

1.- Introducción.

Las plantas sintetizan sus alimentos a partir de elementos químicos que toman del aire, agua y suelo. Como puede verse en la figura 1, existen 60 elementos químicos constituyentes de las plantas de los cuales 16 son esenciales y se pueden clasificar como macronutrientes (primarios y secundarios) y micronutrientes u oligoelementos.

Figura 1

Aparte se encuentran el carbono, hidrógeno y oxígeno que las plantas toman del aire y del agua. El CO_2 y H_2O representan en la práctica la única fuente de energía para sus reacciones de síntesis.

La diferencia que existe entre macronutrientes primarios y secundarios, es que para estos últimos, las cantidades existentes en los suelos son, en general, suficientes para los requerimientos que necesitan las plantas y son tomados directamente del suelo, sin que se produzcan normalmente deficiencias.

Hoy en día, una situación problemática bastante generalizada, es la que se deriva de la aplicación abusiva de fertilizantes en el suelo con el fin de aumentar el rendimiento de las cosechas. Es en estos momentos cuando los fertilizantes pierden su acción beneficiosa y pasan a ser contaminantes del suelo.

2.- Nitrógeno.

Es un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales ya que es un constituyente de todas las proteínas. Es absorbido por las raíces generalmente bajo las formas de NO_3^- y NH_4^+ . Su asimilación se diferencia en el hecho de que el ion nitrato se encuentra disuelto en la solución del suelo, mientras que gran parte del ion amonio está adsorbido sobre las superficies de las arcillas. El contenido de nitrógeno en los suelos varía en un amplio espectro, pero los valores normales para la capa arable son del 0,2 al

0,7%. Estos porcentajes tienden a disminuir acusadamente con la profundidad. El nitrógeno tiende a incrementarse al disminuir la temperatura de los suelos y al aumentar las precipitaciones atmosféricas.

El nitrógeno asimilable por las plantas procede de diversas fuentes y está sometido a pérdidas por diversos mecanismos descritos en la figura 4. En efecto, la planta sólo utiliza una reducida proporción del nutriente aportado sobre todo en el caso del nitrógeno del que se producen pérdidas que pueden llegar hasta el 60% del añadido. Las pérdidas se deben generalmente a:

- desnitrificación especialmente en ambientes con excesiva humedad.
- volatilización del ion NH_4^+ a pH moderadamente básicos o neutros.
- lixiviación de los iones NO_3^- y NH_4^+ lo que produce la contaminación de aguas superficiales y subterráneas.
- fijación interlaminar del NH_4^+ por las arcillas, fundamentalmente illita.

Figura 2

Básicamente el ciclo del nitrógeno se compone de cuatro tipos de procesos:

- Fijación del nitrógeno molecular.
Puede realizarse bajo diferentes vías:

Biológica simbiótica. El nitrógeno atmosférico es fijado en el suelo por ciertos microorganismos que actúan de manera simbiótica con las plantas (preferentemente, las leguminosas actúan como plantas hospedadoras). En ausencia de fertilizantes, éste es el proceso esencial para el crecimiento de las plantas.

Biológica asimbiótica. Ciertos microorganismos pueden fijar nitrógeno sin recurrir a comportamientos simbióticos.

No biológica. El nitrógeno puede ser arrastrado directamente al suelo por las aguas de lluvia. Representa una vía muy poco importante frente a la fijación biológica.

- Nitrificación.

Es el proceso correspondiente a la oxidación del ion amonio a nitrato. Se desarrolla en dos etapas. En un primer paso, el ion amonio es oxidado a nitrito (reacción catalizada por bacterias nitrosomas) y en la segunda fase el nitrito pasa a nitrato (por la acción de la bacteria nitrobacter).

- Reducción del ion nitrato.

En ausencia de oxígeno (suelos saturados en agua) el nitrato evoluciona a amonio.

- Desnitrificación.

Es otro proceso de reducción del ion nitrato, pero esta vez a nitrógeno molecular.

2.1- Principales fertilizantes nitrogenados.

Los principales productos químicos que suministran el nitrógeno como abono son: sulfato amónico (20 a 21%), nitrato sódico (15 a 16%), nitrato potásico (13 a 14%), cianamida de calcio (30 a 35%), y nitrato cálcico sintético (13'2 a 13'5%).

El SULFATO AMONICO: Todo el nitrógeno contenido en el sulfato amónico es absorbido y asimilado por las plantas, si bien más lentamente que el nitrato sódico, el cual pasa rápidamente al organismo vegetal gracias a su estado nítrico. El nitrógeno amoniacal en cambio, necesita pasar a ese estado y le lleva algún tiempo. Así se comprende que el sulfato amónico es útil para plantas que están mucho tiempo en la tierra excepto si el suelo es excesivamente calcáreo, en cuyo caso el sulfato amónico se transformaría en sulfato cálcico y carbonato amónico que podría evaporarse y constituir una pérdida.

Otras sales amoniales utilizadas como abono son el CLORURO AMONICO, el FOSFATO AMONICO, el nitrato AMONICO, y el CARBONATO AMONICO.

El NITRATO SODICO: Es de gran ayuda para plantas que vegetan deprisa debido a su rápida asimilación.

El NITRATO POTASICO: Raras veces se utiliza como abono debido a su elevado precio; resulta más económico el empleo del nitrato sódico y del cloruro potásico.

La CIANAMIDA DE CALCIO es un producto sintético obtenido en hornos eléctricos por la fijación del nitrógeno atmosférico por el carburo cálcico. Este producto constituye un interesante abono nitrogenado que contiene teóricamente 35% de nitrógeno asimilable aunque el producto industrial no pasa de 20 a 22%.

Los NITRATOS SINTETICOS se obtienen en hornos eléctricos aprovechando el nitrógeno de la atmósfera. Contienen alrededor de 13'4% de nitrógeno asimilable y constituye un abono de primera calidad. Es más económico que el nitrato sódico y se descompone con mayor lentitud.

2.2- Efectos secundarios del abonado nitrogenado.

- Aportación de nutrientes aparte del nitrógeno, como S, Mg, Ca, Na y B.
- Variación del pH del suelo (acidificación o alcalinización).
- Incremento de la actividad biológica del suelo con importantes efectos indirectos sobre la dinámica global de los nutrientes.
- Daños por salinidad y contaminación de acuíferos causados por una dosificación muy alta.
- Daños causados por las impurezas y productos de descomposición.
- Efecto secundario herbicida y fungicida de la cianamida cálcica.

2.3- Impacto ambiental del exceso de fertilizantes nitrogenados.

El problema ambiental más importante relativo al ciclo del nitrógeno es la acumulación de nitratos en el subsuelo. Estos, por lixiviación, pueden incorporarse a las aguas subterráneas o bien ser arrastrados hacia los cauces y reservorios superficiales. En estos medios los nitratos también actúan como fertilizantes de la vegetación acuática. Así, si se concentran puede originarse la eutrofización del medio y por lo tanto la proliferación de especies como algas y otras plantas verdes que cubren la superficie.

La lixiviación de nitratos hacia el subsuelo puede contaminar los acuíferos subterráneos, creando graves problemas de salud si se consume agua rica en nitratos, debido a su transformación en nitritos por participación de unas bacterias existentes en el estómago y vejiga urinaria. A su vez los nitritos se transforman en ciertos compuestos cancerígenos (Nitrosaminas), que afectan al estómago e hígado.

3.- Fósforo.

Es después del nitrógeno, el segundo elemento en importancia para el crecimiento de las plantas. La falta de este elemento en el suelo, puede impedir que otros sean absorbidos por las plantas.

Los restos de cosechas, los desechos, el estiércol, y los fertilizantes químicos son las principales formas de adición de fósforo al suelo.

Las ganancias y pérdidas del fósforo asimilable en el suelo se representan en la figura 3.

Figura 3

3.1- Principales fertilizantes fosfatados.

El fósforo se consume en un porcentaje elevado en la fabricación del fosfórico para fertilizantes.

Los productos químicos que pueden proporcionar el ácido fosfórico son:

- SUPERFOSFATOS
- El FOSFATO METALURGICO, ESCORIAS DE DESFOFORACION, o FOSFATO THOMAS.
- El FOSFATO BICALCICO.
- El FOSFATO TRICALCICO.

Generalmente los fosfatos son tratados antes de utilizarlos directamente en el campo para conseguir su solubilidad.

3.1.1.- Acido fosfórico.

Se han desarrollado dos caminos o vías para la obtención del ácido fosfórico, una denominada vía húmeda (figura 4) y otra denominada vía térmica (seca) (figura 5).

Figura 4

La vía térmica proporciona directamente un ácido fosfórico puro, por lo que es el camino idóneo para obtener sales de calidad más exigente. No obstante, el obtenido por

vía húmeda puede ser sometido a sofisticados procesos de purificación, pudiendo alcanzar las calidades que se obtienen por vía térmica.

Figura 5

FABRICACION DE ACIDO FOSFÓRICO POR VÍA HÚMEDA.

1.- Materias primas, reacción y cristalización.

El fósforo se presenta siempre como sal del ácido fosfórico. La materia prima para producir ácido fosfórico o cualquiera de sus sales es la roca fosfórica.

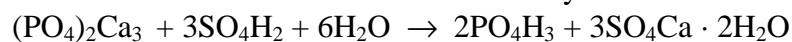
Muchos fosfatos han de ser concentrados antes de ser consumidos o vendidos. Todos ellos tienen una propiedad común: su contenido fosfático es una combinación de fosfato-flúor-calcio de estructura apática, expresándose el contenido de sus productos como BPL (Bone Phosphate Lime) o contenido total de fosfato tricálcico ((PO₄)₂Ca₃), siendo el factor de transformación:

$$\mathbf{P_2O_5 \times 2,1853 = BPL}$$

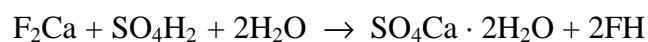
Para la obtención de ácido fosfórico se ataca la roca con *ácido sulfúrico*.

La reacción total con ácido sulfúrico se puede dividir en 3 etapas simplificadas:

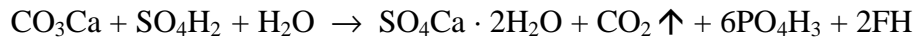
1^a) El fosfato tricálcico se convierte en ácido fosfórico y sulfato cálcico:



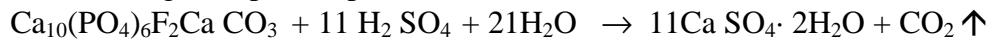
2^a) El fluoruro cálcico constituyente de la roca reacciona, dando fluorhídrico y sulfato cálcico:



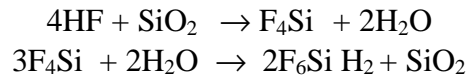
3ª) El carbonato cálcico constituyente de la roca se convierte en anhídrido carbónico y sulfato cálcico:



La reacción global podría, por tanto, escribirse así:



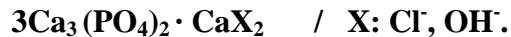
El ácido fluorhídrico producido reacciona con la sílice presente en la roca fosfórica dando tetrafluoruro de silicio, el cual se hidroliza a ácido fluosilícico.



1.1.- Materias primas.

ROCA FOSFÓRICA

Existe principalmente como fluorapatita carbonatada combinada en menores cantidades con cloroapatita e hidroxiapatita:



Cuando se trata de evaluar si un mineral fosfático se puede utilizar como materia prima, lo primero a realizar es un *análisis químico* para conocer el contenido de P_2O_5 y sus impurezas. Esto permite obtener un criterio inicial de la calidad de la roca. Para producir ácido fosfórico los principales **criterios** para la roca son:

- Contenido en P_2O_5
- Contenido en CaO
- Contenido en SO_3
- Fluor
- Cloruros
- Sílice
- Al_2O_3
- Fe_2O_3
- MgO
- Carbonatos
- Materia orgánica
- Molturabilidad
- Reactividad
- formación de espumas

1.2.- Reacción y cristalización.

El ácido fosfórico se produce por reacción de ácido sulfúrico con roca fosfórica. En esta reacción, se combina el calcio de la roca con el ión sulfato del ácido sulfúrico y el resultante sulfato cálcico se separa por precipitación.

Los cristales separados han de ser cuidadosamente lavados para alcanzar, al menos, el 99% de ácido recuperado.

Durante el ataque a la roca con el ácido sulfúrico puede ocurrir el recubrimiento de ésta por una capa insoluble de yeso, por lo que inicialmente se utiliza el ácido débil procedente del lavado de los cristales de sulfato cálcico.

El principal objetivo durante la operación de reacción y cristalización es obtener un alto rendimiento de extracción del P_2O_5 de la roca y maximizar la recuperación de P_2O_5 durante la filtración.

1.3.- Formación del cristal.

En condiciones prácticas, la relación de crecimiento del cristal de sulfato es proporcional a la supersaturación de dicho sulfato en la solución.

1.4 - Crecimiento del cristal.

El tipo de cristal de yeso que se desea que se forme durante el ataque de la roca es un cristal de tipo rómbico, en donde la longitud no sea superior a 2-3 veces su anchura. Este tipo de cristal filtra a una velocidad razonable y se lava muy fácilmente.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La influencia de la temperatura sobre la cristalización es múltiple y tiene efectos directos e indirectos sobre el hábito y tamaño del cristal. Estos efectos son:

- Solubilidad del Ca^{2+} y SO_4^{2-} .
- Velocidad de reacción.
- Efecto sobre las propiedades físicas del lodo.
- Estabilidad de la espuma y emulsión.
- Composición de los cristales de yeso.
- Incrustaciones debidas a la temperatura.

Considerando todos estos efectos no es posible actuar sobre la temperatura con el único propósito de regular los hábitos del cristal.

INFLUENCIA DEL TIPO DE ROCA

Las rocas fosfóricas no necesariamente han de producir cristales de yeso en forma rómbica para alcanzar una buena filtración y lavado. Las tortas de yeso que tengan una superficie específica análoga tendrán una buena velocidad de filtración y lavado.

2.- Filtración.

El propósito de la filtración es separar el ácido fosfórico de los cristales de sulfato cálcico.

Una vez formada la pasta en el filtro, su superficie actúa a su vez como un filtro, depositándose más sólidos y aumentando el espesor de la misma, mientras el líquido pasa a su través.

Para una filtración eficaz, el tipo óptimo de cristales es el rómbico. Es deseable un cristal grande, ya que facilita la filtración y el lavado. El tipo de cristal formado está regido por el tipo de roca, por las impurezas que contiene y las condiciones bajo las que se realiza el ataque.

3.- Concentración.

El ácido fosfórico, tiene normalmente una concentración entre el 27 y el 30 % de P_2O_5 y en muchos casos debe ser concentrado hasta alcanzar el 54 % de concentración, bien por exigencias del mercado o bien para fabricar superfosfato triple.

La operación de concentración se lleva a cabo por evaporación bajo vacío, utilizando como fuente de energía el vapor suministrado por una planta de fabricación de ácido sulfúrico o agua caliente procedente de cualquiera de los puntos de recuperación de energía de la planta. Esta operación puede realizarse en una o varias etapas.

Una unidad de concentración consta de un cambiador de calor, cámara de desgasificación, condensador, bomba de vacío, bomba de recirculación y líneas de conexión.

Se han de alcanzar dos objetivos:

- Transferir la suficiente energía térmica al ácido que haga posible la generación de vapor de agua.
- Separar el vapor del líquido, evitando el arrastre del ácido.

A causa de los problemas de incrustaciones, es esencial que la transferencia de calor tenga lugar con un bajo ΔT sin que el líquido llegue a hervir en los tubos del cambiador. Esto se logra manteniendo un vacío tal en la cámara de desgasificación que el líquido hierva en su superficie a unos 80 – 90 °C. También es necesario asegurarse de que la temperatura del ácido no aumente demasiado entre la entrada y la salida del cambiador, para lo cuál se recirculará ácido desde la cámara de desgasificación.

Para conservar la ebullición el ácido a 80 – 90 °C se mantiene el vacío por condensación directa del agua, extrayendo los gases por medio de una bomba o un eyector.

3.1.- Problemas durante la concentración

Corrosion

La mezcla de ácidos que se tiene en el proceso es muy corrosiva, particularmente en los tubos cambiadores, en donde las temperaturas y las velocidades de paso son altas.

Incrustaciones

Al concentrar el ácido, se excede la solubilidad de compuestos contenidos en él y ocurre la precipitación. Las sales que precipitan son: sales de calcio y sales de flúor.

Sales de calcio:

Durante la evaporación, los iones calcio pueden combinarse con aniones presentes para formar sales de calcio y debido a la baja solubilidad, precipitan. Normalmente lo hacen como sulfato, por la presencia de H_2SO_4 libre.

Sales de flúor:

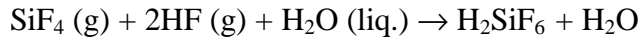
Están incluidos en este grupo los fluosilicatos de sodio y potasio, así como las sales que contienen aluminio. Estas sales forman costras en las superficies de los evaporadores, mientras que otra parte permanece en suspensión en forma de cristales pequeños.

Desprendimiento de gases

Durante la evaporación, junto con el vapor de agua, se produce desprendimiento de fluoruros, bajo la forma de tetrafluoruro de silicio (SiF₄), generado por descomposición del ácido fluosilícico en solución en el ácido fosfórico.



El SiF₄ tiende a hervir durante las primeras fases de la evaporación, mientras que el HF lo hace al final. En contacto con agua líquida, se reabsorben para formar nuevamente ácido fluosilícico.



4.- Impurezas introducidas por la roca

Debido a la gran cantidad de tipos de roca fosfórica que se encuentran en el mercado se obtienen ácidos fosfóricos que, al solubilizar estas impurezas, presentan un comportamiento totalmente diferente entre sí en los distintos procesos de elaboración de fertilizantes.

Por otra parte, durante el periodo de almacenamiento se forman unos lodos que han de ser separados por un proceso de clarificación, con la consiguiente pérdida de P₂O₅.

Se pueden dividir estas impurezas en dos tipos principales:

- 1) Impurezas introducidas por el proceso.
- 2) Impurezas introducidas con la roca.

4.1.- Impurezas introducidas por el proceso de fabricación.

Están originadas por los reactivos utilizados para fabricar el ácido: ácido sulfúrico y agua añadida al proceso.

4.2.- Impurezas introducidas por la roca.

Figura 6

4.3.- Impurezas precipitadas en el ácido fosfórico.

Figura 7

5.- Derivados del ácido fosfórico vía húmeda.

- El ácido fosfórico vía húmeda es una de las principales materias primas en la industria de fertilizantes, ya que además de poder ser utilizado en fertirrigación directamente sobre la tierra tras una clarificación previa, puede fijar otro elemento fertilizante como el nitrógeno en forma amoniacal o ureica con un proceso relativamente sencillo.

5.1.- Acido fosfórico clarificado (AFC).

El proceso de clarificación del ácido fosfórico vía húmeda se puede resumir en el esquema de la siguiente figura:

Figura 8

Aplicaciones del AFC

1. Fertilizante directo en tierras básicas.
2. Materia prima en la obtención de fosfatos cristalinos solubles.
3. Materia prima en la fabricación de abonos líquidos claros, neutros y ácidos.
4. Fabricación de ácido superfosfórico clarificado.
5. Decapado.

5.2.- Fosfatos cristalinos.

El proceso de obtención de sales amoniacales a partir de AFC se puede resumir en 3 fases, como se indica en la figura 9.

Figura 9

5.2.1.- Fosfato de urea (FU).

El fosfato de urea , $H_3PO_4 \cdot CO (NH_2)_2$, es un adusto cristalino de color blanco. Tiene un pH ácido, ya que incorpora a sus disoluciones en agua toda la acidez del ácido fosfórico como tal.

Aplicaciones del FU

1. Fertilizante hidrosoluble - Fertirrigación.
2. Producción de fertilizantes líquidos.

3. Transporte de H_3PO_4 en forma sólida a bajo coste.
4. Fabricación de piensos compuestos.
5. Conservante.
6. Agente de fermentación.

5.2.2.- Fosfato monoamónico (MAP).

El fosfato monoamónico, $NH_4H_2PO_4$, es una sal derivada del ácido fosfórico que cristaliza en forma de agujas de color blanco

Aplicaciones del MAP

1. Fertilizante hidrosoluble – Fertirrigación.
2. Fabricación de polifosfato amónico.
3. Fabricación de polvos extintores.
4. Fabricación de levadura.
5. Aditivo de fermentación en la industria cervecera.

3.2- Efectos secundarios de los abonos fosfatados.

- Aportación de nutrientes, además del fósforo, como S, Ca, Mg, Mn y otros; así como sustancias inútiles desde el punto de vista de la fertilidad como Na y SiO_2 .
- Aportación de sustancias que mejoran la estructura: cal y yeso.
- Variación del pH del suelo.
- Inmovilización de metales pesados.

3.3- Impacto ambiental de los abonos fosfatados.

De la misma manera que el nitrógeno, el problema ambiental de los fosfatos es, la eutrofización de las aguas.