



ABONOS FOSFATADOS

FIJACIÓN Y ASIMILACIÓN

SOLUBILIZACIÓN

DEL $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ POR EL NaHSO_4 . ACCIÓN DE CIERTAS SALES CÁLCICAS
Y MAGNÉSICAS SOBRE DICHO SISTEMA QUÍMICO

CICLO BIOQUÍMICO DEL FÓSFORO

(Continuación)

Su origen corresponde a la época de evolución de los protozoarios y su formación continúa aún, en algunas playas poco profundas en las cuales no desembocan grandes ríos. El proceso de formación es análogo al de los guanos actuales con la única diferencia de la intervención de otras especies de animales ya desaparecidos (saurios, ictiosaurios, etc.).

Los grandes yacimientos de fosforitas de Argelia, de Túnez y de Florida demuestran que han tenido un origen análogo, sea por la proximidad del mar y por las condiciones del terreno o sea por la ausencia de ríos caudalosos y de corrientes marinas fuertes en la época de su formación. (Según la opinión de los geólogos, la corriente del Gulf Stream no existía.)

Estos grandes yacimientos no deben considerarse como un depósito de huesos o de coprolitos porque no existen restos fósiles, ni tampoco debido a lagunas a la que el mar llegaba de vez en cuando y que se secaban a menudo, sino que se han formado en mar abierto en todas direcciones.

Se acepta que en este mar como en todos los mares de las diferentes épocas se encontraba disuelto el fosfato de calcio y en los cuales vivían también organismos capaces de fijar este fosfato, donde estos animales (protozoarios) se establecieron y desarrollaron libremente, dando origen a una verdadera y constante precipitación de fosfatos en el fondo del mar.

Los fosfatos que se formaban a expensas de los restos de estos organismos quedaban adheridos con el barro, luego se agrupaban formando verdaderos nódulos irregulares; por eliminación del agua el barro se transformaba en cemento, que consolidaba los nódulos formados, y la estratificación adquiría un cierto grado de dureza, según la clase de rocas:

Hard Rock (Florida),

Soft Rock.

La composición química es variable como puede observarse en el siguiente cuadro, que representa los datos analíticos de las principales fosforitas comerciales:

	Gafsa	Gafsa	K. Djedja	Djebel Din	Tebessa	Hard Rock	Tennessee
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	60,50	60,65	61,20	73,52	71,11	83,44	79,01
Al_2O_3 , Fe_2O_3	1,80	1,62	1,30	1,70	2,15	3,70	2,23
CaF_2	3,82	3,15	5,40	5,03	5,35	6,59	»
CaCO_3	13,35	8,55	18,10	10,34	13,40	»	3,55
MgCO_3	0,80	0,61	1,32	0,84	0,99	0,69	»
CaSO_4	6,80	7,90	»	2,38	2,04	0,51	0,15
Insoluble.....	8,20	7,73	2,50	0,40	0,72	1,05	2,16
H_2O (materias orgánicas)..	4,73	8,85	5,30	6,07	4,50	3,52	7,13

Fosforitas de procedencia rusa. — Fueron analizadas por W. I. Sazanov y los resultados van consignados a continuación:

	Fosforitas de		
	Kostroma Rusia	Kasan Rusia	Carolina U. S. A.
P_2O_5	27,19	26,45	27,64
CO_2	5,97	5,85	4,53
SO_3	0,46	1,15	0,57
CaO	42,82	42,01	42,94
MgO	0,76	0,15	0,61
MnO	2,14	2,12	»
FeS_2	1,05	»	»
Fe_2O_3	3,75	3,31	2,00
Al_2O_3	0,46	0,89	2,64
F.....	2,60	1,83	3,43
H_2O	0,57	1,66	1,15
Pérdida por calcinación.....	6,89	10,90	7,70
Substancia insoluble en ácidos...	5,75	3,87	7,79

Fosfatos concrecionados. — Deben su origen a la disolución de sustancias fosfatadas por las aguas cargadas de CO_2 , que por pérdida de este gas y por concentración han ido depositando las sales que contenían en disolución sobre los terrenos que mojaban (Carnot).

Es una variedad de los fosfatos calcáreos concrecionados de las estalactitas; se asemejan a las fosforitas de origen marino pero se diferencian de éstas por la forma de los yacimientos y por la falta completa de fósiles.

Los fosfatos de Quercy caracterizan esencialmente este grupo, como los de Aveyron, de Lot, de Caylus, de Gard, de Hérault (Cette), que generalmente llenan los espacios entre las rocas calcáreas de la época devónica. Su composición química es la siguiente :

	Quercy	Cette
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	34,90	69,79
CaCO_3	42,41	21,86
Fe_2O_3	6,39	0,53
$\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$ ó $(\text{AlFe})_2(\text{PO}_4)_2$	0,12	0,64
SiO_2 (insoluble).....	7,40	0,51
H_2O y materias orgánicas...	8,83	6,76

Fosfatos aglomerados. — Son constituídos por fosforitas o fosfatos concrecionados, mezclados con detritus de rocas calcáreas, cementadas con tierra arcillosa o con precipitados terrosos y silíceos más o menos fosfatados.

Se encuentran en ciertos filones de rocas calcáreas (Argelia, Túnez) o en ciertos bancos debajo del agua (Florida), o formando una masa compacta (Hard-Rock) constituída por la cementación de grandes bloques (Boulders) fosfatados.

Cretas fosfatadas. — Difieren de la creta normal por la presencia de fósiles fosfatados (escamas de peces y de reptiles, foraminíferos, etc.), ciertos gránulos son constituídos exclusivamente por fosfatos de calcio, mientras otros presentan un núcleo de CO_2Ca envuelto por una capa de fosfato (Carnot).

Los más grandes yacimientos se encuentran en Ciply (Bélgica) y en Ardennes, Pas de Calais, Seine Inferieur, Oise, Loire (Francia); contienen solamente 25 a 30 por ciento de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y no son utilizados directamente en la industria de los abonos fosfatados, sin haberlos sometido previamente a un enriquecimiento físico o químico, o los dos simultáneamente, para eliminar el exceso de CaCO_3 .

Nódulos fosfatados. — Sobre el origen de estos nódulos se han emitido diferentes teorías basadas en observaciones físico-químicas de su estructura. Schwakhofer, que estudió los nódulos de la Podolia, los considera como productos resultantes del metamorfismo de los nódulos de carbonato de calcio bajo la influencia de las aguas de infiltración, que arrastraban consigo los fosfatos al atravesar los esquistos de fosfatos arcillosos.

Otros aceptan que su formación es igual al fenómeno de la fosfatización de las conchas marinas calcáreas y de la madera fósil por la acción de las aguas cargadas de fosfato de calcio.

Carnot no está de acuerdo con esta teoría, porque demuestra que no se trata de un relleno mecánico por parte del fosfato de calcio, sino que es muy probable que el fosfato haya reemplazado la materia orgánica que formaba las fibras leñosas o rellenaba las conchas.

Según L. P. Jumeau, los bloques de fosfatos de la Florida (Boulders) serían restos fósiles de gigantescos foraminíferos que tendrían en su esqueleto una composición idéntica a la de los huesos; privada sin embargo, de su estructura característica y en los que el fosfato representaría una secreción normal de la especie considerada y no un producto proveniente del exterior, ni originado por metamorfismo.

Los nódulos fosfatados del comercio se los clasifica en: *land pebbles* y *river pebbles*.

Los *land pebbles*, o nódulos de tierra, forman el lecho de antiguos cursos de agua, transportados desde las montañas y abandonados en los terrenos llanos.

Los *river pebbles* forman bancos movibles, más o menos voluminosos, en los lechos fluviales y recubren generalmente los espacios vacíos formados por causas variadas.

Los *land pebbles* se caracterizan por la presencia de notables cantidades de residuos fósiles, especialmente dientes de peces y de reptiles y numerosos coprolitos; estos fósiles pueden indicarnos la edad de estos yacimientos o bancos.

Los nódulos fueron los primeros fosfatos naturales de los que se valió la industria de los abonos para preparar sus fosfatos, pero ahora solamente se utilizan los *land pebbles* por ser los más ricos en P_2O_5 . La composición química es muy variable, como lo indican los datos siguientes:

	Land Pebbles	River Pebbles	Nódulos	
			de Podolia	de Ardenes
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	68,00	61,78	87,90	51,24
CaCO_3	8,25	7,54	0,61	12,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,50	7,34	1,06	5,02
CaF_2	8,30	7,24	7,29	6,64
MgCO_3	0,50	0,54	0,57	»
CaSO_4	1,60	1,45	»	»
SiO_2 (insoluble)....	8,35	9,65	1,35	15,40
H_2O y mat. orgánica	2,50	3,96	1,22	6,05

Arenas fosfatadas. — La utilización directa de estas arenas como abono directo no es aconsejada, solamente cuando son transformadas en superfosfatos, previo enriquecimiento físico o químico.

Se admite que el agua cargada de CO_2 levigó el calcáreo proveniente de antiguos depósitos de creta fosfatada, dejando como residuo un depósito más rico en fosfato tricálcico. Éste ocupó los espacios producidos en el terreno por la corrosión del calcáreo y a su vez estos residuos fueron cubiertos por arcilla, sílice y tierra vegetal, que terminaron por nivelar la superficie del terreno.

Se presentan generalmente en estratos de diferente espesor, en forma de pequeños cristales que recubren las paredes de los espacios vacíos en forma de embudo.

En Ciply (Mons) forman el 75 por ciento de la creta oscura y contienen alrededor de 25 a 30 por ciento de fosfato tricálcico.

Coprolitos. — Son de color blanco, amarillento o gris y contienen generalmente restos fósiles de los animales de los cuales derivan. Están constituidos por deyecciones de animales de la fauna marina prediluviana o por deyecciones de animales carnívoros terrestres depositadas en las cavernas, habiendo tomado en estos casos la forma de nódulos redondeados. Son constituidos en su mayor parte por fosfato tricálcico debido al fosfato de los mismos animales y al fosfato depositado por las aguas saturadas de estas sales.

Su uso es limitado, solamente en los terrenos ácidos ricos en humus dan buenos resultados.

La proporción en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oscila entre límites muy variables, 50 a 86 por ciento.

Fosfato Redonda. — Es un fosfato de aluminio natural con 30 a 40 por ciento de P_2O_5 ; se encuentra en las Islas Redonda, Alta Vela, Sombrero, Navassa, en las Antillas y en el islote del Grand-Condeshable (Guayana).

Los primeros ensayos efectuados por Wagner y Grandean con el

uso de estos fosfatos dieron resultados negativos, pero ulteriores ensayos experimentales de Andouard, efectuados con fosfatos del Grand-Condestable, parece que tienen una eficacia igual a la de las Fosforitas y que esta acción es debida a la solubilidad de su P_2O_5 en solución de ácido cítrico.

Todavía no se ha podido establecer el verdadero valor de estos fosfatos porque nuevos ensayos efectuados en Italia por Menozzi y por otros investigadores dieron resultados contradictorios.

Se emplean generalmente para fabricar alumbre y el ácido fosfórico queda como residuo. Andouard analizó varias muestras de estos fosfatos, siendo la composición media la siguiente:

P_2O_5	39,10
SiO_2	1,70
SO_3	0,06
CO_2	vestigios
Cl.	vestigios
Al_2O_3	25,59
Fe_2O_3	8,03
CaO	1,40
MgO.	vestigios
Agua volátil al rojo....	23,74
Pérdidas	0,38

La proporción de P_2O_5 varía entre los siguientes límites: 20 a 30 por ciento (Redonda); 31 por ciento (Sombrero y Nevassa); 22 por ciento (Alta Vela).

El ácido fosfórico es muy soluble en el citrato de amonio alcalino, pero insoluble en los ácidos débiles y muy especialmente en el ácido cítrico al 5 por ciento.

Se ha encontrado un fosfato de aluminio y de potasio al que Casoria dió el nombre de Palmerita en homenaje al profesor Palmieri (Italia).

Tiene el aspecto de un caolín, es untuoso al tacto y es completamente soluble en solución de citrato amonio.

La composición centesimal es la siguiente:

P_2O_5	37,098
SiO_2	0,364
Al_2O_3	22,893
Fe_2O_3	1,172
K_2O	8,044
Na_2O	0,024
NH_3	0,613
H_2O (100°)	7,865
Pérdida por calcinac..	21,294

Glaser propuso eliminar el aluminio de los fosfatos minerales que lo contienen al estado de fosfato, por medio de una legía alcalina en frío o en caliente que lo disuelve, luego lo precipita con una corriente CO_2 y de este modo regenera nuevamente la solución alcalina (Na_2CO_3) que luego se la caustifica con cal.

Brechas óseas. — Se encuentran generalmente en las cavernas; como los coprolitos, están constituidas por depósitos de huesos fósiles y conservan su forma originaria (tigres, hienas, lobos, osos, bueyes, ciervos, caballos, elefantes, etc.), pertenecen generalmente a animales de la fauna terrestre.

Van acompañadas de limo, de arena y de fragmentos de rocas que forman el relleno de las cavernas.

No presentan interés industrial alguno, se han encontrado en Francia (Hérault), en Argelia (Orán), en Franconia (Gailenreuth), en Carniola (Adelsberg), en Inglaterra (Suffolk y Norfolk), etc.

En una caverna de Minerva, en Hérault, A. Gautier ha encontrado un depósito de fosfatos minerales mezclados con huesos de animales cuaternarios que además de contener fosfato tricálcico, demostró la existencia de un fosfato harinoso constituido por fosfato bicálcico hidratado y fosfato de aluminio.

Contienen:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	50 a 55 %
Calcáreo.....	27 —
FePO_4 y AlPO_4	3 —

Conchas fósiles. — Forman otra clase de depósitos fosfatados fósiles que pueden agruparse con el de las brechas óseas; se diferencian de éstas por la cantidad de calcáreo, que es mayor. Se han encontrado conchas fósiles parcial o totalmente fosfatadas, la presencia del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es debida al transporte de este material por el agua.

Las conchas de Lingula, de Orbicula, de Cornularia, de Serpula, etc., contienen fosfato tricálcico, pero no tienen aplicación alguna bajo el punto de vista industrial.

C. Sedimentos de la época actual y residuos de animales

Guanos, guanos levigados y fosfatos coralinos. — Los depósitos de guanos son constituidos por la acumulación de deyecciones de pájaros marinos, por sus restos y nidos y por los esqueletos de animales mamíferos que viven de la caza de estos pájaros, denominados *guanaes*

(cornoranes, alcatraces, pelícanos, etc.). Forman un verdadero sedimento de la época cuaternaria y se encuentran en el Perú, en las Antillas, en Oceanía, en Australia y en el archipiélago Indiano.

Se caracterizan los guanos por contener cantidades muy apreciables de sustancias solubles en agua. La parte soluble no es constituida solamente por fosfatos solubles, uratos, oxalatos, etc., sino también por fosfato tricálcico que es solubilizado por las sales presentes en las aguas de infiltración o provenientes del mar (cloruros y nitratos de sodio y amonio).

Se constatan en los guanos las siguientes sustancias:

- 1° Ácido úrico, en parte combinado con amoníaco y con cal;
- 2° Ácido oxálico, combinado al amoníaco y a potasio;
- 3° Ácido fosfórico al estado de sal de amonio de potasio y de calcio;
- 4° Pequeñas cantidades de sustancias grasas;
- 5° Arena cuarzosa y ferruginosa.

Existen diferentes clases de guanos de los que hemos explicado su formación al hablar de la génesis de los depósitos de fosfatos naturales, pero los recordaremos para dar una exposición más completa al respecto. Así, existen:

a) *Guanos azoados*, formados en regiones poco lluviosas y que contienen por consiguiente mucha sustancia azoada y pocos fosfatos.

b) *Guanos fosfatados*, corresponden a regiones menos secas y tienen mayor cantidad de sustancias fosfatadas que de azoadas, por descomposición y eliminación de estas últimas sustancias al estado de amoníaco o de ázoe.

A esta clase de guanos pertenecen los de las islas Lobos (2,44 % de N y 20,9 % P_2O_5), los de la isla Mejillones (0,3 a 0,8 % de N y 70 % de $Ca_3(PO_4)_2$), el de la isla Las Aves (0,3 a 0,4 % de N y 48 a 64 % $Ca_3(PO_4)_2$), el de la isla Sidney (0,28 % de N y 70 % de $Ca_3(PO_4)_2$), y el de Cabo Verde (con 0,3 % de N y 23 a 24 % de $Ca_3(PO_4)_2$).

En ciertos casos la lixiviación del guano llega aún más allá del enriquecimiento en fosfato tricálcico, tiene lugar una metamorfosis del estrato calcáreo inferior.

Esto ha sucedido con el guano de la isla Jarvis, que se encuentra separado del calcáreo por un estrato de yeso (60 cm) formado a expensas de reacciones secundarias entre el guano y el calcáreo.

La acción del agua sobre los guanos con calcáreo se efectúa por el reemplazo del ácido carbónico del calcáreo por el ácido fosfórico de los compuestos fosfatados solubles del guano (guano de la Oceanía, de las islas de la Malesia y de África).

c) *Guanos de roca*, son los constituidos por bancos calcáreos recubiertos por deyecciones de animales o esqueletos de los mismos y son los que han servido de base para la formación de los guanos fosfatados.

Estos guanos son utilizados directamente o son sometidos a un tratamiento ácido para disgregarlos y hacerlos más solubles o asimilables.

Composición química de los guanos

	Fabellón de Pica	Huanillos	Lobos	Chinchas	Chipana	Patache	Navassa	Curaçao	De pájaros frescos	De murciélagos	Cuba
P ₂ O ₅	11,48	11,83	12,07	12,07	12,17	12,24	36,91	39,66	12,51	2,3 a 9,3	26,77
Materias orgánicas y sales amoniacales.	56,20	48,56	62,40	58,52	60,16	38,80	4,84	0,80	62,36	»	4,72
CaO	9,94	10,70	10,23	10,57	10,71	10,83	39,77	52,04	12,55	»	31,68
Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	5,26	6,33	3,57	3,40	6,31	5,26	10,28	0,40	1,78	»	1,20
Sales alcalinas.....	5,71	2,85	4,07	7,56	5,15	15,75	»	»	9,02	0,3 a 1	1,09
SiO ₂ , arcilla, etc....	5,56	17,28	1,80	1,46	1,72	1,04	2,74	0,70	1,78	43 a 72	»
No dosados.....	5,85	2,45	5,86	6,12	3,78	16,08	5,46	6,40	»	»	31,84

A. Hutin (*Boll. Inst. Int. Agr.*, Roma, 1915) demuestra que los guanos de las islas Chinchas son de constitución compleja y que nada prueba que los elementos se encuentren combinados como los análisis lo suponen, porque en todas las determinaciones ha encontrado una cantidad superior a 100.

Hace observar que el cloro abunda en los guanos fosfatados; así, para los siguientes guanos, ha encontrado :

Guano fosfatado.....	9,70 % de cloro
Guano azoado.....	3,46 —

La cantidad apreciable de cloruros (Na y K) que contienen, los hacen muy delicuescentes, y que sufran pérdida de ázoe por descomposición o que corroan las bolsas por hidrólisis de estas sales.

Consignamos a continuación los resultados analíticos de diferentes muestras de guanos de las islas Chinchas :

	I	II	III
Cl.....	6,50	7,21	0,15
SO ₄ H ₂	5,65	5,18	3,51
P ₂ O ₅	7,90	7,73	8,79
CaO(CO ₂ ").....	0,30	0,17	2,53
CaO(PO ₄ ").....	8,99	9,55	10,50
CO ₂	0,15	0,13	2,10
N.....	2,98	3,19	9,27
MgO.....	4,20	4,04	0,90
Fe ₂ O ₃	4,90	4,40	0,70
K ₂ O.....	4,08	3,93	3,02
Al ₂ O ₃	0,19	0,18	0,16
Materia orgánica (por calcinac.).....	14,20	16,08	56,08
H ₂ O.....	4,25	4,50	4,50
Residuo insoluble.....	40,00	40,10	3,02

Las últimas experiencias analíticas efectuadas con un guano fosfatado de Perlis (Malesia, protectorado inglés) confirman que:

1° El nitrógeno que contiene no aumenta notablemente el valor fertilizante del guano fosfatado de Perlis;

2° Una buena parte del fosfato de cal se encuentra al estado de fosfato bicálcico, siendo el P₂O₅ soluble en los ácidos y con caracteres análogos al de las Escorias Thomas;

3° La composición es la siguiente:

Fe ₂ O ₃	2,72 %
Al ₂ O ₃	4,67
CaO.....	27,33
MgO.....	1,34
K ₂ O, Na ₂ O.....	0,76
Cl.....	0,14
SO ₃	3,00
CO ₂	4,63
H ₂ O.....	5,61
N { amoniacal. 0,03 nitríco... 0,21 orgánico.. 0,08 }	0,32
P ₂ O ₅	21,13

correspondiendo a 46,12 por ciento calculado como Ca₃(PO₄)₂.

El porcentaje de P₂O₅ soluble es:

1° En agua.....	0,002 %
2° En solución ácido cítrico al 2 por ciento..	10,70
3° En solución citrato amonio neutro.....	3,55

Según otros análisis de Soerabaja (1911), contiene las siguientes cantidades de P₂O₅ soluble en los diferentes reactivos:

1º En el reactivo Wagner.....	vestigios
2º En el reactivo Petermann	1,35 %
3º En solución ácido cítrico 2 por ciento (5 gr. de abono + 250 cm ³ de solución).....	10,58
4º En solución ácido cítrico 2 por ciento (1 gr. de abono + 250 cm ³ de solución).....	14,10
5º En solución de ácido clorhídrico 25 por ciento (5 gr. de abono + 250 cm ³ de solución).....	14,73
6º En solución ácido nítrico y clorhídrico durante media hora a temperatura de ebullición.....	15,43
7º En ácido nítrico y sulfúrico.....	16,28

A estos guanos debemos agregar los *guanos de murciélagos*, constituidos por los restos de estos animales que llenan las cavernas o los lugares donde se refugian o habitan en la época invernal.

Se encuentran en la isla Ceylan, en el archipiélago Indiano, en Norte América (Arkansas y Texas), en Venezuela, Colombia, Las Antillas, Hungría, Bohemia, Francia, Argelia, Egipto, Italia, etcétera.

E. F. Miller (*Boll. Inst. Int. Agric.*, Roma, 1914) ha estudiado analíticamente una serie de guanos de murciélagos cuyos resultados consignamos a continuación :

Localidad	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Materias volátiles
Carlsbad (Nuevo Méjico).....	4,24	2,31	1,28	»
Monte Guadalupe (Nuevo Méjico)..	1,77	2,68	0,41	40
Torreón (Nuevo Méjico).....	10,82	1,08	1,01	»
Oregón (Montana).....	8,10	2,06	0,58	»
San Juan (Puerto Rico).....	1,00	3,40	0,21	»
Santo Domingo (Haití).....	11,84	4,80	1,61	»

Las variaciones anotadas las atribuye a la presencia de sustancias extrañas, a fragmentos de rocas y a la descomposición de sustancias orgánicas con pérdida de amoníaco.

Huesos. — Proviene generalmente de los establecimientos de carne, de los frigoríficos que extraen de los animales bovinos, porcinos y equinos todas las sustancias y productos que de éstos pueden retirar.

Existen ciertos yacimientos de huesos fósiles pero de poca importancia técnica y comercial.

La composición media de los huesos es la siguiente :

Humedad.....	12 $\frac{0}{10}$
Materia orgánica.....	28
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	42
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	2
Substancias grasas.....	10
Cenizas	5

Los huesos en la agricultura se emplean frescos, o pulverizados o desengrasados y desgelatinizados, en este último caso se retira la gelatina y las substancias grasas según los procedimientos que indicaremos más adelante.

En ciertos casos se recurre al método de solubilización con ácido sulfúrico (Superfosfatos de huesos) o con ácido clorhídrico y precipitación al estado de fosfato bicálcico (Fosfato de huesos precipitado).

2. ARTIFICIALES

a) Base científica

Las substancias fosfatadas naturales que hemos descripto anteriormente pueden ser utilizadas directamente como medios fertilizantes, pero la acción de éstas es reducida y lenta, porque el fósforo se encuentra generalmente al estado de fosfato tricálcico, producto insoluble en agua y que requiere ser transformado en otras sales solubles para que los vegetales puedan asimilarlo fácilmente.

Para que la fertilización de una tierra de labrantío sea provechosa, es necesario que los productos usados como abonos no permanezcan en la superficie de la parte cultivada, sino que éstos puedan difundirse uniformemente entre las partículas terrosas y ser absorbidos por las extremidades radicales de los vegetales lo más rápidamente posible.

De tal modo que, si abonamos una tierra con apatitas o fosforitas que contienen el fósforo al estado insoluble, no obtendremos una fertilización rápida sino muy lenta, y la acción del abono no se apreciará mayormente; es muy natural también que al respecto existan tierras muy ácidas que puedan facilitar la asimilación de estos fosfatos por parte de las plantas, como también existir en la tierra ciertas substancias salinas que favorezcan la absorción o que las mismas raíces segreguen substancias ácidas que los disuelven, pero esto será tema de otro capítulo que desarrollaremos más adelante.

Resulta por consiguiente muy evidente que los abonos fosfatados solubles en agua o solubilizados por causas físicas, químicas o biológicas sean más preferibles que los que no se difunden o son insolubles en agua o en otros medios aconsejados en cada caso, para determinar su valor como medios fertilizantes.

Como el ácido fosfórico de los fosfatos naturales se encuentra bajo una forma insoluble, la industria química de los abonos modifica su aspecto físico y su constitución química nos suministra abonos que son fácilmente asimilables, los transforma en productos cómodos de distribuir o también los reduce a una masa menor, los concentra para disminuir en lo más mínimo los gastos de transporte.

Técnicamente, se establece el valor de un abono fosfatado determinando la cantidad de P_2O_5 total y fijando la proporción de éste que es soluble en agua, en solución de citrato amonio neutro o alcalino o en solución de ácido cítrico y también en soluciones de ácidos minerales y orgánicos diversos según los productos fosfatados tratados, porque para cada clase se fijan de antemano las condiciones físicas y químicas que debe reunir para establecer el valor o precio por unidad de P_2O_5 soluble en tal o cual reactivo.

El P_2O_5 soluble en agua es el que corresponde al fosfato monocalcico o a los fosfatos alcalinos, de acuerdo con las experiencias de Way, Millot, Joulie, Woelker, Heyden, Schloesing, Petermann, Le-franc, Wagner y muchos otros investigadores, se sabe que el P_2O_5 soluble sufre transformaciones químicas al contacto de las bases existentes en la tierra y que se transforma en fosfatos insolubles como el fosfato bicálcico, fosfato de hierro, de aluminio y de magnesio, fenómenos que en términos químicos se conocen con el nombre de retrogradación.

La facultad de los fosfatos transformados o solubilizados, de ser solubles en agua, no reside solamente en la mayor o menor cantidad que se disuelve en este elemento, sino que gracias a esta propiedad puede difundirse uniformemente en el terreno y ser aprovechado totalmente por las plantas, porque entonces se encuentra repartido homogéneamente entre cada grano de la tierra.

Si la tierra fuese esencialmente ácida estos fosfatos permanecerían tal cual sin reaccionar con las bases terrosas, y en lugar de ser benéficos para los vegetales obrarían como substancias venenosas por la acción corrosiva ácida sobre los pelos radicales.

De modo que es muy necesario conocer no solamente la calidad del abono fosfatado sino también el carácter o clase de tierra de que se dispone.

Además del agua como medio analítico solubilizante se utiliza una solución de citrato amonio, la que disuelve el fosfato bicálcico, el fosfato de aluminio y el de hierro.

Las determinaciones de Fresenius, de Neubauer y de Lueck confirman que el fosfato tricálcico permanece insoluble en presencia de una solución de citrato de amonio, mientras que el fosfato mono y el bicálcico se disuelven con facilidad.

Según Joulie y Petermann debiera utilizarse el citrato de amonio alcalino como medio químico para determinar el P_2O_5 asimilable de un abono fosfatado, porque está dotado de la propiedad de disolver el fosfato de hierro y el de aluminio bien pulverizado.

La difusión del P_2O_5 soluble en la solución de citrato amonio neutro o en la alcalina es más lenta que la que corresponde al P_2O_5 soluble en agua, como lo ha demostrado la experiencia en la utilización de los abonos.

Si se desea una acción rápida debe usarse un fosfato que presente la mayor cantidad de su fósforo soluble en agua, mientras que si la acción de este elemento debe producirse lentamente o con el tiempo no hay inconveniente que se empleen fosfatos cuyo fósforo es solamente soluble en soluciones de citrato. En este caso el estado de división del fosfato y de los granos de la tierra influyen grandemente sobre el rendimiento, como lo ha demostrado Wagner con experiencias clásicas y llevadas con sumo cuidado.

Así, abonando con fosfato bicálcico cuyos granos tenían el siguiente diámetro: menor de 0,5 milímetros; 0,5 a 1; 1 a 2; 2 a 3; 3 a 4, el rendimiento fué de 100, 92, 64, 44 y 37 respectivamente.

En resumen, se establece en todos los análisis de abonos fosfatados las siguientes determinaciones de P_2O_5 :

1° P_2O_5 soluble H_2O ;

2° P_2O_5 soluble en H_2O y en citrato;

3° P_2O_5 insoluble o soluble en ácidos minerales.

Se determina también en ciertos casos el P_2O_5 soluble solamente en solución de citrato (Joulie).

Estas determinaciones sirven de base para fijar el valor de un abono fosfatado como medio fertilizante.

Existen otras substancias fosfatadas que requieren métodos analíticos diversos (escorias, fosfatos fósiles), en las que se determina el P_2O_5 soluble en el reactivo de Wagner o en el de Petermann.

b) Descripción y modo de preparación de los abonos

Después de haber expuesto brevemente lo que se entiende por fosfatos insolubles o solubles o por ácido fosfórico difícilmente o fácilmente asimilable, tócanos ahora definir los *abonos fosfatados artificiales*, llamados también químicos, porque son productos de la industria química, que transforma el P_2O_5 insoluble en una forma fácilmente asimilable o soluble, previo enriquecimiento físico o químico de $Ca_3(PO_4)_2$ en el fosfato de origen. .

La sinopsis de clasificación de los abonos fosfatados nos recuerda que los habíamos dividido en cuatro clases, a saber :

- D. De huesos ;
- E. Superfosfatos o perfosfatos ;
- F. Termofosfatos ;
- G. Productos de desfosforización.

D. Fosfatos artificiales de huesos

Los huesos naturales nos suministran una serie de abonos fosfatados de riqueza variable en P_2O_5 , según los tratamientos que se hacen sufrir a los productos óseos.

Podemos obtener :

- a) Huesos desengrasados ;
- b) Huesos desgelatinizados ;
- c) Huesos precipitados o fosfatos de hueso precipitados ;
- d) Cenizas de huesos ;
- e) Negro animal o de refinería, etc.

a) *Huesos desengrasados*. — La extracción de las sustancias grasas de los huesos puede efectuarse física o químicamente :

1° Desengrasado físico. Los huesos molidos son puestos en unos cestos de hierro colocados en agua hirviente ; la ebullición se prolonga por un cierto tiempo y la grasa sobrenada en la superficie del agua.

Si se opera con el vapor de agua, se extrae además de las sustancias grasas una parte de la gelatina u oseína ;

2° Desengrasado químico. Se denomina con este nombre porque se utilizan verdaderos disolventes de las grasas (bencina, sulfuro carbono, éter de petróleo, tetracloruro de carbono, etc.), los que después de

haber disuelto las sustancias grasas se recuperan por destilación. Este procedimiento deja intacta la gelatina.

Los huesos sometidos a este tratamiento contienen solamente 1 por ciento de sustancias grasas. Como estos huesos contienen todavía sustancias orgánicas (gelatina) sufren alteraciones profundas con pérdida de materia nitrogenada, su composición media es la siguiente:

H ₂ O.....	6 a 10
N.....	3,5 a 4
P ₂ O ₅	20 a 26
K ₂ O.....	0,2 a 0,3
CaO.....	30 a 32
MgO.....	1 a 1,5

Para impedir que se alteren, se pulverizan y se les añade sustancias antisépticas.

b) *Huesos desgelatinizados*. — Son productos residuos de la fabricación de la gelatina. La industria de los abonos trata los huesos colocados en autoclaves con vapor de agua para extraer la gelatina y la cola.

Las materias orgánicas se disuelven totalmente y por acción del vapor de agua bajo presión se transforma la oseína en gelatina, la que se recoge, quedando como residuo la parte mineral de los huesos, que es quebradiza y fácil de pulverizar.

100 gramos de huesos naturales producen 65 gramos de huesos desgelatinizados.

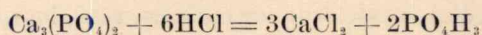
La composición de éstos varía entre los siguientes límites:

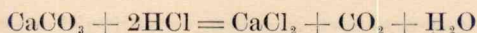
H ₂ O.....	6 a 12 %
Arena.....	1 a 3
Ca ₃ (PO ₄) ₂	60 a 70
CaCO ₃	3 a 6
N.....	0,9 a 1,8

En la agricultura son utilizados directamente o son transformados en superfosfatos.

c) *Fosfatos de hueso precipitados*. — Los huesos previamente desengrasados, son tratados con HCl (5° Bmé.), que disuelve la parte mineral y deja insoluble la sustancia orgánica que conserva la forma del hueso.

El proceso químico se mantiene durante varios días, y se efectúa de acuerdo con las siguientes ecuaciones:





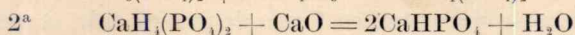
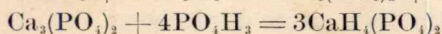
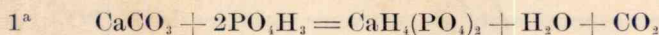
Por cada 100 gramos de huesos son necesarios 80 a 90 gramos de HCl puro.

La oseína que ha quedado como materia insoluble es transformada en gelatina.

La solución ácida se retira solamente cuando marca 20° Bmé. y se la precipita con la cantidad exacta de lechada de cal para neutralizar exactamente el HCl libre y para formar el $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ o CaHPO_4 . Separado este producto por decantación o filtración, se prensa y se seca a 60° C.

Resulta un producto que contiene 30 a 40 por ciento de P_2O_5 soluble en ácido cítrico.

De acuerdo con las siguientes ecuaciones es suficiente agregar una molécula de (CaO) por cada molécula de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, sin contar la cal necesaria para saturar el ácido libre. El proceso de preparación se efectúa en dos fases:



d) *Cenizas de huesos.* — Según la mayoría de los libros que tratan de abonos, debiera existir en la República Argentina grandes yacimientos de huesos de rumiantes al pie de nuestra cordillera de los Andes, pero he podido comprobar, por informes del señor director de la oficina de minas, geología e hidrología del ministerio de Agricultura, ingeniero Hermitte, que no existen tales yacimientos; solamente se encuentran huesos diseminados, sin importancia técnica alguna. Según análisis de algunas muestras de huesos sueltos, la composición, según Bobierre, es la siguiente:

C y materias orgánicas.....	3 a 3,5
Residuos silíceos	2 a 8,5
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	66 a 78
CaCO_3	9,8 a 10

e) *Negro animal.* — Entre los abonos provenientes de los huesos es el que ha tenido mayor aplicación hasta hace solamente 20 años. Se obtiene por calcinación directa de los huesos naturales en vasijas cerradas.

El producto obtenido es negro y esponjoso, decolora los líquidos y productos industriales y es muy usado con este objeto en las fábricas

de azúcar y de glucosa para decolorar los líquidos azucarados o jarabes.

Lo que se vende como abono es el negro animal que ha servido para decolorar, es un producto residuo, o de desecho de dichas fábricas.

Según Charpentier, un negro animal puro debe tener la composición siguiente:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	75 %
CaCO_3	9
CaS_2	4
FeS	3
C	9

Como medio fertilizante se distinguen dos clases :

1ª Los de refinerías ;

2ª Los de azucarerías.

Los de refinerías son untuosos al tacto (cuando húmedos) y se presentan bajo el aspecto de un polvo homogéneo.

Contienen generalmente proporciones variables de $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$, desde 45 a 69 por ciento y 1 a 3 por ciento de nitrógeno.

Los de azucarerías se presentan en forma de granos más o menos gruesos, no contienen cantidad apreciable de nitrógeno ; su riqueza en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es de 65 a 75 por ciento.

E. Superfosfatos o perfosfatos

Se entiende con este nombre el producto que resulta del tratamiento sulfúrico de los fosfatos minerales o de los huesos desengrasados y desglatinizados, para transformar el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en fosfato soluble (mono o bicálcico).

Con este procedimiento se obtienen fosfatos de rápida asimilación y de fácil fijación en la tierra.

J. de Liebig (1840) fué el primero que ideó el tratamiento sulfúrico de los huesos o fosfatos para solubilizarlos, y Lawes y Gilbert establecieron la primera fábrica en Depford (1843), que trataba una mezcla de huesos y de coprolitos.

En 1846, J. Muspratt estableció la primera fábrica importante en Liverpool, y recién en Francia fué establecida por Rohart en el año 1850.

Durante el transcurso del siguiente decenio se instalaron otras fá-

bricas en Inglaterra y Alemania, y en ésta solamente se abrieron 12 (1860).

Al principio los fosfatos o materias fosfatadas que sometían al tratamiento con ácido sulfúrico eran constituídos por negro animal, guanos, huesos, etc., pero cuando aparecieron en el comercio europeo los fosfatos americanos y los noruegos las fábricas tuvieron que modificar sus instalaciones, reemplazando los molinos comunes por otros más perfeccionados y utilizando cámaras de reacción para efectuar el ataque en las mejores condiciones técnicas aconsejadas por los estudios físico-químicos de la reacción (1880).

Ya en 1890 se modificaron fundamentalmente las instalaciones de estas usinas, adoptándose trituradores, pulverizadores, tamices mecánicos, cámaras de reacción y de recuperación de productos gaseosos, estufas para secar el producto final, etc.

En la época presente se conoce en todos sus detalles el proceso de preparación, el de retrogradación y todo lo concerniente a esta industria que está íntimamente ligada a la del ácido sulfúrico, necesario para la preparación de los superfosfatos.

A esta clase de superfosfatos o perfosfatos o simplemente *super* como se los denomina abreviadamente, pertenecen los siguientes :

- a) Superfosfatos de huesos ;
- b) — de minerales ;
- c) — de precipitado mineral ;
- d) — doble ;
- e) — triple ;
- f) — diversos ;
- g) Pirofosfatos.

a) *Superfosfatos de huesos*

Pueden ser preparados con huesos naturales o con huesos desengrasados y sin gelatina o también con huesos calcinados.

Los productos que resultan del tratamiento sulfúrico presentan composición diversa según el producto de origen.

✕ Se presentan generalmente bajo el aspecto de un polvo gris, de olor característico, de reacción ácida, soluble en agua y gozan de la propiedad de no retrogradar, por esto se valoran más que los superfosfatos minerales. ✕

Contienen 16 por ciento de P_2O_5 soluble en citrato y 0,5 a 1 por ciento de nitrógeno.

El negro animal puede servir igualmente para preparar superfosfatos que contienen 15 a 18 por ciento de P_2O_5 soluble en el agua y en la solución de citrato. Son de color obscuro.

b) *Superfosfatos minerales*

Son los productos resultantes del ataque con ácido sulfúrico de las fosforitas, apatitas y otras variedades de fosfatos minerales o naturales.

Su aspecto es de un polvo color gris obscuro más o menos claro, químicamente hablando se compone de fosfatos mono, bi y tricálcico, ácido fosfórico libre, ácido sulfúrico, sulfato de calcio, sales de hierro, de aluminio, de magnesio, fluoruros, cloruros, etc., y en ciertos casos un poco de manganeso y de nitrógeno (en el caso del SOH_2 recuperado de la industria de los explosivos).

El proceso industrial y el conjunto de reacciones que se producen en dicho tratamiento lo describiremos más adelante (*Teoría de solubilización*).

Se garanten generalmente los superfosfatos minerales con un título que oscila entre los siguientes límites: 12 a 14, 13 a 15, 14 a 16, 15 a 17, 16 a 18, 17 a 19 y 19 a 20 por ciento de P_2O_5 .

Se encuentra el P_2O_5 en tres formas diferentes y principales:

- 1° P_2O_5 soluble en agua, que es el más caro;
- 2° P_2O_5 retrogradado o insoluble en agua, pero soluble en solución de citrato, que tiene menos valor comercial;
- 3° P_2O_5 insoluble, que no se tiene en cuenta cuando se avalúan estos productos.

Los superfosfatos derivados de las apatitas son generalmente productos muy estimados en el comercio agrícola porque no hay peligro que sufran el fenómeno de retrogradación, la mayor parte o la casi totalidad del P_2O_5 es soluble en agua y no contiene sales que puedan hacer retrogradar el producto.

Los superfosfatos derivados de las fosforitas, de los nódulos y otros minerales fosfatados contienen óxido de hierro y de aluminio que originan el proceso inverso de solubilización, lo retrogradan, es decir, transforman las formas solubles de los fosfatos alcalinotérreos en fosfatos insolubles (Al-Fe).

Por esta causa, se puede solamente establecer el valor de éstos cuando se tiene la cantidad de P_2O_5 soluble en agua y en citrato; generalmente las tres cuartas partes del P_2O_5 soluble debe serlo en agua

TEORÍA DE SOLUBILIZACIÓN

La acción química del H_2SO_4 sobre los fosfatos insolubles depende de un sinnúmero de factores no solamente de índole física (estado de división de porosidad, etc.) sino esencialmente de carácter químico, de constitución de los mismos fosfatos; por consiguientes, al tratar de exponer la teoría de solubilización por acción del H_2SO_4 , es necesario tener en cuenta los cuerpos o productos que acompañan generalmente al fosfato tricálcico, producto éste base de los fosfatos naturales, sean de origen mineral u orgánico.

Debemos por consiguiente considerar:

El fosfato trimagnésico ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$);

El carbonato de calcio (CaCO_3) y de magnesio (MgCO_3);

Los silicatos de composición y constitución variables;

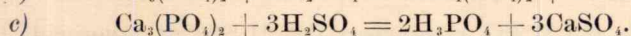
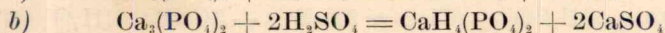
Los óxidos de hierro y de aluminio y los fosfatos correspondientes;

Los fluoruros, predominando el de Ca; y

Las sustancias orgánicas.

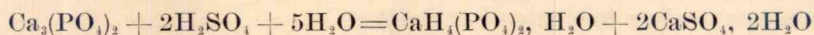
La acción del H_2SO_4 sobre estas sustancias puede ser expresada según las ecuaciones siguientes, basadas en determinaciones especiales y en teorías que han sido confirmadas posteriormente:

1° $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. — En la mayoría de los tratados de química expresan la acción del H_2SO_4 sobre el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ según las ecuaciones siguientes:

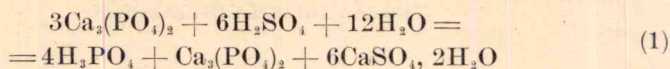


Esta interpretación de los fenómenos que tienen lugar en la acción disolvente del H_2SO_4 es, según Th. Meyer, completamente errónea, porque la solución contiene solamente pequeñas cantidades de cal, aunque se emplee una cantidad de ácido inferior a la calculada.

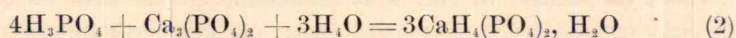
Otros autores expresan las diferentes ecuaciones químicas teniendo en cuenta el agua de cristalización de las sales que se forman y explican la formación de los fosfatos mono y bicálcico por acciones recíprocas secundarias de los productos que se forman al comienzo del tratamiento, así por ejemplo:



esta ecuación sería una reacción condensada, que se efectúa en la práctica según las dos siguientes ecuaciones :

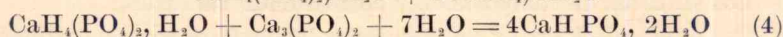
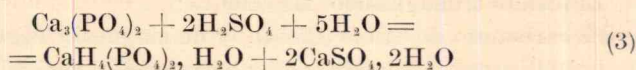


es decir, que un tercio del fosfato queda sin ser atacado y es solamente solubilizado posteriormente por la acción del H_3PO_4 formado :



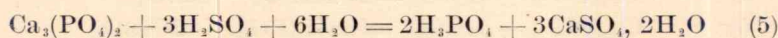
siendo la reacción (1) más rápida e intensa que la (2) por ser el H_2SO_4 más fuerte que el H_3PO_4 .

Si la cantidad empleada de SO_4H_2 es insuficiente para atacar todo el fosfato tricálcico se obtiene primero un fosfato monocálcico y luego éste se transforma en fosfato bicálcico :

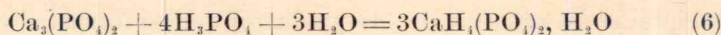


Si la cantidad de ácido está en exceso se obtiene la transformación total del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en H_3PO_4 y el producto obtenido es húmedo y de difícil distribución.

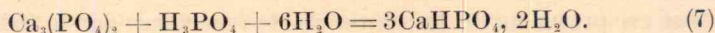
Pero todas estas ecuaciones que tienden a demostrar o demuestran de un modo bastante satisfactorio los fenómenos que se producen en el tratamiento sulfúrico de los fosfatos minerales o de los huesos para solubilizar el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, o transformarlo en una forma más soluble, pueden ser reducidas, según admite Kolb, a tres ecuaciones muy sencillas, a saber :



La formación del H_3PO_4 a expensas del H_2SO_4 es favorecida no solamente por el estado granular o más o menos fino del polvo mineral, sino también por las condiciones propias del H_2SO_4 como ácido, el más fuerte en su acción química. Ahora, la mezcla puesta en las cámaras *ad-hoc*, se calienta por efecto de reacciones exotérmicas y la temperatura se eleva hasta 100 a 110°, condición favorable para que el H_3PO_4 actúe sobre el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ no disgregado según la ecuación siguiente :

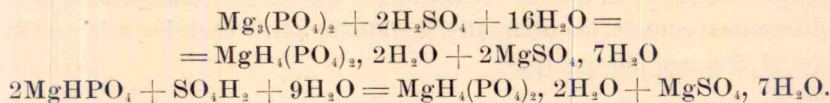


Esto acontece mientras este ácido se encuentra en exceso, pero luego se produce la siguiente reacción :

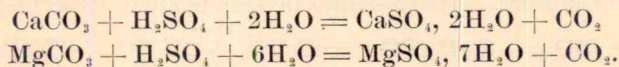


En resumen, la acción del H_2SO_4 es la de transformar el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en sus dos formas solubles las más estables que son: la *mono* y *bicálcica*.

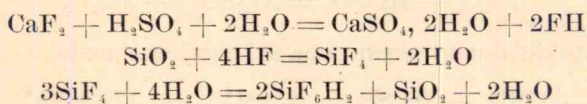
2° *Fosfatos de magnesia*. — La magnesia puede encontrarse al estado de sal neutra o ácida, reacciona con el SO_4H_2 , dando:



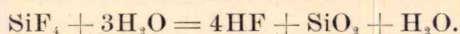
3° *Carbonatos*. — Muchos minerales fosfatados contienen carbonatos de calcio y de magnesia, estos dos reaccionan enérgicamente con el H_2SO_4 , desprendiendo gas CO_2 y mucho calor, lo que facilita la producción de las otras reacciones en el tratamiento sulfúrico de los fosfatos:



4° *Fluoruros*. — El que predomina en la mayoría de los minerales es el CaF_2 que reacciona con el H_2SO_4 dando un producto gaseoso ácido (HF), que a su vez reacciona sobre la SiO_2 dando SiF_4 ; producto éste que no puede permanecer en tal estado sin reaccionar con el agua para dar sílice y ácido hidro-fluosilícico:



o

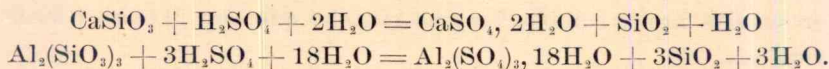


El SiF_6H_2 que se forma, actúa sobre los silicatos presentes (Al, Ca, etc.) dando fluoruros de las bases correspondientes.

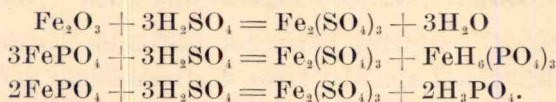
De las reacciones anteriormente expuestas resulta, que según la composición de los minerales fosfatados el fluor que se halla presente bajo la forma de fluoruros simples o compuestos puede ser desprendido totalmente como gas (HF) o reaccionar en parte con otros productos existentes y quedar por consiguiente mezclado con el superfosfato bajo la forma de SiF_6H_2 combinado con bases diferentes.

5° *Silicatos*. — Los silicatos de Ca y de Al que se hallan presentes en muchos minerales fosfatados reaccionan con el H_2SO_4 dando un producto insoluble (SiO_2) más o menos hidratado, que encontrán-

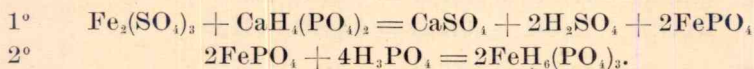
dose en presencia de fluoruros puede reaccionar dando toda la serie de compuestos expresados en las reacciones anteriores (4°):



6° *Hierro*. — Puede encontrarse al estado de fosfato, de óxido libre, de sulfuro o al estado elemental, lo que origina compuestos muy diferentes cuando los minerales fosfatados son sometidos a la acción del H_2SO_4 , así por ejemplo:

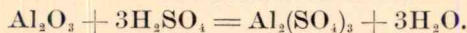


Estos productos reaccionan fácilmente entre sí (hasta llegar a un equilibrio determinado) y con el fosfato monocálcico, dando compuestos insolubles, retrogradando de este modo el superfosfato:

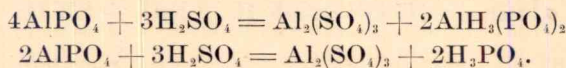


7° *Aluminio*. — Se encuentra al estado de alúmina, de fosfato de aluminio o de silicato de aluminio.

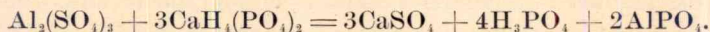
La alúmina se disuelve en el SO_4H_2 transformándose en sulfato de aluminio:



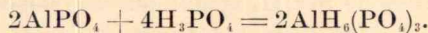
El fosfato de aluminio reacciona del siguiente modo:



El fosfato de aluminio es soluble en el ácido fosfórico y reacciona muy lentamente sobre el fosfato monocálcico, lo que no ocasiona pérdidas tan sensibles del P_2O_5 soluble como la sal correspondiente de hierro.

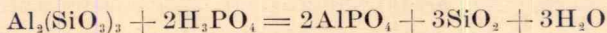


El ácido fosfórico proveniente de otras reacciones, reacciona sobre el AlPO_4 para dar un fosfato ácido.



Pero el silicato de aluminio puede ser la causa de una retrogradación apreciable si no hay exceso de H_2SO_4 , porque el H_3PO_4 formado

a expensas de otras reacciones, reacciona sobre el silicato dando un fosfato de aluminio.



8° *Otras sustancias minerales.* — No pueden ocasionar pérdida de P_2O_5 soluble porque se encuentran generalmente en cantidades pequeñas; estas serían: óxido de manganeso, de cromo, de titano, etc., como también iodo, al estado de CaI_2 que puede en ciertos casos desprenderse al estado gaseoso.

9° *Substancias orgánicas.* — La acción que tiene el H_2SO_4 sobre estas sustancias es de carbonizarlas.

En resumen, el poder disolvente del H_2SO_4 sobre los minerales fosfatados se manifiesta en grado diferente, según la composición química de éstos y el estado físico, como lo demuestra la presencia de ciertos compuestos (carbonatos, fluoruros, cloruros, etc.), que desprenden productos gaseosos (CO_2 , HF , HCl , etc.) que atraviesan la masa del superfosfato en formación (favorecida esta eliminación por la absorción producida por un ventilador) transformándola en una sustancia esponjosa.

El ácido fosfórico que se encontraba combinado con la cal al estado de una combinación insoluble se encuentra en el superfosfato al estado soluble en combinaciones diversas del ácido fosfórico mezclado con ácido sulfúrico libre, sulfato de calcio y de magnesio, sílice, fluosilicatos, etc.

Generalmente el superfosfato sale de las cámaras con 1 a 2 por ciento de fosfato no atacado, pero este porcentaje de la parte insoluble decrece con el tiempo cuando el superfosfato es amontonado, en los depósitos quedando solamente un 0,2 a 0,5 por ciento de fosfato tricálcico.

Con todos los minerales no acontece igual cosa, porque en aquéllos que contienen un porcentaje algo elevado de óxidos de hierro y de aluminio retrogradan, es decir, que el porcentaje de P_2O_5 soluble en lugar de permanecer constante o de aumentar, disminuye sensiblemente y se encuentra en ciertos casos que esta retrogradación alcanza hasta un 2 a 2,5 por ciento.

Todo esto está perfectamente demostrado en la serie de reacciones que expusimos anteriormente al tratar sumariamente la acción del H_2SO_4 sobre los compuestos que acompañan generalmente al fosfato tricálcico. (Véase: hierro y aluminio.)

Estos fosfatos de hierro y de aluminio que se forman por reaccio-

nes secundarias son insolubles en el agua, pero son solubles en los reactivos débiles (como por ejemplo, las sustancias que se encuentran en la tierra: CO_2 , ácidos húmicos, etc.), por consiguiente la parte retrogradada presenta efectivamente un valor igual a la que quedó soluble.

No queremos con todo esto decir, que la presencia de compuestos de hierro y de aluminio no tenga valor alguno en la determinación del valor de un superfosfato, porque no solamente estos elementos son factores de retrogradación sino también lo son los *silicatos* que al reaccionar con el H_2SO_4 depositan sílice gelatinosa sobre los fosfatos de hierro y aluminio, impidiendo de este modo que se disuelvan.

Pero lo que más interesa saber es si el hierro y aluminio están ligados al radical fosfórico o al silícico, porque si están al estado de fosfato (no siendo superior a un 3 %) no sufren mucho la retrogradación, pero sí, al estado de silicatos.

Estas no son solamente las causas de retrogradación de los superfosfatos, porque existen otras que son debidas a fenómenos de otra índole y entre estas podemos citar en primer lugar, la *temperatura* a la que alcanza el superfosfato cuando es colocado en las cámaras de reacción, si la temperatura llega a ser superior de 120° se evapora una parte de agua y los diferentes fosfatos que se forman (en especial modo el monocalcico) como también las otras sales se deshidratan y no pueden cristalizar.

Como el yeso tiene gran avidez por el agua, la quita del $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ y este tiende a transformarse en $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ y en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ por defecto de agua, de igual modo se comportan los fosfatos de hierro y de aluminio que se deshidratan y se transforman en sales insolubles en el citrato de amonio.

Entre las causas que retrogradan al superfosfato debemos agregar las siguientes :

a) La altura a que alcanzan en los depósitos cuando se los almacena, que no debe pasar de 4 metros, es lo aconsejado en la industria ;

b) El estado de agregación y de división del producto influye en un cierto grado ; con dicho fin, se lo almacena después de pulverizado ;

c) El estado de humedad del producto, como también la presencia de un pequeño exceso de H_2SO_4 libre en cantidades adecuadas tiende a conservar el superfosfato e impedir su retrogradación.

Mayores detalles al respecto los expondremos en el capítulo IV,

que trata de la solubilidad de los abonos fosfatados en agua y en soluciones acuosas diversas (salinas y ácidas).

En la representación esquemática que presento en el diagrama n° 1, expongo con la mayor claridad las reacciones principales que tienen lugar en la solubilización de los fosfatos minerales por el H_2SO_4 .

Las sustancias que se hallan comprendidas en los semicírculos son las que acompañan generalmente al *fosfato tricálcico* y que dan origen a toda la serie de compuestos que constituyen los superfosfatos.

Las que se encuentran en los *rectángulos* son los primeros productos que se forman cuando se tratan los fosfatos con el ácido sulfúrico y que permanecen tal cual o reaccionan entre sí para dar lugar a otros cuerpos.

Las que están en los *rectángulos con líneas punteadas* son generalmente compuestos gaseosos que en parte se desprenden o reaccionan con otras sustancias de los mismos fosfatos.

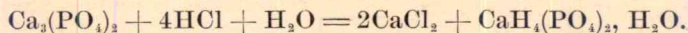
Y por fin, las que se encuentran en los *círculos* son los productos de retrogradación de los superfosfatos.

Se ha aconsejado igualmente utilizar otros ácidos en lugar del ácido sulfúrico, como el clorhídrico y el ácido nítrico, o sino enriquecer previamente los minerales fosfatados por un tratamiento químico a base de SO_2 .

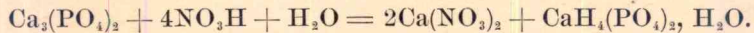
Para dar mayor claridad expondremos con ciertos detalles el proceso químico de los mismos.

a) *Tratamiento con los ácidos clorhídrico y nítrico.* — El tratamiento de los fosfatos por el ácido clorhídrico, transforma el fosfato tricálcico en fosfato monocalcico y en cloruro cálcico, producto éste muy higroscópico y nocivo para la vegetación.

La reacción química es la siguiente:



De igual modo se comporta el ácido nítrico dando como productos finales fosfato monocalcico y nitrato cálcico, este último es tan higroscópico como el cloruro que resulta por el proceso clorhídrico:



La utilización de estos dos ácidos no ha sido nunca recomendada porque estos productos son siempre más caros que el H_2SO_4 , y porque sus sales de calcio son solubles y delicuescentes, mientras

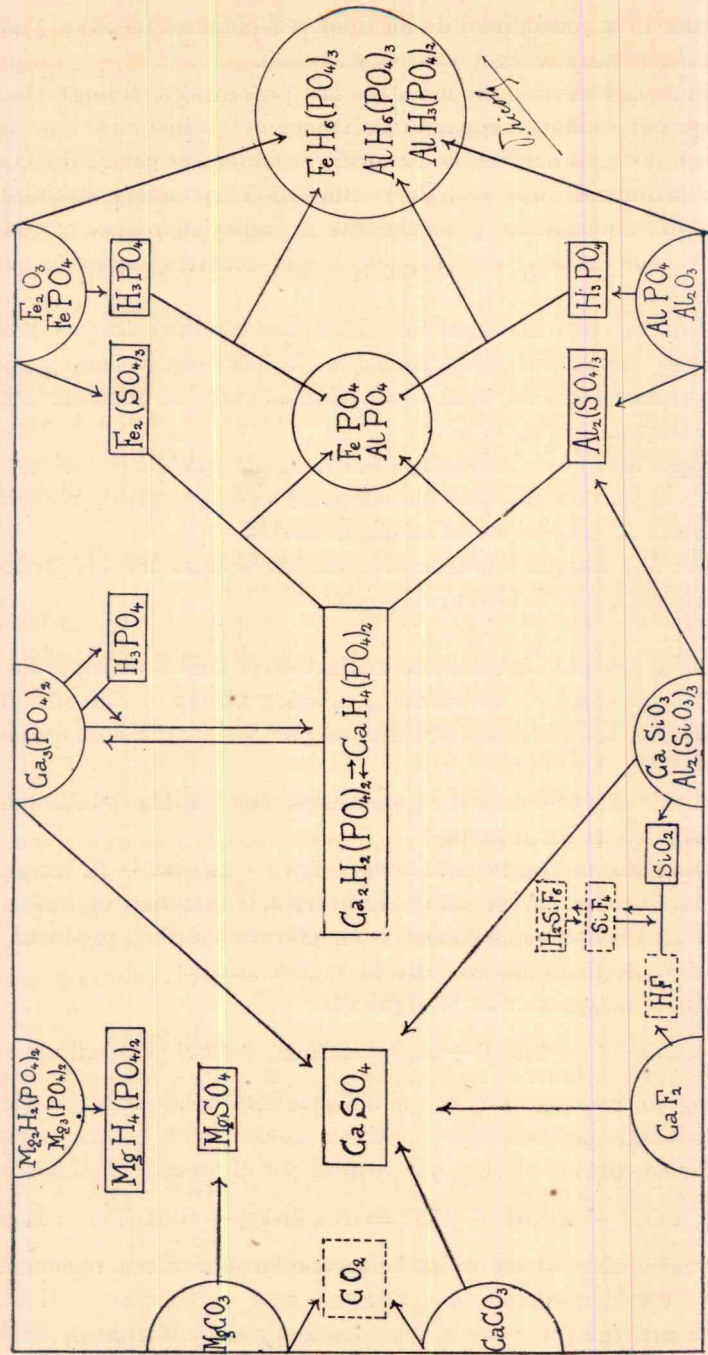
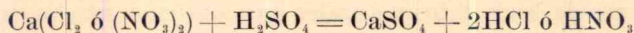


Diagrama número 1

que en el tratamiento seguido hasta el día de hoy en la preparación de los superfosfatos se obtiene el calcio bajo una forma insoluble (CaSO_4), lo que permite un desecado perfecto y una pulverización conveniente para ser utilizados como abonos.

Para obviar en parte estos inconvenientes se aconsejó emplear estos dos ácidos mezclados en parte con H_2SO_4 , el cual transformaría las sales solubles de calcio en una sal insoluble como lo es el CaSO_4 :

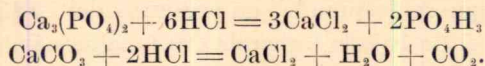


pero en la práctica no dió resultados porque igualmente el producto resultante es pastoso y meloso, lo que no es comerciable.

Con el tratamiento nítrico se obtiene un abono fosfonitrogenado, lo que aumentaría en mucho su valor fertilizante, pero en lo que respecta al precio del superfosfato obtenido no es conveniente porque se puede obtener igual resultado, y con menor gasto, utilizando mezclas de superfosfatos y de otro abono nitrogenado.

De ahí que, por las razones anteriormente expuestas, el empleo de los ácidos clorhídrico y nítrico ha sido desechado.

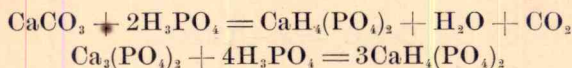
Pero es utilizado el HCl en la fabricación de la gelatina de los huesos previamente desengrasados; éstos son sometidos a la acción del HCl que disuelve el fosfato de cal y de magnesia de los huesos dejando la substancia animal bajo la forma insoluble:



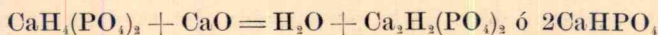
Por consiguiente, el líquido resultante contiene en solución cloruro de calcio y ácido fosfórico, este último se precipita agregando lechada de cal en cantidad tal que neutralice exactamente el ácido clorhídrico libre y forme fosfato bicálcico.

El precipitado obtenido es separado por un filtro prensa y secado a una temperatura de 60° .

El H_3PO_4 y el CaCl_2 que constituyen la solución proveniente del tratamiento clorhídrico, reaccionan entre sí y con los productos de base ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y CaCO_3) para dar fosfato monocálcico, según las siguientes ecuaciones:



este fosfato monocálcico es el que se transforma en bicálcico por la adición de cal:



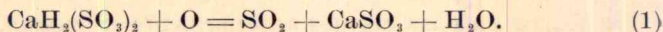
es decir, que se agrega una molécula de cal para una de fosfato monocalcico más la cantidad que corresponde para saturar el HCl libre.

b) *Tratamiento sulfuroso*. — El método sulfuroso fué ideado por C. Ranson y Gouttière, que consiste en tratar los fosfatos pulverizados por el ácido sulfuroso.

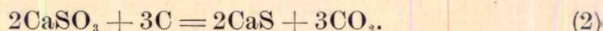
Este método no debe ser considerado como un procedimiento de solubilización del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sino más bien como un método de enriquecimiento de los fosfatos naturales que contienen mucho carbonato de calcio, producto que debe ser eliminado en su mayor parte antes que el fosfato natural sufra el tratamiento sulfúrico.

El $(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O})$ forma con el CaCO_3 una solución de $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$ sin atacar el fosfato.

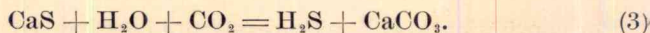
Para utilizar nuevamente el SO_2 empleado, se calienta la solución de bisulfito de calcio, eliminándose de este modo la mitad del SO_2 y se transforma el bisulfito en sulfito :



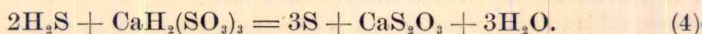
A su vez el CaSO_3 mezclado con carbón es sometido en un horno a alta temperatura teniendo lugar la siguiente reacción (reducción a sulfuro) :



El gas CO_2 que se desprende, en presencia del CaS obtenido y de agua precipita el Ca bajo la forma de CaCO_3 eliminándose SH_2 :

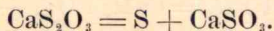


Se hace actuar el H_2S sobre una nueva porción de bisulfito, lo que origina azufre insoluble e hiposulfito soluble :



El azufre que se separa se seca y sirve nuevamente para obtener SO_2 , de este modo queda cerrado el ciclo del tratamiento sulfuroso de los fosfatos.

De igual modo es utilizado el S y CaSO_3 obtenidos por calefacción a 60° del CaS_2O_3 , según la reacción (2) :



Bajo la dirección de Prianisenikov se efectuaron ensayos para utilizar los residuos ácidos de la preparación del trinitrotolueno, que

contienen, después de la tercera nitración, 62,7 por ciento de SO_4H_2 , 2,3 por ciento de NO_3H y 0,3 por ciento de materia orgánica, con el objeto de solubilizar los fosfatos de Viatka,

Los resultados experimentales fueron los siguientes:

	Nitroperfosfato		Perfosfato	
	No secado	Secado a 85°	No secado	Secado a 85°
SO_4H_2 (52° Bmé.) por 20 k. fosfato....	13,2	17,2	13 a 14	13 a 13,5
P_2O_5 total.....	17,2	17,2	17 a 17,1	16,8 a 17
P_2O_5 soluble en citrato.....	»	»	16,4 a 16,7	16,2 a 16,3
P_2O_5 soluble en agua.....	»	»	12,9 a 14,4	12,6 a 13,7

Los nitroperfosfatos resultaron ser más secos y pulverulentos que los demás.

No solamente ensayaron este ácido residuo, sino también el que proviene de la purificación de los petróleos (SO_4H_2 a 931 gr. por mil — $D = 49,6$ Bmé.), con el cual prepararon superfosfatos de los huesos que contenían 21 por ciento de P_2O_5 y de los fosfatos de Viatka, el superfosfato resultó con una riqueza de 14,27 por ciento P_2O_5 total y 12,74 por ciento de P_2O_5 soluble en agua.

W. I. Sazanov, D. N. Prianschnikov y W. P. Kotschetkov establecieron las condiciones técnicas de preparación de los superfosfatos partiendo de las fosforitas rusas de Kostroma y de Kasan; estas condiciones son las siguientes:

1ª Se necesitan 1400 a 1500 centímetros cúbicos de SO_4H_2 por cada 2 kilogramos de fosforitas;

2ª A una temperatura comprendida entre 100 a 110°, un aumento de ácido facilita la disolución y progresa la parte de P_2O_5 soluble en agua y también aumenta la higroscopicidad;

3ª A temperaturas mayores la solubilidad del P_2O_5 total es mayor, pero la parte soluble en agua disminuye sensiblemente, como también el agua higroscópica;

4ª A temperaturas bajas, el producto resultante es poroso y mucho más ácido.

Ulteriores estudios efectuados por Kasakov, Kocetkov y Koblikov, bajo la dirección de Prianschnikov, sobre el modo de obtener la casi totalidad del P_2O_5 de las fosforitas rusas solubles en ácido sulfúrico, llegaron a las siguientes conclusiones:

1ª Utilizaron ácidos del 10 al 50 por ciento de SO_4H_2 y agitadores del tipo Gatermann, que daban 300 a 1800 vueltas por minuto, obser-

varon que la espuma (CO_2) que se formaba disminuía sensiblemente con el aumento de la velocidad de rotación del agitador ;

2ª El óptimo de rotación fué determinado en cada caso y pudieron comprobar que este óptimo depende del tamaño del agitador, de la forma del recipiente, de la cantidad y calidad de la masa, del grado de concentración del ácido, etc. Conociendo todos estos factores se puede obtener el mejor rendimiento.

Si la agitación es incompleta, la solubilización es insuficiente, no es total ;

3ª Usando soluciones de ácidos diferentes, la cantidad que se solubiliza varía según los siguientes números :

Con SO_4H_2 al 10,19 por ciento se separa el 99 por ciento del P_2O_5 total ;

Con SO_4H_2 al 40,00 por ciento se separa el 92,55 por ciento del P_2O_5 total ;

Con SO_4H_2 al 50,00 por ciento se separa el 90,40 por ciento del P_2O_5 total ;

4ª Si se mojan previamente las fosforitas y se las trata luego con SO_4H_2 a 30°C . con una agitación continua de la masa durante 10 minutos se consigue solubilizar el 95,67 por ciento del P_2O_5 total ;

5ª Si la cantidad de SO_4H_2 es reducida se obtienen los *semisuperfosfatos* (CaHPO_4 — CaSO_4) que tienen propiedades físicas ideales y que contienen 23 por ciento de P_2O_5 total, de los cuales el 90 por ciento es soluble en el reactivo Petermann.

Simultáneamente Chvezov estudió la precipitación del P_2O_5 por medio del yeso natural, utilizando soluciones diversas de superfosfatos ; las conclusiones deducidas han sido las siguientes :

1ª El tiempo influye directamente sobre el proceso de precipitación ;

2ª A un aumento de bases le corresponde un aumento de la parte precipitada y por consiguiente disminuye el porcentaje de P_2O_5 total y el del soluble en citrato de amonio ;

3ª El grado de pulverización de la base influye grandemente en la rapidez de la precipitación ;

4ª Toda elevación de temperatura hace disminuir la solubilidad del fosfato precipitado en el citrato de amonio y por consiguiente su asimilación.

Tecnología. — La parte tecnológica del procedimiento de Liebig, la resumiremos en el diagrama n° 2 que explica sencillamente el proceso industrial de preparación de los superfosfatos partiendo de los productos bases de origen.

No necesitamos dar mayores detalles porque el objeto del presente trabajo no es el de la instalación de una fábrica sino de la exposición sumaria, concisa y completa de los conocimientos actuales sobre la solubilización de los fosfatos insolubles, de su fijación en la tierra, de su asimilación por parte de los vegetales y del ciclo bioquímico del fósforo.

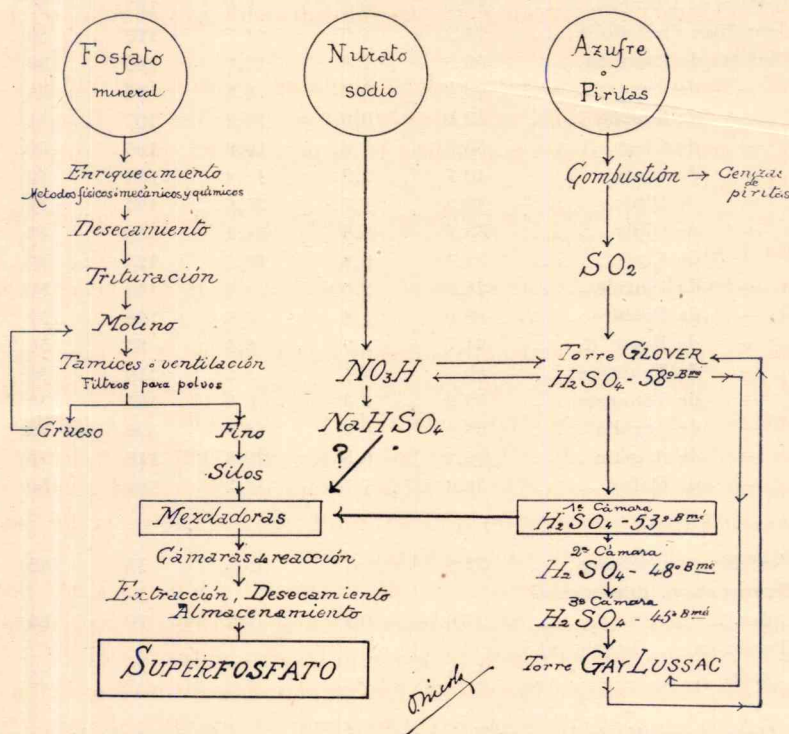


Diagrama número 2

Muy interesante es conocer las cantidades de ácido necesarias para obtener el máximo de solubilización con las diferentes clases de rocas fosfatadas.

El cuadro que exponemos a continuación, nos expresa en sus diferentes columnas los datos necesarios para saber las cantidades de productos que debemos poner en presencia de :

	$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaCO_3	Cantidad de SO_4H_2	Grado Bmé. del ácido
Cenizas de huesos....	82,1	0,3	4,4	95	52
Guano de Malden.....	72,4	0,3	12,5	82	60
Fosfato de Aruba	78,6	3,8	4,2	100	52,5
Fosfato de Curaçao.....	88,0	0,1	7,0	105	50
Coprolitos de Podolia....	74,7	5,0	4,7	120	50
Fosfatos de Carolina.....	56,0	2,8	12,0	100	50
— de Canadá	76,8	3,3	6,6	110	55
— de Somme.....	67,0	3,8	10,2	105	51
— de Liège.....	55,5	3,6	16,8	105	50
— de Ciply	40,7	2,3	41,8	131	49
— de Ciply	48,2	1,7	35,6	125	49
— de Ciply	53,8	1,3	34,2	130	49
— de Ciply	57,4	0,8	29,1	125	49
— de Florida	78,0	2,0	4,4	110	50
— de Pebbles	68,0	1,8	6,3	100	50
— de Peace R.....	61,7	2,9	8,4	95	50
— de Tennessee....	80,5	3,4	5,2	110	50
— de Tennessee....	69,9	2,3	6,0	105	50
— de Argelia	65,0	0,6	16,0	100	52
— de Argelia	58,2	0,5	20,8	110	50
— de Gafsa.....	59,6	1,7	9,7	100	50
	P_2O_5				
Fosfatos precipitados....	32,0	»	»	55	60
Huesos en p. desengrasados.....	22,0	0,4	5,2	70	50
Huesos en p. desgelatinizados.....	31,0	»	»	74	55

Para investigar las condiciones químico-tecnológicas de la preparación de los superfosfatos, V. Pratolongo ha efectuado una serie de ensayos fisicoquímicos concernientes a esclarecer el proceso técnico de formación.

Con dicho fin ha estudiado la constitución química de los superfosfatos y las relaciones de éstos con las condiciones y modo de prepararlos.

La importancia de tales investigaciones es muy marcada, porque en la práctica agrícola se atribuye su rápida asimilación al mayor grado de pulverización y de sequedad que permite una distribución uniforme del abono utilizado.

Tres son los constituyentes principales de los superfosfatos, el

sulfato de calcio y los fosfatos mono y bicálcico que pueden presentarse en diferentes grados de hidratación.

Por ejemplo: el SO_4Ca puede presentarse anhidro como anhidrita o bajo la forma hidratada de yeso o de ambas a la vez.

Los fosfatos cálcicos se presentan generalmente hidratados y en raros casos anhidros.

Es bueno recordar que en los superfosfatos participa en las reacciones una *fase líquida* constituida por una solución acuosa de PO_4H_2 y de cal que determina el estado de sequedad y la fácil pulverización del producto.

Pratolongo ha demostrado la importancia de esta fase líquida y ha determinado la *cantidad de* PO_4H_2 libre y de *humedad verdadera*, es decir el agua contenida al estado líquido y no la combinada que forma el agua de cristalización.

Utilizó el alcohol en frío como medio disolvente del agua verdadera (humedad) y del ácido fosfórico libre; y en esta solución alcohólica determinó volumétricamente la acidez.

Los ensayos efectuados sobre más de 30 muestras de superfosfatos con riquezas de 14 a 19 por ciento de P_2O_5 , dieron 3,7 a 19 por ciento de ácido fosfórico libre y 3,5 a 19,8 por ciento de humedad verdadera.

El examen organoléptico ha demostrado que existe una relación constante entre el grado de sequedad y de pulverización con la fase líquida del sistema (humedad verdadera + ácido fosfórico libre).

Del estudio de las relaciones entre las condiciones técnicas bajo las cuales se desarrolla el proceso de solubilización sulfúrica y la constitución de los productos obtenidos, resulta que la fase líquida (estado de hidratación de los dos fosfatos y la acidez libre) depende esencialmente de la temperatura, de la dilución y de las cantidades de ácido sulfúrico empleado.

En igualdad de condiciones toda elevación de temperatura aumenta la cantidad de ácido fosfórico libre y de humedad verdadera correspondiendo a un exceso de SO_4H_2 un aumento de ácido fosfórico libre.

En las condiciones técnicas comunes el SO_4Ca se separa generalmente al estado anhidro o ciertas veces al estado semihidratado ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), mientras que el yeso se forma por reacciones sucesivas de hidratación.

La temperatura y la composición de la fase líquida rigen en especial modo el estado de hidratación de los fosfatos mono y bicálcico,

factores primordiales del grado de pulverización y de sequedad del superfosfato.

Establecida la relación que une el proceso térmico de la reacción de ataque con las características del producto obtenido, resulta fácil establecer los medios adecuados que permitirán regularizar el proceso térmico de preparación. Estos medios pueden resumirse en los siguientes: temperatura inicial de los productos que reaccionan, cantidad y concentración del ácido, grado de pulverización de las rocas fosfatadas, capacidad de la mezcladora mecánica, duración del empaste, aerificación de la cámara de reacción. Modificando estos factores de acuerdo con los ensayos que se hubiesen efectuado precedentemente, se puede obtener una solubilización total del fosfato mineral y una pulverización y desecado perfecto.

De un modo general la temperatura del empaste debe oscilar entre 60 a 110°C; a una temperatura superior se tiene un aumento de la fase líquida, que no solamente modifica los caracteres físicos sino también las transformaciones sucesivas y en especial modo la formación del yeso a partir de su forma anhidra, la anhidrita.

c) Superfosfato precipitado mineral

Se obtiene precipitando la solución fosfórica ácida que se retira del ataque sulfúrico de los minerales fosfatados, con una lechada de cal a 15° Bmé.

Es un procedimiento análogo al que se adopta con los huesos que son sometidos a un tratamiento ácido (HCl) para disolver solamente la parte mineral y dejar insoluble la orgánica.

El precipitado de fosfato bicálcico es separado en los filtros prensas y desecado con cuidado.

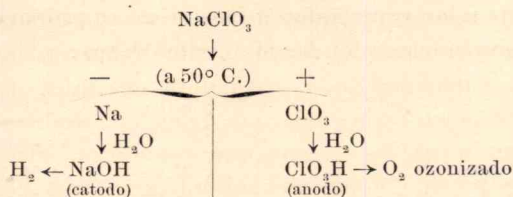
Si ha sido bien preparado contiene generalmente 36 a 40 por ciento de P_2O_5 totalmente soluble en citrato, pero si se deseca a temperatura demasiado elevada se presenta cristalino y no es completamente soluble en solución de citrato amonio.

A esta clase de superfosfato pertenece el *Fosfato Palmaer*, un nuevo abono preparado en estos últimos años (1910) según el procedimiento ideado por el doctor Palmaer, profesor en el Instituto Industrial de Estocolmo.

Bajo el punto de vista químico es un fosfato bicálcico casi puro. El método de Palmaer permite utilizar con beneficios los fosfatos

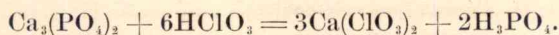
pobres e impuros de Suecia, solubiliza los fosfatos insolubles por medio del ácido *clórico* o *perclórico* obtenido por electrólisis de sus sales respectivas.

Se electroliza una solución de NaClO_3 o de NaClO_4 en un aparato especial, en el anodo se produce HClO_3 o HClO_4 y en el catodo NaOH :



La electrólisis se efectúa con un voltaje de 4,5 voltios.

La solución ácida anódica (ClO_3H) es la que se utiliza para solubilizar el fosfato tricálcico de acuerdo con la siguiente ecuación :



Las sustancias fosfatadas empleadas pueden ser apatitas, fosforitas, residuos de la elaboración del hierro o sustancias fosfatadas pobres en P_2O_5 .

Si los minerales contienen mucho CaCO_3 , éste reacciona igualmente con la solución clórica, lo que acarrea gastos mayores en la explotación, pero tiene la particularidad que muchos compuestos considerados como impurezas y que acompañan a los minerales fosfatados no son atacados por la solución anódica, mientras que con el procedimiento sulfúrico de Liebig estos productos son solubilizados.

La reacción que se produce al someter estos minerales a la acción de la solución ácida no es tan sencilla como lo expresa la reacción ya expresada, sino que el mismo H_3PO_4 no permanece como tal, sino que entra en nuevas reacciones con la sal de calcio formada para dar lugar a la formación de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ hasta alcanzar un determinado equilibrio con los demás compuestos.

Obtenida la disolución, se precipita la solución fosfatada con el líquido alcalino catódico y se obtiene entonces un precipitado constituido por (CaHPO_4) , el que se separa por filtración y se deseca a temperatura baja.

El procedimiento Palmaer permite aprovechar los productos que han servido para la solubilización y precipitación, se regenera el clorato o perclorato precipitando la cal existente en la solución filtrada

con una parte del líquido catódico y el exceso con una corriente de CO_2 ; el líquido filtrado contiene el clorato o perclorato casi totalmente regenerado.

Según este proceso quedan solamente sin disolver el 1 por ciento del P_2O_5 total y el producto que resulta contiene 36 a 38 por ciento de P_2O_5 , de los cuales el 95 a 97 por ciento es soluble en citrato.

Aventaja a los superfosfatos porque no se produce retrogradación alguna como lo constatan los siguientes datos :

	P_2O_5 total Por ciento	P_2O_5 soluble en citrato	
		Por ciento	Por ciento total
Fresco.....	35,45	34,58	97,5
Después de 3 meses.....	36,02	35,13	97,5
Después de 6 meses.....	36,54	35,72	97,9

Según G. Söderbaum, de Stocolmo, el análisis químico da la siguiente composición :

Pérdida por calcinación.....	25,31
Insoluble en ácidos.....	0,89
SiO_2	0,59
SO_3	0,70
P_2O_5	39,02
Fe_2O_3	1,92
CaO	30,52
MgO	0,70
Alcalis (p. dif.).....	0,35

El mismo Söderbaum admite que el P_2O_5 soluble en citrato tiene igual poder fertilizante que el P_2O_5 soluble en agua de los superfosfatos.

Se caracteriza este procedimiento por las siguientes ventajas :

1ª Permite utilizar los fosfatos pobres en P_2O_5 que no son empleados en la industria de los superfosfatos ;

2ª Se obtiene siempre un producto de constitución y composición constante, 35 a 38 por ciento P_2O_5 , soluble en citrato aun con minerales pobres ;

3ª En igualdad de P_2O_5 el flete se reduce a la mitad porque contiene el doble de P_2O_5 que los superfosfatos ;

4ª No se produce el fenómeno de retrogradación ;

5ª El material fosfatado no necesita ser reducido a polvo fino ;

6ª El producto que suministra este procedimiento puede ser empleado en todas las clases de tierras, hasta en arenosas y pantanosas ;

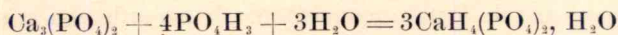
7ª Permite la adición de cualquier otro abono ;

8ª Puede ser distribuido con suma facilidad y su absorción es uniforme y completa.

d) Superfosfato doble

Es el producto que resulta del tratamiento de los fosfatos minerales con ácido fosfórico en lugar del sulfúrico.

La reacción que se produce es la siguiente:



es decir, que una parte de fosfato tricálcico reacciona con 1,265 de PO_4H_3 o con 2,036 partes de PO_4H_3 (45° Bmé.).

Los carbonatos y sales de hierro y de aluminio reaccionan igualmente con el ácido fosfórico.

Generalmente se utilizan arenas fosfatadas y fosfatos ricos en carbonatos. Resulta un producto compuesto por fosfato monocalcico y ácido fosfórico libre con algunas impurezas de difícil desecación, consiguiéndose el desecado con una corriente de aire cuya temperatura no debe ser superior a 170° C.

Kasakov trató las fosforitas rusas con PO_4H_3 y obtuvo un producto fosfatado que contenía 38 a 39 por ciento de P_2O_5 , de los que el 91 por ciento era soluble en el reactivo de Petermann.

e) Superfosfato triple

Resulta de la acción del ácido fosfórico sobre la cal hidratada o sobre el carbonato de cal mezclado con fosfato de cal, que contiene 48 a 50 por ciento de P_2O_5 .

Este procedimiento no tiene aplicación técnica alguna. Con este método y el anterior resultan dos productos más ricos en P_2O_5 (soluble) que los anteriores, no contiene yeso y en igualdad de peso contienen una notable cantidad de P_2O_5 soluble superior a los demás, lo que disminuiría mucho los gastos de transporte, pero son productos muy higroscópicos y de difícil distribución.

f) Superfosfatos diversos

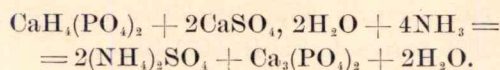
Entre estos abonos químicos podemos agrupar, los siguientes:

Fosfato de potasio (KH_2PO_4). — Contiene 25 por ciento de P_2O_5 y

25 por ciento de K_2O ; *fosfato de amonio* ($NH_4H_2PO_4$) contiene 45 por ciento de P_2O_5 y 8 a 10 por ciento de N.

Perfosfato de amonio. — Se diferencia del anterior porque se obtiene saturando las aguas amoniacaes provenientes del lavado del gas de alumbrado con los superfosfatos minerales.

El doctor Gerlach hizo últimamente unos estudios sobre la cantidad de NH_3 que es absorbida por los superfosfatos frescos o secos y ha podido demostrar que cuatro moléculas de amoníaco son absorbidas por una de fosfato monocalcico de acuerdo con la siguiente ecuación :



Supone que se formen igualmente productos intermedios provenientes de reacciones secundarias (sales dobles) y que la reacción anteriormente expresada se produce solamente en medio acuoso y no seco.

Teóricamente 100 partes de P_2O_5 deben absorber 39,4 partes de N (amoniacal).

Como la temperatura se eleva muchísimo, el agua es totalmente eliminada, quedando como producto final una substancia fácilmente pulverizable.

Analizando un perfosfato de amonio preparado con 3 kilogramos de superfosfato mineral y 370 litros de amoníaco gaseoso se obtuvo el siguiente resultado :

H_2O (humedad)	3,42
$(NH_4)_2SO_4$	33,70
$Ca_2H_2(PO_4)_2$	2,74
$Ca_3(PO_4)_2$	30,10
$CaSO_4$	22,55
$Fe_2(PO_4)_2 + Al_2(PO_4)_2$	2,96
Substancias insolubles	4,26

El P_2O_5 es casi insoluble en agua, pero fácilmente soluble en soluciones diluídas de ácido cítrico.

Un abono preparado según el proceso Gerlach con 16,73 por ciento de P_2O_5 fué tratado con soluciones de ácido cítrico al 1 y 2 por ciento (500 cm^3) disolviéndose 14,63 y 16,27 de P_2O_5 respectivamente, es decir en el último caso el 97 por ciento.

Idénticos resultados se obtuvieron usando agua saturada de CO_2 en lugar de la solución cítrica.

Otra particularidad de este abono es que el amoníaco absorbido

no es eliminado tan fácilmente, permanece tal cual al estado de sal fija como lo demuestran las siguientes experiencias:

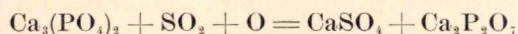
	N total	N soluble en H ₂ O
Marzo 18 de 1915.....	6,61 %	6,47 %
Mayo 29 de 1915.....	6,54	6,34

Fosfato de amonio y magnesio (MgNH_4PO_4). — Se obtiene por la acción del fosfato de magnesio sobre una solución de amoniaco.

Contiene 50 por ciento de P_2O_5 y 10 por ciento de N amoniacal.

g) Pirofosfatos

La sociedad Anónima E. Giana de la ciudad de Vercelli (Italia) preparó un abono fosfatado a base de pirofosfato de calcio obtenido por acción del SO_2 y de aire sobre las fosforitas calentadas. El producto final es una mezcla de sulfato cálcico y de pirofosfato cálcico:



Se presenta al estado de un polvo seco, fino y blanco, con reacción alcalina y que contiene el 26 a 50 por ciento del P_2O_5 total, casi totalmente insoluble en agua; poco soluble en soluciones débiles de ácido cítrico en cantidad tal que no es superior al P_2O_5 soluble de las fosforitas en idénticas condiciones (Menozzi).

Ensayos de fertilización hechos por E. Voglino en Alessandria (Italia) con pirofosfatos simples y con ácido pirofosfórico que contenían respectivamente 17 por ciento y 19 por ciento de P_2O_5 soluble en solución de ácido cítrico, han permitido deducir que:

1° Los pirofosfatos simples tienen una acción débilmente inferior a la de los superfosfatos en igualdad de P_2O_5 ;

2° El ácido pirofosfórico aumenta la producción cuando se lo compara con otros abonos que contienen la misma cantidad de P_2O_5 (ensayos con remolachas de azúcar).

F. Termofosfatos

La acción de temperaturas elevadas sobre los minerales fosfatados tiene por objeto facilitar la disgregación física y parcialmente química de los fosfatos insolubles para que puedan ser fácilmente asimilados por los vegetales.

Son muy limitados los casos en los que se emplea solamente el calor, generalmente se tratan las rocas fosfatadas o el material rico en fosfatos con mezclas de sustancias diversas: carbonatos alcalinos y alcalinoterrosos, sílice (arena), cal viva, feldespatos, sulfatos de sodio y de potasio, cloruro de sodio, etc., que por la calcinación o fusión tienden a disgregar física y químicamente los fosfatos insolubles en fosfatos parcial o totalmente solubles en agua o en soluciones de citrato o de ácido cítrico.

Son productos de composición química compleja no bien definida y son de carácter básico y de empleo limitado. En ciertos casos se pretendía llegar a obtener productos similares a las escorias o de carácter igual a las zeolitas, pero dicho objeto no ha sido aún obtenido completamente.

De acuerdo con los procedimientos seguidos para solubilizar el P_2O_5 , podemos dividirlos en: directos y complejos.

a) Directos

G. S. Fraps ha observado que calcinando ciertos ejemplares mineralógicos fosfatados como la Wavelita, la Dufrenita y la Variscita se consigue aumentar 10 veces la solubilidad del P_2O_5 en solución de NO_3H $N/5$ y que sea casi totalmente soluble el P_2O_5 en solución de HCl al 12 por ciento.

Al mismo tiempo por la acción del calor sobre las tierras que acompañan estos minerales se consigue que los fosfatos inorgánicos del suelo sean fácilmente solubles en soluciones ácidas y que cantidades considerables de Fe_2O_3 y de Al_2O_3 se disuelvan en estos medios disolventes.

Fosfato Bernard. — Se presenta en el comercio al estado de polvo fino, bastante blanco, lo prepara un establecimiento belga sometiendo las fosforitas brutas o pulverizadas a una temperatura elevada.

Se conocen industrialmente dos tipos:

- a) Con 18 a 20 por ciento de P_2O_5 ;
- b) Con 20 a 25 por ciento de P_2O_5 ; el P_2O_5 es totalmente insoluble, y contiene 5 a 15 por ciento de CaO y 15 a 20 por ciento de $CaCO_3$.

Por sus caracteres químicos es un abono fosfatado básico y se lo utiliza como sucedáneo de las Escorias de desfosforización. Ha sido muy usado en Europa y ha dado buenos resultados.

Fosfato Bazin. — Es constituido por apatitas torrefactas con el objeto de disgregarlas y hacerlas más asimilables (?).

Su empleo en agricultura es muy limitado.

b) Complejos

Fosfato Wiborgh (1898). — El método aconsejado por el autor para solubilizar los fosfatos naturales de Gellivare (Suecia) consiste en fundir las rocas fosfatadas con carbonato sodio en presencia de un silicato alcalino.

Las proporciones son las siguientes:

Carbonato de sodio.....	30
Apatita.....	100
Feldespatos.....	17

la mezcla de estos productos se somete a una temperatura de 1000° , con lo cual se consigue fundirla y disgregarla.

La composición química del fosfato Wiborgh es, según el autor, la de un silicato cálcico potásico alumínico con fosfato tetracálcico del cual el 95 por ciento del P_2O_5 es soluble en el reactivo Wagner; admitiendo que la unión de los elementos presentes se asemeja a la de las Zeolitas, minerales dotados de propiedades especiales de intercambio de bases.

Según A. Aita, la solubilidad de estos abonos de Wiborgh en el reactivo Wagner es debida a la presencia de compuestos secundarios y no a la transformación del fosfato tricálcico en un fosfato alcalino soluble o en un tetrafosfato cálcico (soluble en el reactivo Wagner).

En estos últimos años fué aplicado este procedimiento a las fosforisas rusas de Kasan y de Kostroma.

Las determinaciones analíticas de los productos obtenidos fueron hechas por W. I. Sazanov, los resultados van resumidos en el siguiente cuadro:

		I	II	Relación
		P_2O_5 total	P_2O_5 soluble citratado	$\frac{I}{II}$
Con la de Kasan.	{ 1 p. Fosforita + $\frac{1}{2}$ p. soda... }	22,1	21,72	98,7
		22,72	21,54	99,17
	{ 1 p. Fosforita + $\frac{1}{4}$ p. soda... }	24,79	18,02	72,69
Con la de Kostroma.....	{ 1 p. Fosforita + $\frac{1}{2}$ p. soda... }	»	19,23	77,57
		21,82	21,57	89,85
	{ 1 p. Fosforita + $\frac{1}{4}$ p. soda... }	25,72	19,10	74,17

Fosfato Wolters. — Es considerado como un fosfato alcalino con ácido silícico y es caracterizado por su fácil descomposición.

Se obtiene fundiendo la siguiente mezcla :

Fosforitas.....	100
SO_4HNa	70
CaCO_3	20
Arena	22
Carbón	7

y haciendo caer el flujo en agua para obtenerlo granulado, luego se seca y pulveriza. Puede considerarse como una escoria artificial.

Este producto fué ofrecido como excelente abono cuando se suscitaron en Europa serias discusiones sobre el valor fertilizante de las escorias comparándolos con los demás medios fosfatados. En el transcurso de estas polémicas científicas, Märcker ensayó el fosfato Wolters y obtuvo resultados satisfactorios como medio fertilizante.

Terminada la discusión científica sobre el poder fertilizante de las diferentes clases de abonos no se habló más del fosfato Wolters, solamente en estos últimos años ha sido puesto nuevamente en comercio caracterizándose por no tener acción cáustica, ni ser delicuescente y conservándose muy bien, cuando es colocado en bolsas.

Para establecer la calidad de ácido fosfórico que contiene, Wagner, Dorsch, Schneidewind y Stützer determinaron el fósforo en sus principales formas solubles y pudieron constatar que el P_2O_5 es totalmente soluble en solución de ácido cítrico.

Respecto a su valor como abono, lo igualan al de los superfosfatos y al de las escorias, con la salvedad de que se descomponen más fácilmente que estas últimas.

Según estos últimos ensayos resulta un abono básico de primera calidad y podrá competir con las escorias siempre que los precios pedidos por él sean inferiores a los productos de desfosforización.

Fosfato « Germania ». — La fábrica de cemento portland de Hamburgo ha puesto en comercio un fosfato « Germania », preparado con las fosforitas de Lahn, cuya composición química, según Reger, es la siguiente :

P_2O_5 total	8,7 %
P_2O_5 soluble en agua	»
P_2O_5 soluble en ácido cítrico.....	6,1
K_2O total	6,3
K_2O soluble en agua.....	5,6

De acuerdo con el análisis efectuado resulta ser un abono fosfo-potásico.

Fué ensayado comparativamente con escorias Thomas y con el fosfato Rhenania, siendo los resultados inferiores al de las escorias y superiores a los del fosfato Rhenania. Naturalmente que estos ensayos de rendimiento fueron hechos solamente con plantas de mostaza, es necesario esperar todavía ulteriores investigaciones prácticas.

Fosfato Rhenania. — Es un abono fosfatado preparado por la Rhenania S. A. de Stolberg, según el proceso del doctor Mesterschmidt.

Se lo considera constituido por sílice, fosfatos alcalinos (K, Na) y cal básica; de acuerdo con los análisis resulta contener: 12 por ciento P_2O_5 (75 a 95 % soluble en solución ac. cítrico); 3 a 4 por ciento K_2O (soluble en HCl, casi totalmente soluble en H_2O, CO_2 y el 25 % soluble en agua); 25 por ciento CaO.

Ha resultado un abono de fácil distribución, no es higroscópico, es de fácil manipulación para mezclarlo con otros medios fertilizantes y es asimilado en su mayor parte (75 % del K_2O).

Se compara su P_2O_5 con el de las escorias, superándolas en su acción como abono, especialmente en las tierras livianas, húmicas y ácidas, como también en las tierras cultivadas y pesadas o duras.

Tetrafosfato (1915). — Su inventor, el doctor Stoppani, obtiene este abono fosfatado reduciendo las fosforitas en polvo fino y calentándolas a la temperatura de 400° con carbonatos alcalinoterrosos. Según Stoppani se formaría un silicofosfato cálcico y un tetrafosfato cálcico, es decir productos análogos a los que se encuentran en las escorias de desfosforización.

Estas combinaciones debían, según el autor, ser solubles en solución de citrato amonio ácido o en las de ácido cítrico al 1 por ciento, y el P_2O_5 del «tetrafosfato» tendría las mismas propiedades de las escorias, las que por su acción fertilizante rápida son consideradas como uno de los mejores abonos fosfatados después de los superfosfatos.

Los profesores Bellucci, Menozzi, Artini y Vinassa estudiaron el producto bajo el punto de vista químico y comprobaron que la solubilidad en agua es nula y que la parte soluble en citrato amonio o en solución ácido cítrico al 2 por ciento es más o menos igual a la parte soluble de una fosforita cualquiera bien pulverizada.

Resulta por consiguiente que el método propuesto por el doctor Stoppani no es práctico, ni aumenta la cantidad de P_2O_5 asimilable, más bien en ciertos casos el P_2O_5 soluble es inferior a la cantidad que se disuelve de algunas muestras de fosforitas:

	Tetrafosfato				Fosforita
	I	II	III	IV	
P_2O_5 total.....	18,95	19,45	17,30	19,45	15,73
Soluble en citrato de amonio..	0,83	menos 1 %	»	»	»
Soluble en ácido cítrico	6,80	6,35	7,50	6,80	6,65
CO_2	8,00	8,40	7,10	4,65	10,60

Los mismos investigadores obtuvieron resultados negativos usando como medios disolventes soluciones de sales amoniacaes de ácidos orgánicos: acetato amonio 18 por ciento, malato amonio 40 por ciento, tartrato amonio 20 por ciento y citrato de amonio 40 por ciento, como también agua saturada de CO_2 , soluciones diluídas de $NaCl$, NH_4NO_3 , NH_4Cl y $(NH_4)_2SO_4$.

Los resultados que obtuvieron con el « tetrafosfato » comparándolo con otras fosforitas, usando la solución citrofórmica van consignados en el cuadro siguiente:

	P_2O_5 total por ciento	P_2O_5 soluble en el ácido citrofórmico por ciento
Tetrafosfato.....	18,70	13,79
Fosforitas de Sfax.....	26,34	14,04
— Land Pebble (Florida)....	31,10	11,88
— de Carolina	23,60	11,46
— de Virginia	37,58	8,90
— de Tennessee.....	36,71	10,06
Huesos calcinados en polvo	36,40	17,28
— desgelatinizados.	29,69	18,42

Para completar la serie de procedimientos ideados con el fin de hacer más soluble el P_2O_5 de las rocas fosfatadas por medio de sustancias alcalinas, sales, sílice, o minerales silicicados, enunciaremos a continuación varias patentes presentadas con dicho fin:

1° W. H. Waggan somete una mezcla de fosfatos minerales y de feldespatos con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y de MnO_2 (para fluidificar la mezcla) a una temperatura próxima a los $1200^\circ C$ durante veinte minutos.

El producto obtenido es soluble en solución de ácido cítrico al 2 por ciento y bastante soluble en agua saturada de ácido carbónico.

Su valor como medio fertilizante es inferior a sus similares;

2° Existe una fábrica en Charlotte, N. C. (U. S. of A.) que calcina en hornos eléctricos una mezcla de fosfatos minerales con una sustancia ácida (SiO_2) en presencia de un reductor (carbón), el P_2O_5 es volatilizado y es absorbido en una solución alcalina.

El producto que ofrece esta fábrica contiene el fósforo en un estado tal de combinación que el 30 a 50 por ciento es soluble en agua ;

3° Bardy ha aconsejado calcinar las rocas fosfatadas ricas en carbonato de calcio (60 a 70 %) y disolver la cal con solución de azúcar al 10 por ciento y luego regenerar el producto azucarado ;

4° Según Dunne (1886) se pueden obtener fosfatos solubles en agua y en citrato calcinando los fosfatos minerales con álcalis o con sulfatos de sodio y de potasio en presencia de carbón para reducir a estos últimos ;

5° El método aconsejado por Day (1895) consistía en lo siguiente : mezclaba las rocas fosfatadas con carbonato de calcio y mantenía la mezcla a una temperatura algo inferior a la de su punto de fusión ; según el autor, en el producto resultante el P_2O_5 es soluble en solución diluída de ácido cítrico ;

6° Newberry calcinaba una mezcla de rocas fosfatadas y de sulfato sodio, cloruro sodio y polvo de carbón fósil para solubilizar el fosfato tricálcico y en ciertos casos utilizaba solamente el sulfato de sodio bruto proveniente de la gran industria química de los ácidos ;

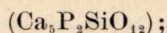
7° Connor prepara un fosfato solubilizado fundiendo 5 partes de fosfatos insolubles, una de soda caústica y dos de cal viva.

8° P. Knopp usa la siguiente mezcla :

Fosforita.	100
Calcareo.	36
Sulfato magnesio y potasio.	185
Arena.	54

que la somete al calor rojo y obtiene, según el autor, un fosfato solubilizado con el 88 por ciento P_2O_5 soluble en solución de citrato ;

9° En Norte América, se propuso fundir 310 partes de fosfatos con 58 a 116 partes de monosilicato de calcio y se obtendría de este modo una sal doble con la siguiente composición química :



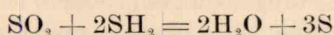
10° A. Ystgaard funde a 700° a 800° una mezcla de apatita y carnalita o Kieserita en proporciones determinadas. El producto obtenido es soluble en ácido cítrico en mayor cantidad que la apatita de origen.

La reacción que debiera producirse es la siguiente :



11° Dumonceau y Nicolas propusieron calcinar las cretas fosfata-

das en presencia de azufre y agua. Se obtiene de este modo sulfuro de calcio soluble y fosfato de cal insoluble. De la solución de polisulfuros de calcio se precipita el azufre con una corriente de CO_2 o de SO_2 que reacciona con el SH_2 dando azufre.



Simpson aconseja el uso del SH_2 , en lugar del azufre.

El valor de estos productos depende esencialmente del precio que debe ser inferior al de los superfosfatos, del contenido en P_2O_5 asimilable que debe ser mayor que el de los super, de su estabilidad y facilidad para mezclarse con los demás abonos. El uso de estos abonos básicos o alcalinos es limitado porque son fuertemente alcalinos, solamente se los emplea en los terrenos pobres en cal y ricos en sustancias orgánicas, de un modo análogo al empleo que se hace con las escorias.

Son aconsejados como medios fertilizantes en los terrenos ricos en humus y especialmente en humus ácido y no deben emplearse en presencia de sales amoniacales por la pérdida de NH_3 que ocasionarían.

Fosfato-melasa. — Fué ideado por H. Stoltzenberg (1914) tratando los residuos de la destilación de las melasas con cantidades calculadas de ácido fosfórico, el producto es secado y resulta un abono complejo no higroscópico y de fácil distribución.

Ulteriores investigaciones del mismo autor demuestran que se obtienen mejores resultados calentando a 108° una mezcla de 3 partes de superfosfatos con 2 y media de residuos concentrados.

La composición del producto resultante, es la siguiente :

N.	2,25 %
K_2O	6,33
P_2O_5 soluble en citrato.....	11,53
P_2O_5 soluble en agua.....	8,48
Cenizas { Fosfatos de Ca y K solubles.....	57,32
{ Sulfatos de Ca, Na y K.....	
{ Cloruros de Na y K.....	
{ Fosfatos insolubles.....	
Substancias solubles.....	50,00
Substancias orgánicas no descompuestas.....	30,00

Este abono complejo permite el agregado de nitratos, de sulfato de amonio y de sales potásicas; no ataca las bolsas y suministra sustancias húmicas necesarias para el desarrollo de los bacterios en el « substratum » del terreno.

G. Productos de desfosforización

Escorias Thomas. — Son constituídas por los productos de desfosforización de la fundición según el procedimiento Thomas-Gilchrist; representan una fuente importante de ácido fosfórico para la agricultura.

Las escorias de desfosforización son residuos de las usinas que elaboran el hierro y el acero, y toman este nombre porque resultan de la eliminación del fósforo que contiene la fundición. Debe eliminarse este metaloide porque cantidades pequeñas de él (0,25 %), modifican esencialmente las propiedades del hierro.

El perfeccionamiento ideado por los ingleses Thomas y Gilchrist (1878) para eliminar el fósforo de las fundiciones con el objeto de transformarlo en acero utilizando los convertidores Bessemer, constituyó la base de una nueva era para la industria siderúrgica y una economía grande en el precio de los aceros.

Para desfosforizar el hierro fundido se emplea un recipiente en forma de pera, llamado convertidor de Bessemer, abierto por la parte superior y oscilante sobre un eje horizontal.

En su origen las paredes eran revestidas por arcilla refractaria silícea, pero con las modificaciones de Thomas-Gilchrist se revisten con ladrillos hechos de dolomitas impuras o calcáreas, de magnesia y alúmina y en ciertos casos se agrega aún cal y óxido de hierro.

Se introduce el hierro fundido mezclado con el 20 por ciento de cal viva y después, por medio de inyectores muy potentes, se proyecta en el fondo perforado del convertidor una fuerte corriente de aire que atraviesa la masa fundida.

El oxígeno del aire a la temperatura de 1800° a 2000° oxida el manganeso, el silicio, el carbón y el fósforo, transformándose este último en ácido fosfórico que a su vez se combina con la cal añadida al hierro fundido y a la de la pared del convertidor, y el fosfato cálcico espumea en escoria con el óxido de manganeso, la sílice y el óxido de hierro en la superficie del metal fundido.

A los 15 minutos termina la operación de desfosforización, se ladea el vertidor y las escorias se recogen en vagonetas para transportarlas a su destino en las usinas.

De este modo se puede eliminar casi totalmente el fósforo que pue-

de existir en ciertas fundiciones hasta el 1,5 a 2 por ciento, lo que constituiría un gran obstáculo para la obtención de acero.

Las escorias de desfosforización retiradas de los convertidores se presentan en grandes masas negras porosas, mezcladas con partículas de hierro, las que se someten a una trituration y pulverización mecánica.

La pulverización debe efectuarse en aparatos cerrados porque son muy nocivas a la salud del operario, por la presencia de la sílice que con sus aristas lesionan los pulmones.

El contenido de ácido fosfórico depende del de la fundición, del funcionamiento de los aparatos y de diferentes factores físico-químicos.

Reis y Grandeau expresan en el siguiente cuadro los resultados de varios análisis de escorias :

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	6,77	16,41	16,69	4,88	8,07	6,00	7,07
P ₂ O ₅	16,92	11,75	17,75	19,25	16,48	18,39	22,50
Al ₂ O ₃	1,68	1,58	0,95	0,59	1,40	1,37	0,89
Fe ₂ O ₃	0,96	10,41	5,70	5,14	3,45	2,87	5,27
FeO	10,77	10,55	10,65	12,49	10,13	11,43	6,49
MnO	51,00	31,00	48,42	48,17	46,47	50,77	47,36
CaO	7,16	14,91	7,71	6,23	9,35	7,28	7,81
MgO	3,01	2,08	2,05	2,38	2,38	1,57	1,67

De modo que la composición varía entre límites muy grandes como lo demuestran los resultados analíticos, así para

SiO ₂ de	6 a 16,4 %
P ₂ O ₅	11,7 a 22,5
Al ₂ O ₃	0,6 a 1,6
Fe ₂ O ₃	0,9 a 10,4
FeO	6,5 a 12,4
MnO	31 a 51
CaO	6,2 a 14,9
MgO	2 a 3

La composición química de las escorias no influye sensiblemente sobre sus propiedades físicas, pero la cantidad más o menos grande de óxidos de hierro aumenta su resistencia a la trituration, como lo demuestra el siguiente cuadro :

Escorias	Fe_2O_3	FeO	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$	Trituración
Nº 1.....	0,96	10,77	1 : 11,2	difícil
Nº 2.....	10,41	10,55	1 : 1	fácil
Nº 3.....	5,70	10,65	1 : 1,9	fácil
Nº 4.....	5,14	12,49	1 : 25	menos fácil
Nº 5.....	3,45	10,13	1 : 3	difícil
Nº 6.....	2,87	11,43	1 : 4	difícil
Nº 7.....	5,27	6,49	1 : 1,2	fácil

Cuando el FeO predomina, las escorias son duras y difíciles de triturar, mientras que si el Fe_2O_3 abunda, son fácilmente reducidas a polvo fino.

Desde el punto de vista agrícola, el P_2O_5 es el elemento esencial de estas escorias y de su porcentaje depende el precio de las mismas. Sin embargo, debe también estimarse su gran proporción en cal viva, que acrecenta la eficacia de estos abonos en los suelos arcillosos y arenosos pobres en cal, como también la magnesia puede influir favorablemente en la producción de ciertos vegetales.

Según M. Sirot y G. Joret deben considerarse como un abono complejo y no como un abono fosfatado. Dada su composición tan diferente de los demás abonos fosfatados por la insolubilidad de su P_2O_5 en H_2O , son consideradas como medios fertilizantes lentos y no rápidos como lo son los superfosfatos.

Cuanto más se encuentran íntimamente mezcladas con la tierra, tanto más rápido y sensible será su efecto como abono y la práctica agrícola ha demostrado que pueden producir tan buenos o mejores resultados que los mismos abonos de acción rápida, como son los superfosfatos.

El comercio de estas escorias está basado en el porcentaje del P_2O_5 total, en ciertos casos del P_2O_5 soluble en el reactivo Wagner (debe disolverse el 80 % del P_2O_5 total para que la escoria sea de óptima calidad) y del grado de pulverización.

Naturalmente que entre dos escorias que contengan igual cantidad de P_2O_5 , la que tenga mayor solubilidad del P_2O_5 en el reactivo Wagner producirá efectos más rápidos.

El grado de pulverización es sin duda un dato importante para establecer el valor fertilizante de una escoria (debe pasar el 75 a 80 % a través del tamiz Kahl nº 100), pero para Grandeau no tiene

relación alguna el grado de pulverización con el valor fertilizante de las escorias.

Estas deducciones de Grandeau están en desacuerdo con las ideas actuales sobre la mayor o menor asimilación de los abonos insolubles (grado de pulverización).

Las deducciones de Grandeau no pueden ser tomadas en cuenta porque ensayó con tierras pobres en P_2O_5 y por consiguiente cualquier abono fosfatado producirá efectos más o menos sensibles en el rendimiento. Igualmente no efectuó ensayos comparando la acción de las escorias con los demás abonos fosfatados en estados diversos de pulverización.

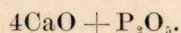
Las determinaciones de Grandeau, sobre la composición química de la parte fina y gruesa de unas escorias separadas con tamices y tratadas con solución de ácido cítrico diluido han demostrado que la parte gruesa cede 53 por ciento de P_2O_5 al reactivo y la fina el 86,5 por ciento :

	Parte gruesa	Parte fina
P_2O_5 total	13,9	13,9
P_2O_5 soluble en reactivo Wagner	7,36	12,03
CaO total.....	51,2	51,2
CaO soluble en reactivo Wagner	28,0	43,6
Porcentaje con relación al total :		
Es para P_2O_5 soluble.....	53,0	86,5
Es para CaO.	54,6	85,1

La naturaleza química de las combinaciones fosforadas de las escorias permanece todavía sin dilucidar, aunque se hayan hecho estudios que demuestran la presencia de compuestos determinados de fósforo solubles en solución de ácido nítrico al 1 por ciento o de citrato amonio o de otros reactivos.

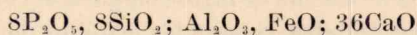
El fosfato o fosfatos de las escorias son de naturaleza química particular, se engendran a temperaturas elevadas y deben diferir del $Ca_3(PO_4)_2$ de los huesos o de los fosfatos minerales, como lo demuestra la composición de las geodas que se obtienen en las escorias enfriadas lentamente y que se encuentran cubiertas por agujas cristalinas o láminas romboédricas transparentes, de color topacio ahumado o azul claro, de forma variable y que se presentan, además, solas o asociadas.

Hilgenstosch estudió en el año 1883 los cristales azul grises que recubren estas geodas y les atribuyó la siguiente composición:

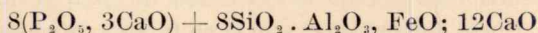


Ya por el año 1887, Otto emitió la teoría de que estos fosfatos son constituídos por un fosfato tetracálcico $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8$ o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$, que es muy soluble en solución cítrica al 5 por ciento o en el citrato ácido de Wagner, como también en otros reactivos de ácidos débiles, lo que nos explicaría en parte la acción fertilizante de estos abonos.

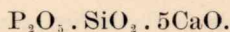
Posteriormente Carnot y Richard (C. R., XCVIII) demostraron que la composición química de los cristales azules corresponde a



o



en las que si sustituimos el Fe y el Al por Ca obtenemos la siguiente fórmula de constitución :

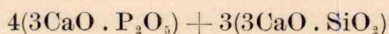


Arens e Hilgenstosch consideran que estos cristales son agrupaciones de fosfato tetracálcico y de silicato de calcio ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaSiO}_3$).

Según Bucking y Linch (1889) existen en las escorias tres clases de cristales de composición química diferente: una de fosfato tetracálcico, otra de sílico-fosfato cálcico y otra de apatita.

De tal modo que la forma tetracálcica correspondería a la de Hilgenstosch y Otto, cuyo P_2O_5 es soluble en solución de citrato de amonio en la proporción de 88,75 por ciento.

La segunda sería una asociación de



soluble en citrato amonio en la proporción de 85,4 por ciento del P_2O_5 total, y la última sería idéntica a la apatita.

El mismo Carnot (1903) sostiene la existencia en las escorias de un compuesto sílico-fosfato de calcio de composición diversa a la de los anteriores investigadores.

Resumiendo, podemos establecer que existen al respecto tres teorías sobre el estado de combinación del fósforo en las escorias.

La primera (Hilgenstosch-Otto) que admite la presencia de un fosfato tetracálcico soluble en el reactivo Wagner y en otros reactivos débiles, de un SiO_2Ca , de CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , MgO .

La segunda, debida a Wagner y Stutzer, que supone la existencia de una combinación fácilmente descomponible a base de CaO ,

P_2O_5 y de SiO_2 libre; es decir, sílico-fosfatos solubles en el reactivo Wagner y en solución de citrato.

Y la tercera, sostenida por Hainisse, Souris, Müntz y Girard, quienes admiten que por elevación de temperatura se forma un metafosfato de hierro, el cual en presencia de bases (CaO) se transforma en ortofosfatos (tricálcico) y en fosfatos de hierro, de aluminio y de manganeso solubles en el reactivo Wagner.

La primera de estas tres teorías es la más aceptada, pero no por esto debiera excluirse la formación de otros compuestos constituídos por los tres elementos considerados, porque los estudios de los cristales azules de las geodas demuestran la existencia de compuestos definidos.

Mercker y Cluss demostraron que si se funden las escorias con sílice, se obtiene un aumento de la solubilidad del P_2O_5 en la solución de citrato. Al respecto, Wagner y Hoffmeister demostraron con numerosos análisis que cuanto más rica es una escoria en P_2O_5 soluble en solución de citrato o de ácido cítrico, tanto más SiO_2 pasa en solución en dichos reactivos.

Pero, para Foester y Paturel no existen tales compuestos (sílico-fosfatados) y que la SiO_2 que pasa en solución no tiene relación alguna con la mayor o menor solubilidad del P_2O_5 de las escorias.

E. Rousseau y G. Joret han demostrado que las escorias con igual porcentaje de P_2O_5 contienen cantidades diferentes de CaO y que las que tienen mayor cantidad de fósforo no son pobres en CaO . Además, confirman que no existe relación alguna entre P_2O_5 y CaO de las escorias y que las cantidades respectivas varían de acuerdo con el material de origen.

Según J. Hendrick, existe en las escorias dos clases de cal, una libre y que satura fácilmente los ácidos o la acidez de la tierra y otra que es puesta en libertad con dificultad y lentamente.

Dada la diversidad de pareceres y de resultados sobre la constitución y naturaleza química de las escorias, se ha tentado en estos últimos años de dilucidar este punto y al respecto resumiremos varios trabajos importantes.

Las investigaciones de Bernardini sobre la formación de un compuesto sílico-fosfatado por acción de temperaturas elevadas sobre una mezcla de $Ca_3(PO_4)_2$, CaO y de SiO_2 comprueban que esta formación está sujeta a variantes por la cantidad de CaO y de SiO_2 presentes.

Para Bernardini, la SiO_2 que puede ser solubilizada por el reactivo Wagner depende de la relación en que se encuentra la SiO_2 y la CaO

en las escorias, lo que nos obliga a admitir que la formación de los compuestos sílico-fosfatados está íntimamente ligada con la sílice y cal presentes y esencialmente con su relación cuantitativa.

De sus investigaciones podemos deducir las siguientes conclusiones:

1ª La formación de los compuestos sílico-fosfatados solubles en el reactivo Wagner depende principalmente de la relación entre el CaO y el SiO_2 , como también de la cantidad de P_2O_5 que entra en estas combinaciones;

2ª La solubilidad del P_2O_5 de una escoria en el reactivo Wagner depende esencialmente del fosfato tetracálcico y de los compuestos sílico-fosfatados, según sea la composición química del revestimiento de los convertidores;

3ª De modo que si se desea un contenido mayor de P_2O_5 al estado de fosfato tetracálcico será necesario que el revestimiento contenga poco SiO_2 , mientras que para obtener escorias ricas en sílico-fosfatos debe predominar la SiO_2 en los revestimientos;

4ª Considera el producto que resulta de la calcinación de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$ o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSiO}_3$ como una combinación química, análoga a la fórmula demostrada por Carnot para los cristales azules, y acepta una asociación de fosfato y silicato de calcio como lo habían supuesto (Hilgenstosch y Arens).

Estas deducciones están de acuerdo con la acción de las bases y de los ácidos sobre el compuesto sílico-fosfatado y el fosfato de silicilo ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$).

Los ensayos experimentales de Bernardini sobre la calcinación en un mechero de Mecker durante 6 horas, de las siguientes mezclas

	P_2O_5 Total	P_2O_5 Soluble	Relación
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} \dots$	33,15	8,06	0,24
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \dots$	26,20	3,26	0,12
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \dots$	22,00	1,48	0,06
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \dots$	21,60	4,41	0,20

nos conducen a admitir la existencia de compuestos sílico-fosfatados, cuyo P_2O_5 es soluble en el reactivo Wagner y que la cantidad de éstos es sensiblemente modificada por la cantidad de CaO y SiO_2 presentes; generalmente la CaO obstaculiza y descompone estos compuestos.

Aunque exista una relación entre P_2O_5 soluble y P_2O_5 total (0,45 a 0,95) las curvas de los valores de SiO_2 y P_2O_5 solubles no confirman la existencia de una relación estequiométrica, pero podemos aceptar como cierto la formación de los compuestos sílico-fosfatados en la desfosforización de la fundición; como también la de un fosfato tetracálcico soluble en los reactivos cítricos.

Como la acción saponificante de una base es tanto más enérgica cuanto más elevada es la temperatura, es lógico suponer que la formación de estos compuestos en las escorias debe ser nula o mínima por la presencia de CaO libre en las mismas; por consiguiente, Hilgenstosch y Carnot admiten que solamente al comienzo del enfriamiento aparecen solamente los primeros cristales de fosfato tetracálcico y que con el enfriamiento ulterior y lento continúa la formación de los mismos cristales y sobre éstos se sobreponen los cristales azules sílico-fosfatados.

La combinación sílico-fosfatada es descompuesta por los álcalis, mientras que es muy resistente a la acción disgregante de los ácidos como lo han demostrado experiencias de diálisis hechas con escorias (ricas en P_2O_5 soluble en ácido cítrico) empleando una solución clorhídrica.

De todo lo expuesto podemos considerar que los sílico-fosfatos son verdaderas combinaciones químicas y no soluciones sólidas o asociaciones cristalinas y que solamente el análisis térmico nos podría dilucidar con seguridad este punto.

A. Aita no acepta la existencia de fosfato tetracálcico, ni de compuestos sílico-fosfatados, considera que el fósforo se encuentra en las escorias al estado de $Ca_3(PO_4)_2$ como en las fosforitas o fosfatos minerales y que la diferente solubilidad en tal o cual reactivo es producida por la presencia de elementos secundarios que desplazan el equilibrio en el sentido de una forma soluble o en el de la insoluble.

Escorias Talbot-Martin. — Se obtiene como residuo industrial en la preparación del hierro homogéneo por el procedimiento de Talbot-Martin.

Este procedimiento metalúrgico se efectúa en hornos de reverbero provistos de diferentes compartimentos separados por un puente central. La escoria producida en uno de estos compartimentos es utilizada en el compartimento vecino para la preparación del metal.

Al emplearse una sustancia básica para la absorción del fósforo contenido en la fundición se retira del horno la escoria fosfatada sin que invada el compartimento próximo. La escoria proveniente del

primer tratamiento es rica en cal y pobre en fósforo y se la utiliza nuevamente; se mantiene frío el punto de separación de los diferentes compartimentos por medio de cajas de agua.

Según los ensayos químicos de O. Dafert, las escorias Talbot no difieren sensiblemente de las escorias Thomas, siendo la solubilidad del P_2O_5 en citrato igual a 81,30 por ciento, cantidad más o menos igual a la de las escorias Thomas. Al respecto es suficiente comparar el siguiente cuadro de composición:

	Escorias Talbot		Escorias Thomas	
P_2O_5	12 a 22	16,0 %	14 a 17,9	15,99 %
CaO	45,6 a 53,8	49,7	45,7 a 50,4	48,1
Al_2O_3	1,1 a 9,8	5,4	3,6 a 7,5	5,3
SiO_2	4,5 a 8,2	6,4	8,8 a 10,0	9,4
Fe_2O_3	2,9		2,7 a 7,3	5,2
FeO	6,6 a 14	10,3	5,4 a 9,2	7,34
MgO	1,9 a 7,5	4,7	3,7 a 4,6	4,25
MnO	5,2		3,5 a 6,4	4,9
S	vest. a 0,6	0,3	0,2 a 0,9	0,5
SO_2	vestigios	—	vest. a 0,15	0,08

(Continuará.)

ORSINI F. F. NICOLA.