

**OBTENCIÓN DE ABONO ENRIQUECIDO A PARTIR DE ROCA FOSFÓRICA Y
LEONARDITA MEDIANTE PROCESOS PIRO METALÚRGICOS Y QUÍMICOS**

**ALVARO AUGUSTO ALMEYDA ORTIZ
RONAL ALEXIS NIÑO DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

**OBTENCIÓN DE ABONO ENRIQUECIDO A PARTIR DE ROCA FOSFÓRICA Y
LEONARDITA MEDIANTE PROCESOS PIRO METALÚRGICOS Y QUÍMICOS**

**ALVARO AUGUSTO ALMEYDA ORTIZ
RONAL ALEXIS NIÑO DIAZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
WALTER PARDAVE LIVIA
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2010**

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEORICO	17
1.1 FERTILIZANTES FOSFATADOS	17
1.1.2 Superfosfato triple.	19
1.1.3 Superfosfatos enriquecidos.	20
1.2 ROCA FÓSFÓRICA	20
1.2.1 Generalidades de la roca fosfórica.	20
1.2.2 Acidulación parcial de la roca fosfórica.	21
1.2.3 Tratamiento térmico para obtención de superfosfato.	22
1.3 LEONARDITA	22
1.3.1 Generalidades de la Leonardita.	22
1.3.2 Acción de la Leonardita en los suelos	23
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 ROCA FOSFÓRICA	27
2.1.1 Caracterización de la roca fosfórica	27
2.1.3 Ataque con ácido	29
2.2 LEONARDITA	30
2.2.1 Caracterización física.	31
2.2.2 Caracterización química	31
2.2.3 Lixiviación con hidróxido de potasio:	31
3. ANALISIS DE RESULTADOS	32
3.1 CARACTERIZACION DE LA ROCA FOSFÓRICA	32
3.1.1 Caracterización física	32
3.1.2 Fracciones retenidas en series de tamices representativos.	32
3.1.3 Caracterización química.	33
3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO	34
3.2.1 Tratamiento a 1200°C con sal sódica.	34

3.2.2 Tratamiento a 1500 °C con sal sódica.	35
3.3 ATAQUE CON ÁCIDOS	36
3.3.1 Ataque con ácido sulfúrico.	36
3.3.2 Ataque con ácido sulfúrico y ácido fosfórico.	39
3.4 CARACTERIZACION QUIMICA Y FISICA DE LA LEONARDITA	41
3.4.1 Lixiviación con hidróxido de potasio	42
3.5 COMPARACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS CON PRODUCTOS COMERCIALES	43
3.5.1 Superfosfatos obtenidos química y térmicamente	43
3.5.2 Extractos húmicos obtenidos a partir de leonardita.	44
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
4.1 CONCLUSIONES	46
4.2 RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	49

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1: Diagrama de flujo de la obtención del extracto húmico	25
Figura 2: Diagrama de flujo para la obtención de superfosfato vía Térmica y Química	26
Figura 3. Roca fosfórica Procedente de la mina el Pilar (Sogamoso-Boyacá)	27
Figura 4. Torre de tamices Laboratorio de Ingeniería Química	28
Figura 5. Horno Tubular Planta de aceros UIS	28
Figura 6. Mufla laboratorio Ing. química	28
Figura 7. Reactor batch agitado mecánicamente, laboratorio de procesos de Ing. química.	30
Figura 8. Muestra de Leonardita procedente de la mina la colorada ubicada en la zona Sogamoso	31
Figura 9. % P ₂ O ₅ Total vs abertura del tamiz (mm)	33
Figura 10. Porcentaje de P ₂ O ₅ asimilable y total contra porcentaje de carbonato de sodio a 1200°C.	35
Figura 11. Porcentaje de P ₂ O ₅ Asimilable y Total Contra Porcentaje de Sal Sódica a 1500°C	36
Figura 12. %P ₂ O ₅ vs tiempo a concentración 10 molar.	37
Figura 13. Porcentaje de P ₂ O ₅ VS Tiempo a concentración 5 molar con H ₂ SO ₄	38
Figura 14. Superfosfato Enriquecido. 28% De Ácido Fosfórico	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de sal sódica en cada muestra	29
Tabla 2. Masa de leonardita y concentración de la solución extractora en cada prueba.	31
Tabla 3. Propiedades físicas de la roca fosfórica proveniente de la mina el pilar.	32
Tabla 4. Fracciones másicas retenidas en los tamices seleccionados.	32
Tabla 5. Análisis químico de la roca fosfórica.	33
Tabla 6. Porcentaje de fosforo total y asimilable en los termo fosfatos obtenidos a 1200 °C.	34
Tabla 7. Variación del P ₂ O ₅ total y asimilable con los porcentajes de sal sódica adicionada	35
Tabla 8. P ₂ O ₅ asimilable en función del tiempo a concentración del ácido 10 M y volumen 200ml	37
Tabla 9. Porcentaje de P ₂ O ₅ asimilable en función del tiempo a concentración del ácido sulfúrico 5 M y volumen de 300 ml.	38
Tabla 10. Adición de amoníaco comercial al superfosfato simple y ajuste de pH	39
Tabla 11. Solubilización del P ₂ O ₅ en el superfosfato Enriquecido.	39
Tabla 12. Ajuste de pH al superfosfato enriquecido obtenido	40
Tabla 13. Propiedades físicas del mineral leonardita	41
Tabla 14. Caracterización química de la fracción orgánica (Análisis realizado sobre 15,0 g de producto disuelto en 100 ml de KOH 4% p/v)	41
Tabla 15. Composición de los extractos a diferentes concentraciones de KOH expresados en %	42
Tabla 16. Composición de los extractos a diferentes concentraciones de KOH expresados en g/l	42

Tabla 17. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 5M, volumen empleado 300 ml).	43
Tabla 18. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 10M, volumen empleado 200 ml).	43
Tabla 19. Comparación entre superfosfato Enriquecido comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 10M, concentración del ácido fosfórico 28 % en peso).	44
Tabla 20. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido térmicamente (temperatura de operación 1200 °C)	44
Tabla 21. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido térmicamente (temperatura de operación 1500 °C)	44
Tabla 22. Comparación de los parámetros de los extractos húmicos comerciales con los obtenidos	45

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. DETERMINACIÓN VOLUMETRICA DE P ₂ O ₅ EN ROCA FOSFÓRICA	50
ANEXO B. DETERMINACIÓN GRAVIMETRICA DE SiO ₂	52
ANEXO C. DETERMINACIÓN VOLUMETRICA DE CaO	53
ANEXO D. DETERMINACIÓN GRAVIMETRICA DE R ₂ O ₃	55
ANEXO E. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO OXIDABLE TOTAL	57
ANEXO F. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DEL EXTRACTO HÚMICO TOTAL (CEHT) Y DE LA SOLUBILIDAD EN MEDIO ALCALINO.	59
ANEXO G. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN LOS ÁCIDOS HÚMICOS % CAH	61
ANEXO H. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y CUANTIFICACIÓN DE LA HUMEDAD	63
ANEXO I. EQUIPOS UTILIZADOS	65

RESUMEN

TITULO: OBTENCIÓN DE ABONO ENRIQUECIDO A PARTIR DE ROCA FOSFORICA Y LEONARDITA MEDIANTE PROCESOS PIRO METALURGICOS Y QUIMICOS*

AUTORES: ÁLVARO AUGUSTO ALMEYDA ORTIZ, RONAL ALEXIS NIÑO DIAZ**

PALABRAS CLAVES: roca fosfórica, acidulación, pentóxido de fósforo asimilable, termo fosfato, leonardita, lixiviación

La gran disponibilidad de los minerales roca fosfórica y leonardita y su potencial uso como fertilizante y mejorador de suelos respectivamente, son el objeto de este estudio.

Se hicieron pruebas a nivel laboratorio con el fin de evaluar un proceso para obtener un fertilizante fosfatado y un extracto húmico. La Roca fosfórica fue sometida a dos tipos de tratamientos con el fin de solubilizar el fósforo: tratamiento con ácido sulfúrico y tratamiento térmico, la roca se sometió a un proceso de reacción con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y se hizo el estudio cinético de la reacción durante el periodo de incubación, tomando como variable el porcentaje de pentóxido de fosforo disponible en el transcurso del tiempo.

Se calcinó la roca fosfórica en presencia de una sal sódica como alternativa para convertir el fósforo a una forma asimilable. La leonardita fue lixiviada usando diferentes concentraciones del agente extractor y se determinaron los porcentajes de ácidos húmicos en cada prueba. La leonardita fue lixiviada con hidróxido de potasio como agente extractor para separar la fracción húmica y fúlvica del mineral. Se obtuvieron tres productos, dos fertilizantes tipo superfosfato normal usando como materia prima roca fosfórica y un acondicionador de suelos a partir de leonardita

Los resultados muestran que los productos obtenidos son similares a los comerciales.

* Trabajo DE GRADO

** FACUTAD de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de ingeniería Química, Director: Walter Pardavé Livia M.Sc

ABSTRACT

TITLE: ENRICHED FERTILIZER OBTENTION USING PHOSPHORIC ROCK AND LEONARDITA AS SOURCES THROUGH PIRO METALLURGIC AND CHEMICAL PROCESS*

AUTHORS: ALVARO AUGUSTO ALMEYDA ORTIZ, RONAL ALEXIS NIÑO DIAZ**

KEYWORDS: phosphoric rock, acidulation, assimilable phosphorus pentoxide, termo phosphate, leonardita, lixiviation.

Big availavility of minerals like phosphate rock and its potential use as fertilizer and ameliorative of grounds respectively are the central topic of this study.

It was made some tests to laboratory level with the intention of evaluate a process to obtain a phosphate fertilizer and a humic extract. the Phosphate rock was subject to two different types of treatment to solubilize the phosphorus: acid treatment with sulfuric acid and thermal treatment, phosphoric rock was inserted to react with sulfuric acid to different concentrations and a kinetic study of the reaction had made during the period of incubation, percentage of assimilable phosphorus was taken as dependent variable in the pass of time

Phosphoric rock was calcined with the participation of a sodic salt like an alternative to transform the phosphorus to an assimilable form. Leonardita was leached using different concentrations of the extractant agent and the percentages of humics acids in each test were determined. Leonardita was leached using potassium hydroxide like the extractant agent to separate the humic and fulvic fraction's mineral. It was obtained three products, two normal superphosphate type fertilizers using phosphoric rock and the other one was a ground conditioner obtained of leonardita.

The results shown that the obtained products are similar to the commercial ones.

* Thesis of degree

** Faculty of Physiochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Walter Pardavé Livia M.Sc

INTRODUCCIÓN

Los suelos están dotados con los nutrientes esenciales necesarios para la germinación y desarrollo de las plantas, pero debido a un incremento desmedido en la población el equilibrio natural de los micro y macro elementos presentes en los suelos ha sido afectado por una exigencia mayor de producción de alimentos necesaria para abastecer de energía a la población.

El suelo está constituido por muchos elementos y compuestos, pero los que intervienen en mayores proporciones en la dinámica del suelo y en la construcción de los tejidos vegetales son el fósforo, potasio y nitrógeno. Debido a los motivos enunciados en el párrafo anterior, el hombre debe intervenir en el ciclo de los elementos adicionando agregados ricos en los elementos mencionados llamados abonos o fertilizantes.

El presente estudio pretende obtener un fertilizante tipo superfosfato simple (14-16 % de pentóxido de fósforo asimilable) usando métodos químicos y piro metalúrgico a partir del mineral fosforita, además de un acondicionador de suelos proveniente de un extracto del mineral leonardita obtenido a partir de una lixiviación con solución extractora de hidróxido de potasio.

Las materias primas usadas en el estudio experimental fueron traídas de la zona de Sogamoso perteneciente al Departamento de Boyacá donde se encuentran varios depósitos ígneos de los minerales mencionados. Los insumos principales usados en el estudio son: hidróxido de potasio comercial, ácido sulfúrico comercial al 98 %, amoníaco y reactivos analíticos usados para caracterizar las materias primas y seguir la evolución de las reacciones involucradas.

Inicialmente se caracterizaron químicamente los minerales haciendo uso de técnicas analíticas ejecutadas por los autores. Seguidamente se siguieron dos

vías para obtener superfosfato simple: reacción con ácido fuerte y tratamiento térmico en presencia de carbonato de sodio, obteniendo de esta manera los productos deseados. Por otro lado, el mineral leonardita fue lixiviado obteniéndose un extracto húmico líquido rico en ácidos húmicos.

El motor impulsor de este estudio experimental fue encontrar una vía sencilla y económica de obtener superfosfato simple y un extracto húmico con el fin de tentativamente crear empresa y comercializar los productos con la intención de generar una fuente de ingresos y de empleo, contribuyendo con el desarrollo del país.

1. MARCO TEORICO

1.1 FERTILIZANTES FOSFATADOS

Son materiales cuya composición en porcentaje es relativamente elevado en el elemento fósforo. (Generalmente expresado como porcentaje de pentóxido de fósforo) Entre las materias primas usadas para su producción se encuentran:

-Escorias Thomas:

Es un subproducto (residuo) obtenido en la fabricación del acero cuya riqueza en pentóxido de fósforo asimilable oscila entre el ocho y el diez por ciento.

-Guano:

Son excrementos de aves costeras que se depositan en cuevas en largos períodos de tiempo, su contenido de pentóxido asimilable oscila entre el diez y el doce por ciento.

-Hueso:

Los esqueletos de animales, principalmente bovinos son tratados con vapor en una autoclave para extraer la medula y luego ser secados y finamente molidos. Su contenido de pentóxido oscila entre el seis y el ocho por ciento.

-Fosforita:

Son depósitos naturales de minerales que han sido sometidos a condiciones de meteorización por periodos de miles de años, su riqueza en pentóxido se encuentra entre el 15 y 35 por ciento dependiendo del depósito particular. A pesar de su riqueza no es recomendable usarse por aplicación directa debido a que el fósforo se encuentra atrapado en un compuesto llamado fluorapatita que es insoluble en agua y en las soluciones presentes en el suelo, en consecuencia debe ser tratado para de alguna manera solubilizar el fósforo.

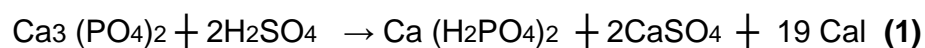
De las fuentes mencionadas la más usada en la industria son las fosforitas por su elevado porcentaje en masa de pentóxido de fósforo.

En líneas generales, se usan dos procesos distintos para solubilizar el fósforo: Tratamiento con un ácido fuerte que consiste en hacer reaccionar fosforita con ácido fuerte en condiciones y dosificaciones adecuadas; por otro lado está el tratamiento térmico en presencia de una sal sódica, una mezcla de fosforita molida hasta cierto tamaño de partícula con carbonato de sodio se lleva a temperaturas entre los 1200°C y 1250°C grados centígrados para que reaccionen.

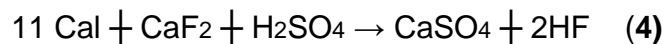
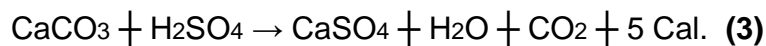
Los procesos mencionados en el párrafo anterior son los usados en la actualidad para convertir el fósforo a una forma asimilable por las plantas.

1.1.1 Superfosfato simple: Son fertilizantes sólidos cuya riqueza en pentóxido de fósforo asimilable oscila entre el 14 y el 16 % en masa, los insumos necesarios para su producción son un ácido fuerte como el ácido nítrico o el ácido sulfúrico y fosforita mineral.

El proceso puede llevarse a cabo en una etapa batch de acuerdo con la siguiente reacción:



Y las que se producen con los otros constituyentes de los complejos apatíticos:



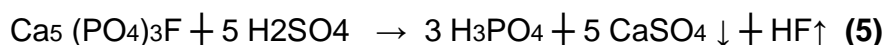
Como se ve en la ecuación, los productos principales son sulfato de calcio (yeso) y fosfato monocalcico que es una forma soluble en la solución del suelo.

Para calcular la cantidad necesaria de reactivos se hace una estimación basada en el análisis cuantitativo de la roca y se suma un diez por ciento más de exceso para desplazar la reacción hacia los productos.

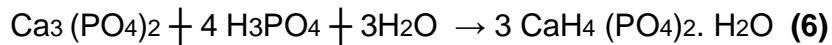
La etapa batch consiste en poner a reaccionar la fosforita y el ácido fuerte previamente diluido a la concentración adecuada en la proporción calculada, durante un tiempo adecuado, posteriormente se descarga y se limpia el reactor. El producto obtenido es almacenado durante 30 días para que se consiga un curado adecuado (dar el tiempo necesario para que la reacción se complete). Al final se obtiene un producto sólido endurecido que es molido y tratado con amoníaco para ajustar el pH y aportarle nitrógeno al producto.

1.1.2 Superfosfato triple. Al igual que el superfosfato simple es un fertilizante rico en fósforo pero con la diferencia que el denominado triple tiene una concentración tres veces mayor que el simple en porcentaje en masa en pentóxido de fósforo. (Del 40 al 50 por ciento de pentóxido de fósforo asimilable).

Para obtenerlo se procede inicialmente como en el caso del simple, pero esta vez se hace reaccionar la fosforita con una cantidad mayor de ácido, de acuerdo a la ecuación:



Después de la etapa de reacción se procede a separar la fase sólida de la líquida a través de una filtración y posteriores lavados del lodo con agua para extraer el ácido fosfórico retenido. La solución obtenida se lleva a una etapa de evaporación flash con el fin de aumentar la concentración en ácido fosfórico. La solución concentrada se pone a reaccionar con fosforita en otra etapa batch según la reacción:



Al igual que en el proceso realizado para obtener el superfosfato simple, los productos se llevan a una etapa de curado de 30 días y posterior neutralización.

1.1.3 Superfosfatos enriquecidos. Se obtienen atacando los fosfatos naturales con una mezcla en proporciones variables de ácido sulfúrico y fosfórico, obteniéndose una gama de productos cuya riqueza va desde del 20 al 35 % de pentóxido de fósforo asimilable.

1.2 ROCA FÓSFÓRICA

1.2.1 Generalidades de la roca fosfórica. Se denomina roca fosfórica a las sustancias y compuestos químicos que presentan alta concentración de minerales fosfatados por procesos naturales, es también el producto obtenido en la extracción de una mina y el procesamiento subsiguiente de los minerales fosfatados. Además del mineral fosfatado, los depósitos poseen otros minerales e impurezas llamadas “gangas”.

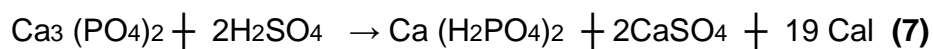
Si el porcentaje de P_2O_5 es mayor que el 20%, recibe el nombre de fosforita. El apatito de la fosforita constituye la materia prima para la producción de fósforo elemental, ácido fosfórico y otras sales fosfóricas que se utilizan en las industrias químicas

Las concentraciones de P_2O_5 varían de una mina a otra; si el porcentaje es mayor al 20% la fosforita es adecuada para la obtención de termo fosfatos, ácido fosfórico, rocas fosfóricas parcialmente aciduladas y nitrofosfatos.

Los fosfatos calcinados y acidulados pueden ser purificados en su contenido de flúor y ser utilizados como suplemento en la alimentación animal.

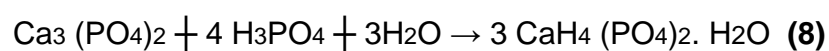
Una de las principales propiedades de la roca fosfórica para uso agrícola es su reactividad, la cual determina el porcentaje de fósforo soluble en el suelo, para su medición se utilizan diferentes soluciones acuosas (ácido cítrico al 1%, ácido fórmico al 2% y solución neutra de citrato de amonio) como medio de extracción del fósforo soluble en el mineral

1.2.2 Acidulación parcial de la roca fosfórica. Como se mencionó en el apartado anterior, la elaboración de superfosfato simple y triple requiere de un proceso de acidulación de la roca fosfórica (también llamada fosforita) que consiste en hacerla reaccionar con un ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico o el nítrico. En adición a los procesos mencionados en la elaboración de superfosfatos, también existe un proceso denominado acidulación parcial de la fosforita, que consiste en mezclar la roca molida con un ácido fuerte de acuerdo a la siguiente ecuación **(7)**:



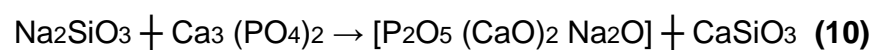
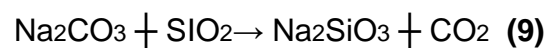
Pero en este caso la cantidad de ácido adicionado es inferior a la estequiometría, dando como resultado una fosforita o roca parcialmente acidulada, es decir, solo se ha solubilizado una parte del fósforo total contenido en el mineral.

Además de la acidulación parcial, existe otro proceso similar que se llama compactación de fosforita con superfosfato triple. Este proceso consiste en tomar una cantidad determinada de fosforita molida y mezclarla con superfosfato triple para luego compactarla ejerciendo presión sobre la mezcla con una prensa hidráulica. En este proceso reacciona el ácido fosfórico remanente en el superfosfato triple con la fosforita de acuerdo a la reacción **(8)**:



Los productos de esta reacción son roca parcialmente acidulada más el superfosfato presente inicialmente.

1.2.3 Tratamiento térmico para obtención de superfosfato. Es un proceso alternativo a la acidulación que consiste en moler la fosforita y mezclarla con una cantidad calculada de una sal sódica de acuerdo a los resultados arrojados por el análisis cuantitativo del mineral. La mezcla se lleva a una temperatura entre los 1200°C y los 1300°C grados centígrados por un tiempo de 30 minutos. Para el caso en que se usa carbonato de sodio, ocurren las siguientes reacciones:



El fosfato cálcico-sódico obtenido es insoluble en agua pero soluble en soluciones de citrato de amonio neutro o ácido cítrico al 1 %, el motivo por el cual se usan estas soluciones para evaluar la solubilidad del fósforo es porque estas simulan de manera muy aproximada el poder solubilizador de la solución en el suelo.

La producción de superfosfatos por vía térmica es viable únicamente si se está en una región donde los combustibles se consiguen a bajos precios.

1.3 LEONARDITA

1.3.1 Generalidades de la Leonardita. Es un mineral de origen sedimentario que se ha formado a partir de la evolución geológica de residuos de plantas y animales a condiciones de presión y temperatura variables. El interés agronómico

en este mineral radica en su composición, cuya riqueza en ácidos húmicos que son compuestos que los suelos necesitan para tener las propiedades necesarias para el crecimiento vegetal, lo hace ideal para mejorar sus propiedades.

Los ácidos húmicos son coloides amorfos no cristalinos, poseen una gran superficie y capacidad de adsorción, son altamente hidrofílicos y por imbibición en el agua sufren un gran hinchamiento. Un gel húmico separado por filtración puede retener más o menos 15 veces su peso en agua; además tiene la propiedad que mientras conserve una ligera humedad, puede recuperar su anterior estado coloidal. Pero por evaporación incluso a baja temperatura se pasa a un estado de irreversibilidad. Esta es la razón por la cual la superficie de los suelos en climas cálidos y secos es así.

Por desecación en una estufa, los geles húmicos sufren una considerable contracción, obteniéndose una materia brillante que es pulverizada como el carbón y que no se dispersa más en el agua. El humus presenta también una baja plasticidad y cohesión, poco soluble en agua pero soluble en bases diluidas y precipitable por los ácidos.

1.3.2 Acción de la Leonardita en los suelos: Los ácidos húmicos extraídos de la leonardita presentan funciones de tres tipos: físico, químico y biológico.

Los ácidos húmicos influyen en las características físicas del suelo, le proporciona un color oscuro que favorece la absorción de los rayos solares y por tanto un aumento de temperatura. Debido a su bajo calor específico se calientan y se enfrían rápidamente, con lo que resulta que esta más frío que la arena en verano y

más caliente en invierno. En consecuencia actúan como un regulador de las variaciones de temperatura en el suelo.

Son los principales responsables de la estructura granulosa y por lo tanto facilitan una mayor porosidad, disminuyen la viscosidad de las arcillas favoreciendo la aireación y drenaje.

Debido a su gran capacidad de retener agua, mantienen en el suelo un contenido apropiado de ella y tienden a reducir la evapotranspiración. Este poder absorbente junto con el de cimentación en la agregación hace de los ácidos húmicos un agente preventivo de la erosión.

En cuanto a las propiedades químicas, facilita un poder amortiguador y hace aumentar su capacidad de cambio por lo que aumenta la cantidad de elementos nutritivos para la planta. Ejerce una acción compensadora entre aniones y cationes en la disolución del suelo.

Biológicamente los ácidos húmicos sirven de medio de soporte a una gran cantidad y variedad de microorganismo que hacen del suelo un medio vivo. Estos microorganismos contribuyen a la dinámica de la química del suelo. Los ácidos húmicos son el fundamento de la actividad microbiana del terreno.

Gracias a la formación de complejos fosfo-húmicos, mantiene el fósforo en estado asimilable por las planta a pesar de la presencia de caliza y hierro.

La oxidación de los ácidos húmicos libera dióxido de carbono, este reacciona con el agua formando ácido carbónico que contribuye a solubilizar los minerales del suelo facilitando su absorción por la planta. Además posee una acción rizogena favoreciendo la formación de las raíces y una acción estimulante mejorando la asimilación de nutrientes.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 1. Muestra las etapas de desarrollo de las pruebas para la obtención del extracto húmico

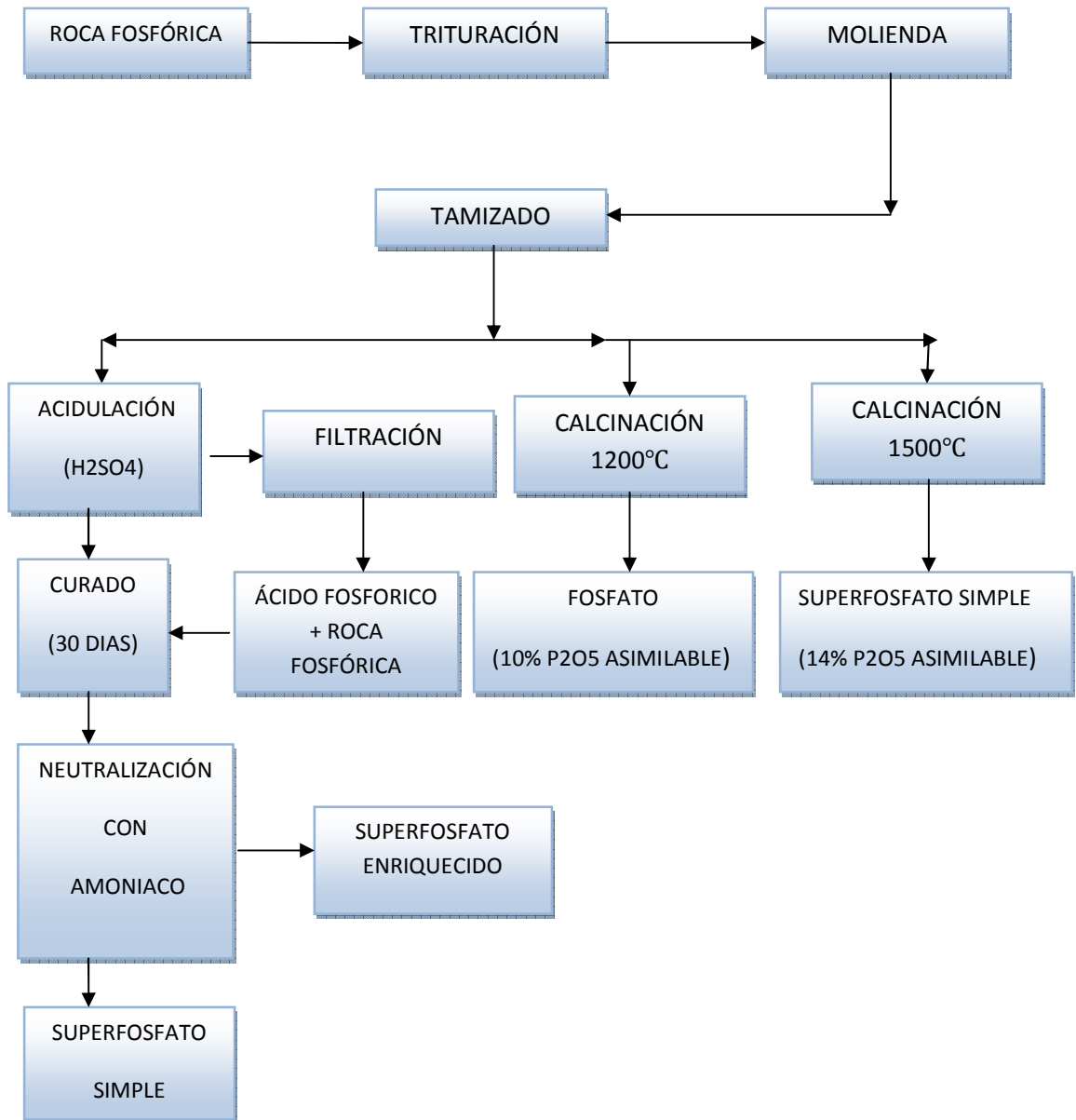
Figura 1: Diagrama de flujo de la obtención del extracto húmico



Fuente: Los Autores

La Figura 2. Muestra las etapas de obtención de Superfosfato vía Térmica y Química.

Figura 2: Diagrama de flujo para la obtención de superfosfato vía Térmica y Química



Fuente: los autores

2.1 ROCA FOSFÓRICA

La roca fosfórica proveniente de la mina el pilar (sogamoso-boyacá) fue caracterizada por los autores, seguidamente se hicieron dos tipos de tratamientos con el fin de obtener los fertilizantes, tratamiento térmico y químico.

Figura 3. Roca fosfórica Procedente de la mina el Pilar (Sogamoso-Boyacá)



Fuente: Los autores

2.1.1 Caracterización de la roca fosfórica: El mineral fue caracterizado física y químicamente usando métodos analíticos gravimétricos y volumétricos.

2.1.1.1 Caracterización física: Se determinó el color, la forma, el pH y la solubilidad en ácido cítrico al 1%.

2.1.1.2 Fracciones retenidas en serie de tamices: El material se hizo pasar por una torre de tamices representativos distribuidos en orden decreciente para luego determinar las fracciones másicas retenidas en cada malla y posteriormente el porcentaje en peso de pentóxido de fósforo de cada fracción retenida en cada tamiz, (se utilizaron tamices de abertura 0,42, 0,297, 0,250, 0, 210, 0,177, 0,125 mm). La figura 4. Muestra un esquema de la torre de tamices utilizada.

Figura 4. Torre de tamices Laboratorio de Ingeniería Química



Fuente: Los autores

2.1.1.3 Caracterización química: La roca fosfórica fue sometida a una serie de análisis cuantitativos con el fin de determinar los porcentaje de calcio(CaO , método volumétrico), sílice (SiO_2 , Método gravimétrico), hierro más aluminio (R_2O_3 , método gravimétrico), fósforo total (P_2O_5 método volumétrico).

2.1.2 Tratamiento térmico: La fracción del mineral que quedó retenida en malla 60 fue mezclada con porcentajes variables de carbonato de sodio (10, 20, 30 y 40 % en peso de sal sódica) para luego ser sometida a tratamiento térmico a 1200°C y 1500°C por un tiempo de media hora, seguidamente se determinaron los porcentajes de pentóxido de fósforo total y asimilable.

Figura 5. Horno Tubular Planta de aceros UIS



Figura 6. Mufla laboratorio Ing. química



La figura 5. Ilustra el horno tubular usado en el tratamiento térmico a 1500°C ubicado en la planta de acero UIS y la figura 6. Muestra una mufla en la cual se calcino la roca fosfórica a una temperatura de 1200°C ubicada en el laboratorio de ingeniería química.

2.1.2.1 Tratamiento a 1200 °C en presencia de sal sódica: El mineral fosfatado se mezcló con carbonato de sodio en proporciones como se ilustra en la tabla 1, luego se llevó a una mufla y se mantuvo a 1200 °C durante media hora, paso siguiente se determinó el fósforo total y asimilable de los productos

Tabla 1. Porcentaje de sal sódica en cada muestra

# MUESTRA	1	2	3	4
% PESO Na ₂ CO ₃	10	20	30	40

Fuente: los autores

2.1.2.2 Tratamiento a 1500 °C en presencia de sal sódica: Se procedió como en el numeral anterior usando las mismas proporciones de carbonato de sodio y roca fosfórica, pero esta vez el reactor fue un horno piro tubular cuya temperatura de operación fue de 1500 °C, alcanzando la temperatura de fusión de la mezcla.

2.1.3 Ataque con ácido: Se hicieron dos experimentos, en el primero la roca fue atacada con ácido sulfúrico 10 M y en la segunda con ácido sulfúrico 10 M y ácido fosfórico al 28% p/v, se usó como reactor un vaso de vidrio agitado, tiempo de residencia de media hora y curado de 30 días. Posteriormente se hizo un ajuste de pH con amoníaco comercial.

La figura 7 muestra el reactor batch usado, agitado mecánicamente ubicado en el laboratorio de procesos de ingeniería química. El tiempo de agitación fue de media hora, posteriormente los productos fueron sometidos a un proceso de curado de 30 días, dando el tiempo necesario para que la reacción termine.

Figura 7. Reactor batch agitado mecánicamente, laboratorio de procesos de Ing. química.



Fuente: los autores

2.1.3.1 Ataque con ácido sulfúrico: En esta etapa se hicieron dos pruebas, en la primera se usaron 500 g de mineral, 200 ml de ácido sulfúrico 10 M y tiempo de agitación de media hora; en la segunda se usaron 500 g de roca, 300 ml de ácido 5 M y tiempo de residencia de media hora.

2.1.3.2 Ataque con ácido sulfúrico y ácido fosfórico: Inicialmente se tomaron 500 g de roca fosfórica y se pusieron a reaccionar con 300 ml de ácido sulfúrico 10 M durante media hora con agitación constante, luego se hizo una separación de fases usando una centrifuga, obteniéndose ácido fosfórico en la fase líquida, para luego ser mezclado con 500 g de roca fosfórica, obteniéndose el superfosfato enriquecido. Finalizado el tiempo de agitación, el producto permaneció 30 días en reposo (curado), por último se ajustó el pH con amoníaco para eliminar la acidez y aportar nitrógeno al fertilizante.

2.2 LEONARDITA

Se caracterizó el mineral física y químicamente, luego se realizó una extracción sólido líquido usando una solución extractora de hidróxido de potasio, obteniendo un producto líquido rico en ácidos húmicos.

2.2.1 Caracterización física. Se determinó el color, la forma, pH, estado de agregación del mineral. En la figura 8. Se puede observar una imagen de la leonardita que fue sometida al proceso de lixiviación.

Figura 8. Muestra de Leonardita procedente de la mina la colorada ubicada en la zona Sogamoso



Fuente: los autores

2.2.2 Caracterización química. Se analizó el contenido de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y materia soluble e insoluble en solución extractora de hidróxido de potasio al 4% p/v.

2.2.3 Lixiviación con hidróxido de potasio: El mineral fue sometido a cinco extracciones con hidróxido de potasio a diferentes concentraciones como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Masa de leonardita y concentración de la solución extractora en cada prueba.

LEONARDITA (g)	15	15	15	15	15	15
KOH (N)	0.1	0.25	0.5	1	1.25	1.5

Fuente: los autores

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACION DE LA ROCA FOSFÓRICA

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la roca fosfórica proveniente de la mina el pilar ubicado en la zona de Sogamoso del Departamento de Boyacá.

3.1.1 Caracterización física. En la tabla 3. Se muestran algunas de las propiedades físicas de la roca con la cual se trabajó.

Tabla 3. Propiedades físicas de la roca fosfórica proveniente de la mina el pilar.

COLOR	FORMA	PH	SOLUBILIDAD EN ACIDO CITRICO AL 1 %
GRIS	GRANULADA	7.5	INSOLUBLE

Fuente: los autores

La insolubilidad de la roca la hace poco apta para ser aplicada directamente sin previo tratamiento a los cultivos.

3.1.2 Fracciones retenidas en series de tamices representativos. La tabla 4. Muestra la masa retenida en cada uno de los tamices seleccionados.

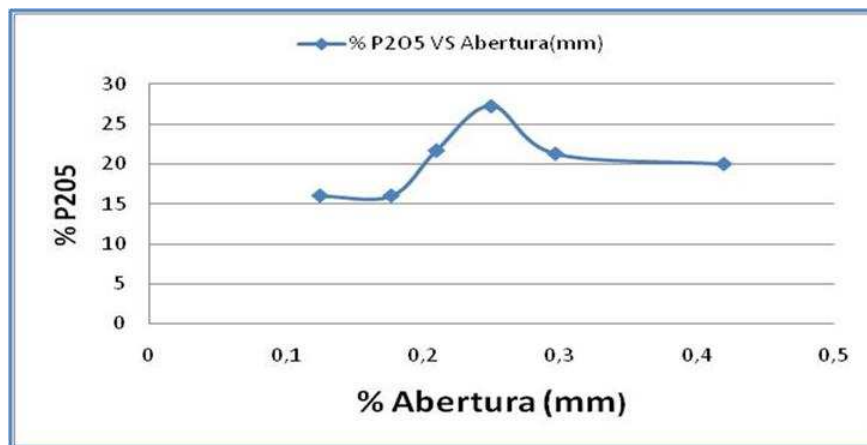
Tabla 4. Fracciones másicas retenidas en los tamices seleccionados.

# Malla	Abertura(mm)	Peso retenido(g)	% Peso	Peso Acumulado	% Que pasa	% P2O5 Total
40	0,42	320	32	32	68	20
50	0,297	138	13,8	45,8	54,2	21,3
60	0,25	244	24,4	70,2	29,8	27,3
70	0,21	25	2,5	72,7	27,1	21,7
80	0,177	59	5,9	78,6	21,4	16
120	0,125	69	6,9	85,5	14,5	16
bandeja		145	14,5	100	0	
		1000	100			

Fuente: los autores

En la tabla .4 se observa que el porcentaje de P_2O_5 se incrementa desde la abertura 0,42 hasta la 0,250 y luego decrece desde la abertura 0,25 a la 0,125. Se concluye que de las fracciones evaluadas, la más adecuada para seguir el tratamiento térmico o de acidulación es la retenida en el tamiz 60 cuyo porcentaje en masa de pentóxido de fósforo es del 27,3%.

Figura 9. % P_2O_5 Total vs abertura del tamiz (mm)



En la figura 9. Se observa que de las fracciones evaluadas, la mejor es la retenida en la malla 60.

3.1.3 Caracterización química. A la roca fosfórica se le determinaron los porcentajes de P_2O_5 , CaO , SiO_2 , R_2O_3 , cada análisis se hizo por duplicado. Los resultados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis químico de la roca fosfórica.

# Muestra	% P_2O_5			
	Total[Anexo A]	% CaO [Anexo C]	% SiO_2 [Anexo B]	% R_2O_3 [Anexo D]
1	22	36	32	18
2	21	34	34	17
Promedio	21.5	35	33	17.5

Fuente: los autores

Debido al alto contenido de calcio, la demanda de ácido sulfúrico por parte de la reacción se ve incrementada, pues este reacciona con el carbonato de calcio produciendo dióxido de carbono y óxido de calcio. Con los resultados presentados en la tabla 5 se hizo un cálculo aproximado de la cantidad de ácido necesario para reaccionar con la unidad de masa de roca fosfórica.

3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de mezclar la roca fosfórica con una sal sódica, sometiendo la mezcla a altas temperaturas.

3.2.1 Tratamiento a 1200°C con sal sódica. Los termofosfatos son insolubles en agua, pero solubles en soluciones de ácido cítrico al 1 %. La Tabla 6. Muestra la solubilidad en función del porcentaje de sal sódica

Tabla 6. Porcentaje de fósforo total y asimilable en los termo fosfatos obtenidos a 1200 °C.

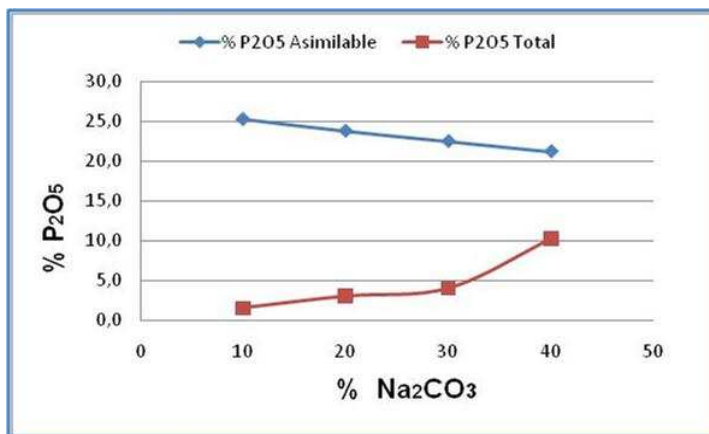
MUESTRA	% Na ₂ CO ₃	% P ₂ O ₅ TOTAL	% P ₂ O ₅ ASIMILABLE
1	10	25,3	1,5
2	20	23,8	3,0
3	30	22,5	4,0
4	40	21,2	10,3

Fuente: los autores

Como se puede observar en la Tabla 6. Los porcentajes de P₂O₅ asimilable aumentan a medida que se incrementa el porcentaje másico de sal sódica, por otra parte el porcentaje de P₂O₅ total se reduce debido a la adición de carbonato de sodio.

En la figura 10. Se presentan gráficamente los resultados tabulados en la tabla 6. Tomando como variable independiente el porcentaje de carbonato de sodio presente en la mezcla y el porcentaje de P₂O₅ total y asimilable como variable dependiente.

Figura 10. Porcentaje de P₂O₅ asimilable y total contra porcentaje de carbonato de sodio a 1200°C.



Como se ve en la figura 10. El porcentaje asimilable de P₂O₅ aumenta de manera considerable en el intervalo de 30-40 % de carbonato de sodio adicionado, esto pudo deberse a que en este rango se combinan los compuestos en las proporciones adecuadas.

3.2.2 Tratamiento a 1500 °C con sal sódica. Se usaron las mismas proporciones de sal sódica mezclada con roca fosfórica, pero la temperatura de operación fue de 1500 °C. La tabla 7. Muestra los resultados de las pruebas realizadas

Tabla 7. Variación del P₂O₅ total y asimilable con los porcentajes de sal sódica adicionada

TEMPERATURA °C	% Na ₂ CO ₃	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅ ASIMILABLE
	10	25,2	7
	20	23,5	8,6
1500	30	22,1	10,3
	40	20,8	14

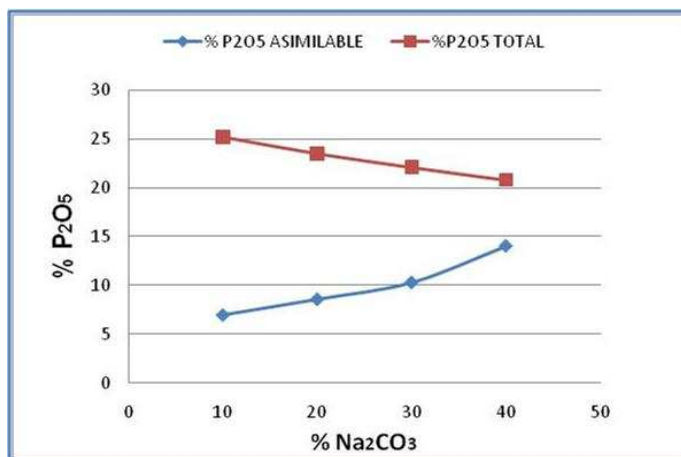
Fuente: los autores

A la temperatura de 1500 °C la roca fosfórica alcanzó el punto de fusión y los porcentajes de solubilización fueron mayores que a 1200 °C. El porcentaje de

P₂O₅ asimilable en la mezcla aumento con la cantidad de sal sódica adicionada y el pentóxido de fosforo total disminuyo.

En la figura 11. Se presentan los resultados tabulados en la tabla 7.

Figura 11. Porcentaje de P₂O₅ Asimilable y Total Contra Porcentaje de Sal Sódica a 1500°C



Comparando las figuras 10 y 11, se observó una mayor solubilización del fósforo a la temperatura de 1500 °C debido a que la mezcla alcanzó el punto de fusión y hubo un contacto más íntimo entre las moléculas, originando una mayor efectividad en los choques moleculares.

3.3 ATAQUE CON ÁCIDOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de atacar la roca fosfórica con ácidos.

3.3.1 Ataque con ácido sulfúrico. La roca fue acidulada con ácido sulfúrico a dos concentraciones (10 M y 5M). Las proporciones fueron de 500 g de roca por cada 200 ml de ácido 10 M para la primera prueba y de 500 g de mineral por cada 300 ml de ácido 5 M para la segunda prueba.

La Tabla 8. Muestra los resultados del progreso de la reacción descrita en términos de P₂O₅ asimilable en función del tiempo para la primera prueba.

Tabla 8. P₂O₅ asimilable en función del tiempo a concentración del ácido 10 M y volumen 200ml

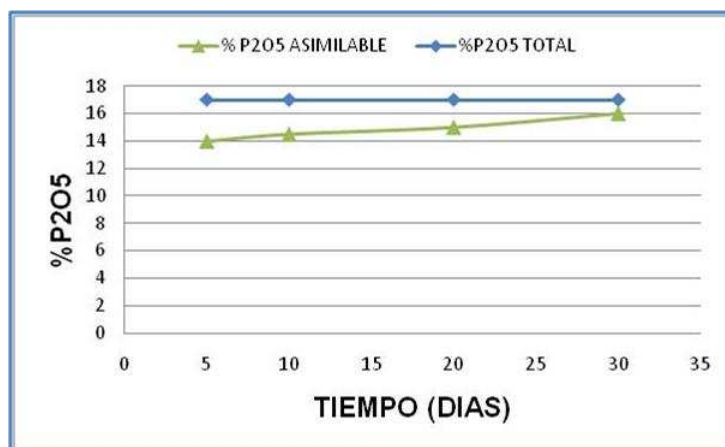
% P ₂ O ₅ TOTAL	17	17	17	17
% P ₂ O ₅ asimilable	14	14.5	15	16
TIEMPO (DIAS)	5	10	20	30

Fuente: los autores

La mayor cantidad de pentóxido se solubilizó en el transcurso de los cinco primeros días, a pesar de ello el tiempo de curado es necesario para que la reacción se complete.

La figura 12. Muestra gráficamente los resultados tabulados en la tabla 8.

Figura 12. %P₂O₅ vs tiempo a concentración 10 molar.



Como se observa en la figura 12, se solubilizó un porcentaje mayor al 98 % del fósforo total, por lo que se evidenció la buena elección de la concentración y volumen de ácido sulfúrico empleado en esta etapa.

La tabla 9. Muestra la evolución del porcentaje de P₂O₅ asimilable en función del tiempo para una concentración 5 M y un volumen de 300 ml.

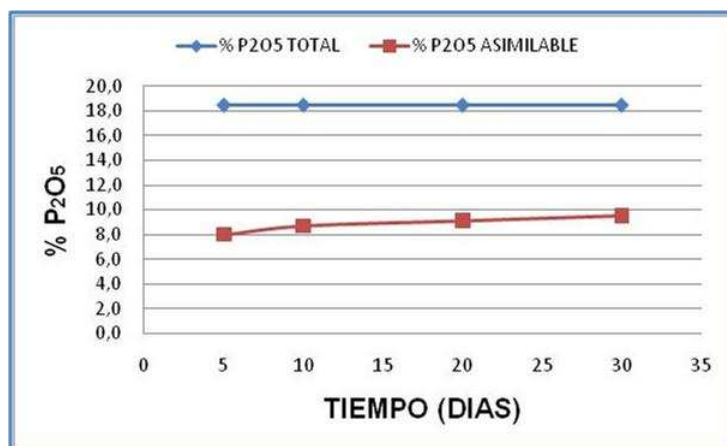
Tabla 9. Porcentaje de P₂O₅ asimilable en función del tiempo a concentración del ácido sulfúrico 5 M y volumen de 300 ml.

% P ₂ O ₅ TOTAL	18.5	18.5	18.5	18.5
% P ₂ O ₅ asimilable	8	8.7	9.1	9.5
TIEMPO (DIAS)	5	10	20	30

Fuente: los autores

En la tabla 9. Se observa que el porcentaje en peso de P₂O₅ asimilable es menor al alcanzado a una concentración 10 M del ácido sulfúrico, debido a que el medio es más diluido.

Figura 13. Porcentaje de P₂O₅ VS Tiempo a concentración 5 molar con H₂SO₄



La figura 13. Muestra que el porcentaje de P₂O₅ total permanece constante, sin embargo el porcentaje de P₂O₅ asimilable aumenta en un rango de 8 hasta 9,5 durante los treinta días. El porcentaje de pentóxido de fósforo solubilizado no fue suficiente para alcanzar la riqueza de un fertilizante tipo superfosfato simple.

Finalizado el tiempo de curado se ajustó el pH entre 5 y 6, se adiciono amoniaco comercial con el fin de reducir la acidez y obtener un fertilizante enriquecido en nitrógeno y fósforo como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Adición de amoniaco comercial al superfosfato simple y ajuste de pH

PH INICIAL	PESO DE LA MUESTRA(g)	Volumen de amoniaco (ml)	PH FINAL
1	9,34	1.9	5

Fuente: los autores

Como ilustra la Tabla 10, se necesitó solamente 1.9 ml de amoniaco para subir el pH, lo que evidencia una buena elección de la cantidad y concentración de ácido sulfúrico, pues la cantidad remanente después de la reacción fue baja.

3.3.2 Ataque con ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El ácido fosfórico obtenido con una concentración del 28% en peso fue puesto a reaccionar con roca fosfórica para obtener el superfosfato enriquecido, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Solubilización del P₂O₅ en el superfosfato Enriquecido.

% P ₂ O ₅ TOTAL	28	28	28	28
% P ₂ O ₅ asimilable	20	20,5	20.8	21.2
TIEMPO (DIAS)	5	10	20	30

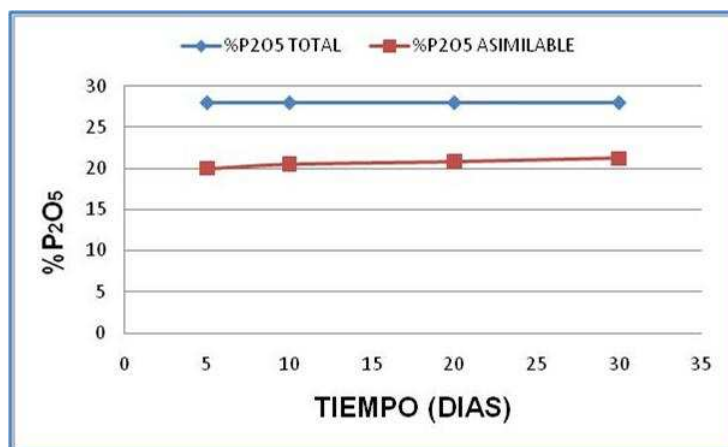
Fuente: los autores

Como se muestra en la Tabla 11. El P₂O₅ no se solubilizo totalmente debido a que la concentración del ácido fosfórico fue del 28 % siendo demasiado diluido para atacar la roca fosfórica.

El ácido fosfórico diluido puede ser concentrado en evaporadores flash hasta una concentración del 70 % en peso, en el presente estudio no se hizo debido a la no disponibilidad del equipo.

En la figura 14. se presentan los resultados tabulados en la tabla11.

Figura 14. Superfosfato Enriquecido. 28% De Ácido Fosfórico



En la grafica 14 se ve que en los primeros cinco dias se solubilizó mas del 90% del fósforo soluble, sin embargo es recomendable someter el producto de reaccion a los 30 dias de curado para que la reccion llegue al equilibrio.

No se alcanzó el porcentae de pentóxido de fósforo soluble necesario para que el fertilizante sea tipo superfosfato triple, (40-50 % de P₂O₅ soluble) no obstante se obtubo un superfosfato tipo enriquecido (20-35 % de P₂O₅ similar).

Despues del periodo de curado se hizo un ajuste de pH entre 5 y 6 , para tal fin se adiciono amoniaco comercial, en las proporciones mostradas en la Tabla 12.

Tabla 12. Ajuste de pH al superfosfato enriquecido obtenido

PH INICIAL	PESO DE LA MUESTRA(g)	Volumen de amoniaco (ml)	PH FINAL
1	9,34	2	5

Fuente: los autores

3.4 CARACTERIZACION QUIMICA Y FISICA DE LA LEONARDITA

En este apartado se presentan las propiedades físicas y composición química en ácidos húmicos y fúlvicos que hacen de este mineral de gran valor agronómico.

La tabla 13. Muestra las propiedades físicas de la leonardita.

Tabla 13. Propiedades físicas del mineral leonardita

Color	Forma	pH	Estado de agregación	Solubilidad en agua	Humedad (%)
Marrón	Granulado	4	Sólido	Insoluble	15 [Anexo H)

Fuente: autores

Debido a la insolubilidad en agua del mineral, es necesario usar una solución alcalina para solubilizar y extraer los ácidos húmicos.

La tabla 14. Muestra la composición química de la leonardita que da valor como acondicionador del suelo al mineral.

Tabla 14. Caracterización química de la fracción orgánica (Análisis realizado sobre 15,0 g de producto disuelto en 100 ml de KOH 4% p/v)

Parametro	Resultado	Unidades	Metodo analítico
solidos solubles en KOH al 4%	56,1	%	Gravimetrico (NTC 5167)
solidos insolubles en KOH al 4 %	28,3	%	Gravimetrico (NTC 5167)
solidos precipitados a pH acido (pH 2)	29,1	%	Gravimetrico (NTC 5167)
solidos solubles a pH acido (pH 2)	27	%	Gravimetrico (NTC 5167)
carbono del extracto húmico total (CEHT)	8,64	%	Walkley-Black (NTC 5167)
carbono organico oxidable precipitado a pH acido (pH 2) CAH	6,47	%	Walkley-Black (NTC 5167)
carbono organico oxidable soluble a pH acido (pH 2) CAF	2,17	%	Walkley-Black (NTC 5167)

Fuente: los autores

Según la norma técnica colombiana (NTC 5167) para enmiendas orgánicas húmicas líquidas, el extracto húmico obtenido de la leonardita estudiada cumple con los parámetros estipulados. (Ver anexo E, F, G)

3.4.1 Lixiviación con hidróxido de potasio: En esta sección se presentan los resultados obtenidos de lixiviar la leonardita con solución extractora de hidróxido de potasio a diferentes concentraciones. Se obtuvieron extractos y se les hizo el análisis correspondiente para determinar la composición de los de los mismos

Tabla 15. Composición de los extractos a diferentes concentraciones de KOH expresados en %

material	concentracion KOH (N)	Carbono total	C. A. Húmicos	C. A. Fúlvicos	C. A. Húmicos/C. A. Fúlvicos
Leonardita	0,1	3,88	2,98	0,9	3,31
	0,25	7,75	6,28	1,47	4,27
	0,5	7,6	5,47	2,13	2,57
	1	9,77	7,39	2,38	3,11
	1,25	8,99	6,37	2,62	2,43
	1,5	9,77	7,01	2,76	2,54
	4% (p/v)	8,64	6,47	2,17	2,98

Fuente: Los Autores

La tabla 15. Pone de manifiesto que el porcentaje de carbono total, ácido húmicos y ácidos fúlvicos aumentan con la concentración del agente extractante hasta 1 normal, para luego mantenerse constante. Por otro lado, la relación ácidos húmicos a ácidos fúlvicos decrece al aumentar la concentración del agente extractor.

Tabla 16. Composición de los extractos a diferentes concentraciones de KOH expresados en g/l

material	concentración KOH (N)	Carbono total	C. A. Húmicos	C. A. Fúlvicos	C.A. H./C.A.F.
Leonardita	0,1	6,25	2,1	4,15	0,51
	0,25	12,5	8,34	4,16	2,00
	0,5	12,25	11,02	1,23	8,96
	1	15,75	14,68	1,07	13,72
	1,25	14,5	13,93	0,57	24,44
	1,5	15,75	14,02	1,73	8,10
	4% (p/v)	15,5	14,96	0,54	27,70

Fuente: los autores

3.5 COMPARACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS CON PRODUCTOS COMERCIALES

3.5.1 Superfosfatos obtenidos química y térmicamente: Los superfosfatos comerciales tienen una concentración en fósforo expresado como P_2O_5 asimilable del 14 al 16 por ciento en peso, siendo el más usual el del 15 por ciento, se encuentran en polvo o granulados, por otro lado, los fertilizantes tipo superfosfato triple tienen una riqueza del 40-50 % de P_2O_5 asimilable y su estado físico al igual que el superfosfato tipo simple es en polvo y granulado.

Las siguientes tablas muestran la comparación entre las características de superfosfatos comerciales y los obtenidos en el la presente investigación.

Tabla 17. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 5M, volumen empleado 300 ml).

Parámetro	Superfosfato obtenido	Superfosfato comercial
Estado físico	Polvo	Polvo, granulado
Riqueza P_2O_5 asimilable	9.5 %	14-16 %

Tabla 18. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 10M, volumen empleado 200 ml).

Parámetro	Superfosfato obtenido	Superfosfato comercial
Estado físico	Polvo	Polvo, granulado
Riqueza P_2O_5 asimilable	16 %	14-16 %

Tabla 19. Comparación entre superfosfato Enriquecido comercial y superfosfato obtenido químicamente (concentración del ácido sulfúrico 10M, concentración del ácido fosfórico 28 % en peso).

Parámetro	Superfosfato Enriquecido obtenido	Superfosfato comercial
Estado físico	Polvo	Polvo, granulado
Riqueza P ₂ O ₅ asimilable	21.2 %	20-35 %

Tabla 20. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido térmicamente (temperatura de operación 1200 °C)

Parámetro	Superfosfato obtenido	Superfosfato comercial
Estado físico	Polvo	Polvo, granulado
Riqueza P ₂ O ₅ asimilable	10.3 %	14-16 %

Tabla 21. Comparación entre superfosfato comercial y superfosfato obtenido térmicamente (temperatura de operación 1500 °C)

Parámetro	Superfosfato obtenido	Superfosfato comercial
Estado físico	Polvo	Polvo, granulado
Riqueza P ₂ O ₅ asimilable	14 %	14-16 %

En las tablas 18, 19 y 21 se observa que los productos obtenidos que igualan la riqueza en pentóxido de fósforo asimilable, fueron los obtenidos químicamente a una concentración del ácido sulfúrico de 10 M y el obtenido térmicamente a una temperatura de 1500 °C.

3.5.2 Extractos húmicos obtenidos a partir de leonardita. Los extractos húmicos se encuentran en el mercado bajo la denominación de enmiendas húmicas, su riqueza se expresa en porcentaje en ácidos húmicos. Los extractos líquidos comerciales tienen una concentración de 15 g/l en ácidos húmicos, las enmiendas húmicas obtenidas en el presente trabajo tienen una riqueza que va

desde 6 a 16 g/l, dependiendo de la concentración del agente extractor, superando a los productos comerciales.

En la tabla 22. Se comparan los parámetros de los extractos húmicos comerciales con el extracto obtenido a la concentración 1 N, siendo esta con la que se obtuvo el mejor extracto.

Tabla 22. Comparación de los parámetros de los extractos húmicos comerciales con los obtenidos

Parámetro	Extracto comercial	Extracto obtenido
Carbono del extracto húmico total (CEHT)	15 g/l	15,75 g/l
Carbono de ácidos húmicos (CAH)	12-14 g/l	14,68 g/l
Carbono de ácidos fúlvicos (CAF)	1-3 g/l	1,07 g/l

Como muestra la tabla 22. El extracto húmico obtenido con solución extractora de hidróxido de potasio 1 N supera la composición promedio de los extractos húmicos que se encuentran en el mercado.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- Se observó que el porcentaje de P_2O_5 fue más alto en la malla 60 (designación del tamiz ASTM), siendo la fracción retenida en este tamiz la más apta para seguir el proceso de acidulación y calcinación.
- Los resultados experimentales muestran que una solución de concentración 5 M de ácido sulfúrico resulta demasiado baja para atacar la roca fosfórica, no obstante, una solución 10 M resulta adecuada, alcanzando una solubilización del 94% del P_2O_5 total.
- Con el tratamiento ácido se obtuvo un fertilizante tipo superfosfato simple de un 16 % de P_2O_5 asimilable, usando 200 ml de ácido sulfúrico 10 M por cada 500 g de roca fosfórica, tiempo de agitación de media hora y tiempo de reacción de 30 días.
- En los tratamientos térmicos, se obtuvo un fertilizante tipo superfosfato simple (14-16 % de P_2O_5 asimilable) a una temperatura de 1500 °C, 40 % de carbonato de sodio presente en la mezcla roca fosfórica-carbonato de sodio y un tiempo de operación de media hora.
- Para realizar la prueba de solubilidad es más conveniente usar una solución de ácido cítrico al 1 %, en lugar de citrato de amonio neutro debido a que el ácido cítrico es más económico.
- En la lixiviación de la leonardita se observó que a medida que la concentración de la solución extractora aumenta desde 0,1 hasta 1 N, la concentración en ácidos húmicos del extracto aumenta. Concentraciones de 1 a 1,5 N del agente extractor no aumentan la riqueza del extracto.

4.2 RECOMENDACIONES

- La proporción de ácido no debe ser mayor de 200 ml por cada 500 g de roca fosfórica, debido a que si esta se sobrepasa se obtendrá un producto demasiado húmedo.
- El tiempo de curado no debe ser inferior a treinta días, pues de lo contrario la reacción química no será completa.
- No es recomendable usar hidróxido de potasio como agente extractor a concentraciones mayores de 1N debido a que la riqueza en ácidos húmicos del extracto no aumenta al usar concentraciones mayores de 1N.
- Hacer análisis cuantitativos de flúor y elementos pesados a la roca fosfórica y los productos obtenidos.
- Completar el presente trabajo con análisis de difracción de rayos x y de absorción atómica con el fin de determinar los demás elementos inorgánicos que contiene la roca fosfórica. Por falta de recursos económicos no se realizaron estas pruebas.

BIBLIOGRAFIA

- ARGEO, Angiolani. Introducción a la química industrial: fundamento químico y tecnológico. Chile: Andrés Bello, 1960, p. 490-515.
- VIAN ORTUÑO, Ángel. Introducción a la química industrial. Barcelona España: revertér.S.A, 2006, p.246-275.
- SAUCHELLI, Vincent. Chemistry and Technology of Fertilizers. New York: reinhold.1965, p.37-116
- COLLINGS, Gilveart. Commercial fertilizers their sources and user. New York: 04 Edition McGraw Hill, 1955, P.190-212.
- ARARAT GUAZA, Arcelio. Calcinación de roca fosfórica, Bucaramanga, 1971, p.29-50. trabajo de grado (ingeniero químico) universidad industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas.
- PEDRAZA, Juan Francisco y CARMAGO, Jaime. Practica de química analítica cuantitativa. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, 1986.
- BORNEMISZA, Elemer, Introducción a la química de suelos. Costa rica: Eva V. Chesneau, 1982, P.1-19.
- SABOGAL GONZALEZ, Cesar. Lixiviación. Bucaramanga, 1970, p.31-44. Universidad industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas.
- LEVENPIEL, Octave.Ingenieria de las reacciones químicas. Oregon USA: Limusa wiley, 2006, P.83-88.
- J.A FRANCO y S BAÑON. Posibilidades agrícola de los <<ácidos húmicos>> comerciales. Dpto. de Ingeniería Aplicada .E.U.P. Cartagena. Universidad de Murcia.vol.69 N0 7(Junio, 1991); p.44.

ANEXOS

ANEXOS A. DETERMINACIÓN VOLUMETRICA DE P₂O₅ EN ROCA FOSFÓRICA

1. Reactivos

Molibdato de amonio ´

Ácido Nítrico concentrado

Hidróxido de Sodio estandarizado

Acido clorhídrico estandarizado

Indicador Fenolftaleina 1%

2. Procedimiento

Pesar 0,2-0,3 g de muestra pulverizada en un vidrio de reloj, pasar cuantitativamente a un vaso de precipitados de 400 ml con 10 ml de HNO₃ 1:1, Calentar hasta casi sequedad en la cabina extractora. Agregar un ml de HNO₃ concentrado y 20 ml de agua destilada, filtrar sobre un balón de 250 ml y aforar con agua destilada, tomar una alícuota de 25 ml con la bureta o con un baloncito y pasar cuantitativamente a un vaso de precipitados y agregar 10 ml de HNO₃ concentrado con una probeta y calentar. Agregar lentamente y con agitación 15 ml de molibdato de amonio.

Dejar en reposo 2 horas o agitar léntamente por las paredes 10 minutos y reposar 30 minutos, filtrar en franja azul para eliminar el acido, prueba con metil naranja (en un vidrio de reloj colocar una gotas del filtrado y añadir gotas de indicador no debe cambiar)

3. Determinación

Tomar exactamente una alícuota de 50 ml de la solución anterior en un erlemeyer de 400 ml y agregar 10 ml de acido nítrico concentrado. Calentar a 45 °C y agregar lentamente desde una bureta 30 ml de solución de molibdato de amonio al mismo tiempo que se agita. Dejar reposar por 30 minutos en baño María, filtrar en papel franja azul, lavar el precipitado y el papel con agua destilada hasta que el

agua de lavado tenga un pH de 5. Transferir el papel de filtro con el precipitado al vaso donde se hizo la precipitación; agregar 100 ml de H₂O, 3 gotas de fenolftaleína y NaOH 0,25 N hasta que la solución sea incolora o con un tinte azul.

ANEXOS B. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE SiO₂

1. Reactivos:

Ácido clorhídrico concentrado

Ácido clorhídrico 1:1

Preparación de la muestra:

Pesar una muestra entre 0,45-0,55 gramos, transferirla cuantitativamente a un vaso de precipitados, agregar 20 ml de solución de ácido clorhídrico 1:1 y evaporar lentamente hasta sequedad.

2. Filtración

Al residuo seco se le agregará 1,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y luego 20 ml de agua destilada se, agita de tal forma que se moje todo el sólido luego se añade 20 ml de agua destilada y se agita; después de 5 minutos de reposo se filtra en papel franja negra y luego se lava bien con agua caliente unas 6 veces o más hasta que el filtrado que se desprende del embudo no tenga cloruros. El filtrado y el agua de lavados se recogen en un vaso de 400 ml y todo se reserva para la determinación de R₂O₃

3. Calcinación

Lavar y secar un crisol de porcelana, luego calcinarlo en una mufla a 900 °C durante media hora, dejarlo enfriar en un desecador y pesarlo.

Pasar el residuo obtenido junto con el papel al crisol pesado anteriormente y colocarlo en un calentador eléctrico hasta carbonizar el papel, evitar la formación de llama. Luego calcinar en una mufla a 900 °C durante una hora, dejar enfriar en un desecador y pesar.

ANEXO C. DETERMINACIÓN VOLUMETRICA DE CaO

1. Reactivos

Rojo de metilo al 0,1 %

Oxalato de Amonio

Permanganato de potasio 0,2N

Hidróxido de amonio (1:1)

Acido sulfúrico (1:1)

Ácido clorhídrico concentrado

2. Precipitación

El filtrado reservado en la determinación de R_2O_3 se diluye con agua destilada hasta un volumen de 250 ml. Se toma una alícuota de 100 ml, se le agregan 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y 3 gotas de rojo de metilo, luego se calienta la solución entre 70 y 80 °C e inmediatamente se agrega lentamente y con agitación 30 ml de solución de oxalato de amonio al 5%. Sin dejar bajar la temperatura, se agrega hidróxido de amonio (1.1), gota a gota, agitando continuamente la solución, hasta que cambie de color rojo a amarillo. Se deja reposar una hora, agitando varias veces durante los primeros 30 minutos. Después se comprueba si la precipitación ha sido completa agregando por las paredes del vaso una gota de solución de oxalato de amonio al 5 %, si de nuevo se forma precipitado se debe agregar más oxalato de amonio y se deja otra vez en reposo cuidando que la solución tenga un color amarillo.

3. Filtración

Se filtra el precipitado formado en papel franja azul y se lava 10 veces con agua caliente, se recoge el filtrado y el agua de lavado en un balón volumétrico de 250 ml. Cuando se termina el proceso de filtración toda la solución resultante se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y se reserva para la determinación de MgO.

4. Valoración

Se coloca el vaso donde se hizo la precipitación debajo del embudo que contiene el oxalato de calcio y se perfora el papel filtro con una varilla de vidrio y se arrastra el precipitado al vaso usando agua destilada, se agregan 10 ml de ácido sulfúrico (1:1) en el borde superior del papel filtró, procurando distribuirlo simétricamente e inmediatamente se lava cinco veces con agua caliente, se diluye con agua aproximadamente a 200 ml, se calienta la solución de 80 a 90 °C e inmediatamente se titula con permanganato de potasio 0,2N hasta que aparezca un color rosado que persista 10 segundos, se agrega a la solución que se está titulando el papel de filtro que contiene el precipitado original, se continua la titulación hasta que de nuevo aparezca el color rosado persista por lo menos 30 segundos. Se debe tener en cuenta que la temperatura de la solución durante la valoración nunca debe estar por debajo de 55 °C.

ANEXO D. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE R_2O_3

1. REACTIVOS

Solución de hidróxido de amonio

Solución de rojo de metilo a 1%

Solución de cloruro de amonio al 30%

Solución de nitrato de amonio al 1%

2. Procedimiento

Medir con un balón 100 de la solución reservada, transferir a un vaso de precipitados de 400 ml y agregar las aguas de enjuague. Agregar 5 ml de NH_4Cl al 30 %, una a cuatro gotas de solución de rojo de metilo 1 % adicionar $\frac{1}{4}$ de papel desmenuzado calentar y mantener en ebullición; agregar, gota a gota amoníaco NH_3 hasta que la coloración cambie a amarillo y agregar entonces una gotas mas.

Calentar la solución que contiene los precipitados de los hidróxidos hasta próximo a ebullición, y mantener en esta temperatura durante 1 minuto o sustituir por un periodo de 10 minutos en baño maría sobre una placa caliente, de temperatura equivalente al de baño maría hasta ver aparecer en la superficie el precipitado.

Dejara sedimentar el precipitado a la temperatura ambiente durante un periodo de 5 minutos, y filtrar, sobre un balón 250 ml con 5 ml de ácido clorhídrico 1:1 empleando papel de filtración media. (Franja blanca)

Lavar cuatro veces el vaso de precipitados y el precipitado con la solución de NH_4NO_3 al 1%. Reservar el filtrado para determinación de Cao.

Transferir el precipitado al crisol de peso conocido, secar y quemar lentamente sin inflamar, hasta que desaparezca todo el residuo carbonizado y finalmente calcinar entre 1050 °C y 1100 °C por 1 h. Enfriar en desecador y pesar.

ANEXO E. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO OXIDABLE TOTAL

1. Reactivos

- Agua destilada
- Solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1.0 N
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Ácido ortofosfórico concentrado
- Solución indicadora de ortofenantrolina o defenilamina
- Solución de sulfato ferroso amónico 0.5 N

2. Procedimiento

- Pese en un erlenmeyer de 250 ml entre 0.1 g y 0.5 g del producto
- Se adiciona 10 ml de solución de dicromato de potasio 1.0 N, se deja en contacto unos minutos y se agregan 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se agita manualmente durante 1 min y se deja enfriar durante 30 min. A continuación se agrega agua (volumen no mayor de 50 ml ni menor de 20 ml), 5 ml de ácido orto fosfórico y 5 gotas de solución indicadora.
- Si al adicionar la mezcla oxidante ($K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4) la solución se torna verde brillante, se deben duplicar las cantidades añadidas o pesa, menos producto según sea el caso.
- Se prepara paralelamente un blanco de reactivos (10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1.0 N y 20 ml de H_2SO_4 concentrado). Este paso permite tener un blanco de reactivos y valora la normalidad de la solución del sulfato ferroso amónico.
- Se titula el blanco de reactivos con la solución de sulfato ferroso amónico. El cambio de color observado será de un amarillo típico de la solución de

dicromato, a un verde brillante. Se registra el volumen (debe ser aproximadamente 20 ml)

- Se titulan las muestras objeto del ensayo, con la solución de sulfato ferroso Amónico valorada. El cambio de color observado debe ser desde el amarillo (poco o ningún contenido de carbono) o desde un café rojizo hasta color verde brillante.

3. Normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico

$$\text{Normalidad} = \frac{10 \text{ ml}}{V}$$

En donde:

10 ml = volumen de solución de dicromato 1N usado para el blanco

V = Volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico gastado en la titulación

4. Contenido de carbono orgánico oxidable total del producto

$$\% C.O.ox = \frac{[(Vb \times Vm) \times N \times 0.003 \times 100]}{Wm} \left[\frac{100 - \% \text{ humedad}}{100} \right]$$

En donde:

Vb = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico gastado en el blanco.

Vm = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico gastado en la muestra

N = normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico

Wm = peso en g de muestra seca

% humedad = contenido de humedad del producto

ANEXOS F. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DEL EXTRACTO HÚMICO TOTAL (CEHT) Y DE LA SOLUBILIDAD EN MEDIO ALCALINO.

1. Reactivos

- Agua destilada o desmineralizada
- Solución de hidróxido de potasio (KOH) del 4% p/v
- Solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1.0N
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Ácido ortofosfórico concentrado
- Solución indicadora de ortofenantrolina o difenilamina
- Solución de sulfato ferroso amónico 0.5N

2. Procedimiento

- Se pesan 15g del producto preparado y se adicionan 100ml de solución de KOH del 4% p/v.
- Se agita durante 2 h en agitador recíproco
- Se filtra con papel cualitativo rápido o se centrifuga. Por cualquiera de los dos métodos se obtiene un sobrenadante y un residuo insoluble.
- El residuo insoluble se somete a lavados sucesivos con agua sobre un embudo de filtración hasta fin de alcalinidad. Se seca en estufa a 50°C y se pesa.
- Del sobrenadante obtenido se toma una alícuota de 2ml en un erlenmeyer de 125ml y se evapora en baño de María a 50°C (Se debe tener cuidado que la Temperatura no se exceda de los 70°C), o sobre plancha de calentamiento cuidando que no se produzcan salpicaduras.
- Se adiciona la mezcla ($K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4) y una vez frío se procede como se Describe en el anexo E.

3. Cálculo del carbono del extracto húmico total

$$\% C EHT = \frac{[(Vb - Vm) \times N \times 0.003 \times 100 \times 100]}{A \times Wm} \left[\frac{100 - \% \text{ humedad}}{100} \right]$$

% C EHT = gramos de carbono del extracto húmico total por 100g de producto húmedo.

Vb = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico utilizado en el blanco.

Vm = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico utilizado en la titulación de la muestra en estudio.

N = normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico

100 = volumen en ml de solución extractante de KOH

A = Alícuota de la solución problema

Wm = Peso en g de la muestra seca

% de humedad = Contenido de humedad del producto

4. Cálculo de la solubilidad del producto en medio alcalino

$$\% \text{ sólidos solubles en medio alcalino} = \frac{[W_R \times 100]}{W_m} \left[\frac{100 - \% \text{ humedad}}{100} \right]$$

En donde:

W_R = Peso en g del residuo seco

W_m = Peso en g de la muestra seca

ANEXO G. DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO EN LOS ÁCIDOS HÚMICOS % CAH

1. Reactivos

- Agua destilada
- Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄)

2. Procedimiento

- Se toma una alícuota de 25ml del extracto húmico total de un vaso de Precipitados y se adiciona ácido sulfúrico concentrado hasta pH 2.
- Se coloca el vaso de precipitados con la solución a 4°C por 24 h. Al cabo de Este tiempo se centrifuga por 15 min a 4000 rpm o se filtra.
- Si se centrifuga, se pasa el precipitado con agua destilada ayudado por un Frasco lavador de chorro fino de 50ml. En caso de filtrar se procede de igual Manera.
- Se seca el precipitado a 50°C en baño de María y se pesa.
- Se toma 0.1g del precipitado seco y se procede como en el Anexo E.

3. Cálculos

$$\% \text{ CAH} = \frac{[(Vb - Vm) \times N \times 0.003 \times Wt \times 100\text{ml} \times 100\text{g}]}{0.1\text{g} \times 25\text{ml} \times 15\text{g}} \left[\frac{100 - \% \text{ humedad}}{100} \right]$$

En donde:

% CAH = gramos de carbono de ácidos húmicos por 100 g de muestra

Vb = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico gastado en el blanco

Vm = volumen en ml de solución de sulfato ferroso amónico gastado en la titulación de la muestra en estudio.

N = normalidad de la solución de sulfato ferroso amónico

Wt = peso total del residuo en g.

% humedad = contenido de humedad del producto

4. Determinación del Carbono orgánico en Ácidos Fúlvicos %CAF

$$\%CAF = \%CEHT - \%CAH$$

ANEXOS H. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y CUANTIFICACIÓN DE LA HUMEDAD

La preparación de las muestras de los productos orgánicos, involucra la cuantificación de la humedad, por cuanto todos los métodos se desarrollan sobre la muestra seca, molida y tamizada. Si bien todos los métodos de ensayo fisicoquímicos se realizan sobre la muestra seca, los resultados deberán expresarse en base húmeda.

1. Equipos y materiales

- Estufa de secado
- Molino
- Tamiz N° 35 ASTM (0.5 mm)
- Cuarteador
- Recipientes para secado en estufa de aproximadamente 400 ml
- Balanza (con precisión de 0.01g)
- Desecador

2. Procedimiento

- Se cuarteo la muestra original
- Se pesa en el recipiente vacío en el cual se cuantificará la humedad.
- Se pesa en el recipiente una cantidad de muestra suficiente como para Recolectar 300 g de material seco. (Si es necesario se coloca la misma muestra en dos recipientes)
- Lleve el recipiente a la estufa de secado y manténgalo a 70 °C durante 24h.
- Se saca de la estufa, se deja enfriar dentro de un desecador hasta peso constante.
- Se pesa
- Se muele el material en el molino

- Se tamiza (tamiz N° 35 ASTM (05. mm).
- Se empaca la muestra en recipientes debidamente rotulados.

3. Cálculos

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{peso muestra húmeda} - \text{peso muestra seca}}{\text{Peso muestra húmeda}} \times 100$$

ANEXO I. EQUIPOS UTILIZADOS



Figura I.1. Trituradora de mandíbula
(Laboratorio de Ing. Química UIS)



Figura I.2. Molino de Bolas
(Laboratorio de Ing. Química UIS)



Figura I.3. Torre de tamices Vibratorios
(Laboratorio de Ing. Química UIS)



Figura I.4. Horno tubular
(Planta de aceros. UIS)



Figura I.5. Agitador mecánico
(Laboratorio de Ing. Química UIS)



Figura I.6. Mufla
(Planta de aceros UIS)



Figura I.7, Coperas de Calcinación (Planta de aceros UIS)