fosforitas— no podía ser que el de tratarlos previamente con ácidos fuertes. Pero limitando la cantidad de éstos a *la estrictamente suficiente* para producir la transformación del carbonato de calcio y la desagregación química de los complejos apatíticos hasta obtener libre el fosfato tricálcico y no más, porque el fosfato tricálcico tiene ya eficaz acción fertilizante, y no es necesario transformarlo como se hace cuando se prepara el superfosfato (14).

Efectuando el tratamiento con este criterio, es evidente que debe resultar una notable economía en la proporción de ácidos por emplear en comparación de la cantidad que se emplea en la preparación del superfosfato. Además consideré que debía ser más conveniente utilizar el ácido nítrico en lugar del ácido sulfúrico, por dos razones: en primer lugar porque con este ácido se obtiene la formación de nitrato de calcio como subproducto, que es un activo fertilizante nitrogenado soluble en el agua, que queda íntimamente mezclado con los fosfatos que se producen; y en segundo lugar porque los fosfatos minerales naturales, y especialmente las fosforitas, por tratamiento con limitadas proporciones de ácido sulfúrico, difícilmente pueden transformarse como necesario, porque el sulfato de calcio que se forma en este caso como subproducto, por ser insoluble en el agua, impide prontamente el desarrollo de las reacciones.

Pero los mejores resultados prácticos en las pruebas de preparación que efectué, de este nuevo tipo de fertilizante, los he obtenido empleando mezclas de ácido nítrico con ácido sulfúrico en adecuadas proporciones, entre otro porque de esta manera la higroscopicidad del nitrato de calcio va a ser neutralizada por la tendencia del sulfato de calcio a hidratarse para transformarse en yeso.

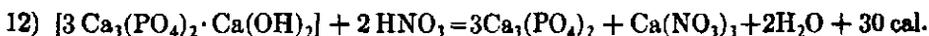
La cantidad de mezcla de los dos ácidos necesaria para obtener las transformaciones indicadas es pequeña, y la preparación es muy sencilla porque el producto que resulta del tratamiento, *no forma el block de material endurecido como ocurre en la preparación del superfosfato*: esta es otra razón de economía, porque evita el raspaje del block con medios mecánicos.

El proceso químico que se desarrolla en la preparación de este fertilizante nitrofosfatado, según los resultados de mis investigaciones, es el siguiente: *en primer término se transforma el carbonato de calcio según la reacción:*



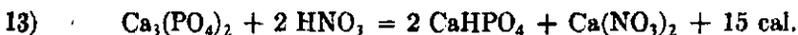
(y la análoga reacción con el ácido sulfúrico) porque estas reacciones se producen con formación de gas.

A continuación se disgregan los complejos apatíticos, que en las fosforitas están representados por la hidroxapatita, por lo que en este caso se produce la siguiente reacción que rinde libre el *fosfato tricálcico*:

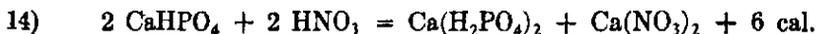


y análoga con el ácido sulfúrico. (Para el cálculo de la tonalidad térmica de esta reacción he considerado despreciable el calor de formación del complejo apatítico de sus compuestos constituyentes).

Los dos ácidos de la solución reactiva actúan también sobre el fosfato tricálcico, transformándolo en *fosfato bicálcico*:



y sobre el fosfato bicálcico (en parte ya existente naturalmente en las fosforitas) transformándolo en *fosfato monocálcico*:



Reacciones análogas se producen con el ácido sulfúrico.

Todas estas reacciones se verifican a la temperatura ordinaria, siendo todas exotérmicas; y constituyen la base para el cálculo de las proporciones de materias primas y de ácidos por emplear, para realizar la preparación.

Entonces, según el proceso químico que se desarrolla en ésta, el producto que resulta queda formado por los siguientes principales componentes fertilizantes:

<i>Fosfato monocálcico</i>	<i>Fosfato bicálcico</i>
<i>Fosfato tricálcico</i>	<i>Nitrato de calcio</i>

Se forma también el *sulfato de calcio* que contiene el azufre, que como es sabido, es un elemento indispensable para la nutrición de las plantas. El azufre del sulfato de calcio es bien aprovechable para las plantas.

A propósito de este elemento se debe poner en evidencia: por un lado, que las plantas lo necesitan en notable proporción, que es más o menos la mitad de lo que necesitan de fósforo; y, por el otro, que generalmente escasea en los terrenos agrarios. De aquí que *es indispensable* que se encuentre en suficiente proporción en los abonos. Con todo esto, el problema de como abastecer de azufre los terrenos de cultivo no existe: pero solamente para los países que emplean como abono fosfatado el superfosfato, que contiene hasta el 40-45% de sulfato de calcio. Para los otros, donde por ejemplo se emplean los termofosfatos, como en Chile, que no contiene sulfato de calcio, ese problema debe ser tomado en consideración y solucionado. Es por esta razón que quise que el fertilizante nitrofosfatado de mi elaboración resultara con una conveniente proporción de sulfato de calcio.

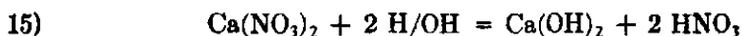
Las materias primas para la fabricación de este fertilizante son los fosfatos minerales naturales blandos, o sea, las fosforitas, porque siendo amorfas son más fácilmente atacables por los ácidos y se pueden emplear sin ningún tratamiento previo. Al contrario, las apatitas siendo cristalizadas, y especialmente si son de elevado contenido en impurezas, deben ser sometidas a un tratamiento térmico previo, antes de poderse emplear.

La fabricación se realiza haciendo actuar sobre la materia prima molida, la cantidad calculada de una solución formada por ácido sulfúrico preparada en presencia de salitre en apropiado mezclador. *En corto tiempo el fertilizante resulta sin más listo para ser almacenado, y después de algunos días, empleado como abono.* A lo sumo puede tenerse la necesidad de deshacer los grumos que pueden haberse formado, lo que es muy fácil de efectuar porque son sin consistencia, siendo constituidos por partículas muy superficialmente adheridas.

Empleando para la fabricación, por ejemplo, las fosforitas norteafricanas corrientes de ley 58-60% en fosfato tricálcico, son necesarios 38-40 litros de solución reactiva para cada 100 Kg. de fosforitas. Resulta en este caso un producto que contiene el 16-18% de anhídrido fosfórico total, del que el 75% es soluble en las soluciones cítricas, y el 30% es soluble en el agua. Contiene además 2-2,5% de nitrógeno nítrico y el 3,5-4% de azufre: el primero bajo forma de nitrato de calcio, y el segundo bajo forma de sulfato de calcio. Su acidez término medio es de pH = 5,5.

Debido a que el anhídrido fosfórico de este producto se encuentra bajo las tres formas de fosfatos: bicálcico, monocálcico y tricálcico, se puede deducir sin más que debe tener eficaz acción fertilizante, que debe resultar también suficientemente rápida, por la notable proporción de fosfato monocálcico que contiene. Además el aprovechamiento de su anhídrido fosfórico resulta facilitado por su contenido de nitrato de calcio *en íntima mezcla con los fosfatos* por haber sido formado por reacciones químicas durante la fabricación, debido a que este compuesto actúa *haciendo más fácilmente solubilizables los fosfatos insolubles*.

En efecto, el nitrato de calcio siendo una sal de un ácido fuerte y de una base débil, y siendo muy soluble en el agua, es hidrolizable; y por hidrólisis forma poco a poco ácido nítrico como indica la reacción:



Este ácido, a medida que se va formando, reacciona con el fosfato bicálcico y con el fosfato tricálcico, transformándolo en monocálcico y haciéndolos así solubles en el agua según las reacciones ya indicadas (ver págs. 71-72).

Por todas estas razones era preveble que empleando el producto como abono en los cultivos, demostraría tener elevada acción fertilizante, y así resultó. Los ensayos agronómicos efectuados en los campos de pruebas de la Stazione Agraria Sperimentale de Modena (Italia) (15) empleándolo en el cultivo del trigo, maíz, betarraga, algunas leguminosas, etc., pusieron en evidencia que *los buenos efectos fertilizantes del producto se manifiestan desde el comienzo del ciclo vegetativo de las plantas, haciendo alcanzar a éstas un vigoroso desarrollo, y haciendo obtener elevados rendimientos en cosechas*. Por ejemplo, en el cultivo del trigo se obtuvieron las siguientes producciones en Qles. métricos por hectárea:

TABLA IV

con el fertilizante		sin el fertilizante	
granos: Qles.....	40,2	granos: Qles.....	32,5
paja: Qles.....	80	paja: Qles.....	66

En el cultivo del maíz se obtuvieron las producciones siguientes (en Qles. métricos por hectárea):

con el fertilizante		sin el fertilizante	
granos: Qles.....	33	granos: Qles.....	24
corontas: Qles. ....	54	corontas: Qles. ....	41

Análogos resultados se obtuvieron con los otros cultivos.

Todas las pruebas efectuadas comprobaron además que la *acción fertilizante del producto es comparable a la del superfosfato*, habiéndose obtenido con el empleo del superfosfato en cultivos anteriores en los mismos campos experimentales, *resultados no superiores*.

Pero este fertilizante tiene la superioridad en comparación con el superfosfato: 1.º *de ser de fabricación industrial más sencilla y mucho más económica*; 2.º *poseer una acidez reducida*, por lo que se evita toda acción dañina debida a la excesiva acidez, y 3.º *de tener una notable proporción de nitrato de calcio íntimamente mezclado* (por haberse producido por vía química) *con los fosfatos que lo constituyen*, lo que es de la mayor importancia, habiéndose comprobado en estos últimos años que el nitrógeno nítrico es muy necesario para la nutrición (asimilación) nitrogenada de las plantas en las primeras fases de su vida vegetativa, también *si éstas se desarrollan en los meses de invierno*.

Para convencerse de la gran conveniencia económica en la fabricación de este fertilizante —lo que constituye una característica del mayor interés para la economía agrícola— basta considerar: 1.º que la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para prepararlo es mucho más reducida de la cantidad que necesita la fabricación del superfosfato; 2.º que también la cantidad de energía motriz y de mano de obra es notablemente menor, y 3.º que el gasto por la cantidad de salitre que se emplea para la formación del ácido nítrico se recupera totalmente con el valor del nitrato de calcio en que se transforma.

Santiago, 19 de mayo de 1952.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. CURINI GALLETTI E B. PANTOLI.—*L'humus ed i principali costituenti chimici del suolo*. R. Stazione Sperimentale Agraria. Modena, 1941.
2. R. CHAMINADE.—*Comptes rendus Academie agr.* 1943. pag. 235 et 275.
3. E. BOTTINI.—*La Chimica e l'Industria* 1947, Milano, agosto-settembre.
4. J. STOKLASA.—*Il valore fisiologico dell'acido fosforico nei perfosfati e nei diversi fosfati*. Rassegna Internazionale di Agricoltura, pag. 919-937. Roma, 1924.
5. BASSET.—*Trans. Chem. Soc.* 1927, III pag. 620.
6. JACOB AND ROSS.—*Journal of Agricultural Research*. Washington, 1940, Vol. 61, N.º 7.
7. HIGNETT AND HUBBUCH.—*Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 38, N.º 12, pag. 1216-1946.
8. BRIOUX.—*Rapport de l'Institut de Recherches Agronomiques*, 1929; BOURGEVIN.—*Id. Id.*, 1931.  
J. RUSSEL.—*Condiciones del suelo y crecimiento de las plantas*, pág. 69, 1934; F. CRESCINI.—*Agronomia Generale*, pag. 492, Roma, 1947.
9. F. CRESCINI.—Obrá mencionada.
10. J. STOKLASA.—Memoria mencionada.
11. A. DRAGHETTI E A. FABRI.—*La concimazione uno-minerale como fattore di incremento della produzione frumentaria*. Annali della R. Stazione Sperimentale Agraria, Modena, 1941, pag. 523-537.
12. A. ANGIOLANI.—*Sulla Trasformazione delle fosforiti in efficaci concimi fosfatici*. Atti e Memorie Accademia di Scienze, Lettere e Arti Vol. VII, Modena, 1947.
13. A. ANGIOLANI.—*Ricerche sulla preparazione di concimi fosfatici*. La Chimica, pag. 50-59, Modena, 1931—Ver también a la pág. 368 del volumen: «Chimica industriale», del mismo autor, Milano, 1946.
14. A. ANGIOLANI.—*Los criterios químicos y agronómicos actuales en la fabricación y empleo de los abonos fosfatados*. Simiente, Vol. XVIII, N.º 3, Santiago, 1949.
15. *Stazione Sperimentale Agraria di Modena*: Memoria inédita, diciembre 1947.