

SINTESIS DE SUPERFOSFATO TRIPLE DE CALCIO-³²P MEDIANTE TRATAMIENTO DE ROCA FOSFORICA CON ACIDO ORTOFOSFORICO ³²P PARA USO EN INVESTIGACIÓN

Carlos E. Texidor Barilari ⁽¹⁾; Rodolfo A. Ghelfi ⁽²⁾; Amalia Bolaño ⁽³⁾

Centro de Radiobiología de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires. Av. San Marín 4453 (1417). Buenos Aires

RESUMEN

Se desarrolló un método con el objeto de obtener por síntesis superfosfato triple de calcio marcado con ³²P (SFT- ³²P). El procedimiento está basado en la metodología usada en la producción industrial del fertilizante, más el agregado del radioisótopo, utilizando al H₃PO₄ 85% como vehículo del mismo, en el momento de tratar la roca fosfórica que se disponga con aquél.

El motivo fundamental del trabajo fue posibilitar que los investigadores interesados en utilizar ese fertilizante marcado pudieran disponer del mismo cuando les resultara oportuno para su aplicación, y sin depender de envíos del exterior.

Principalmente se utilizó como roca fosfórica material sedimentario de origen biológico conocido comercialmente como "hiperfosfato"; el fertilizante obtenido responde a todas las exigencias requeridas por el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM). También se utilizaron otras dos rocas: una que constituye depósitos fosfáticos continentales de la formación Río Chico (Chubut, Argentina) y otra por vaciamentos sedimentarios chilenos y que corresponde a una fluorcarbonatoapatita. Los fertilizantes marcados provenientes de hiperfosfato y de la roca chilena, fueron sometidos a varias pruebas de lavados sucesivos a los efectos que, radioanalizando las diferentes fracciones colectadas pudiera comprobarse la homogeneidad de la actividad específica en ellas. Asimismo, fueron incluidos en una prueba biológica (valor "A" de Fried y Dean), para verificar la similitud de la respuesta de las plantas ante los fertilizantes marcados provenientes de las tres rocas.

Se establecieron las relaciones:

Fósforo del PO₄H₃ (85%) en gramos, a agregar (y) = 6856 - 374 * porcentaje de P de la roca (x)

Volumen de PO₄H₃ (85%), (ml), a agregar (y) = 10,2 - 0,402 * porcentaje de P de la roca (x)
como una guía altamente precisa para la síntesis de superfosfato triple de calcio - ³²P (SFT- ³²P).

Finalmente, fueron estudiados los principios básicos para obtener SFT- ³²P granulado, para su aplicación en experimentos de campo.

Palabras claves: ³²P, síntesis de fertilizantes, granulación de fertilizante.

SYNTHESIS OF ³²P- LABELLED FERTILIZER BY PHOSPHORIC TREATMENT OF PHOSPHATE ROCK

ABSTRACT

A method for the synthesis of triple calcium superphosphate labelled with ³²P, was developed in order to make it available when necessary, in an economic way and avoiding the dependence on foreign supplies.

The procedure is based on the industrial production (rock phosphate treated with phosphoric acid) plus the addition of ³²P, using the H₃PO₄ 85% like carrier of the radioisotope.

The sedimentary material from biological origin, know commercially in Argentine as "hiperfosfato", was used like rock phosphate; the superphosphate obtained complies with the requirements of the Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM). Two more rocks were also used: one from continentals phosphatics deposits of

⁽¹⁾ Centro de Radiobiología de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires.

⁽²⁾ Ex Comisión Nacional de Energía Atómica.

⁽³⁾ Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

the Rio Chico formation (Chubut, Argentina) and the other from Chile, as well sedimentary, corresponding to a fluorcarbonapatite.

The labelled fertilizers originated from "hiperfosfato" and the Chilean rock, were submitted to successive leachings in order to prove, through their radioanalysis, the homogeneity of specific activity in the fertilizers. They were also included in a biological experiment (A value of Fried and Dean) in order to check similar plant response, presence of the fertilizers, despite the different rock phosphate used to produce them.

The following relations were established :

Phosphorous, of PO₄H₃ 85%, to addition, in grams (y) = 6856 - 374 * percentage phosphorus rock (x)

Volume of PO₄H₃ 85%, to addition (cm³) (y) = 10,2 - 0,402 * percentage phosphorus rock (x) as a guide of high precision to the synthesis of triple calcium superphosphate.

The basic principles to obtain granulated SFT- ³²P were studied for its application in field experiments.

Key words: ³²P, fertilizer synthesis, fertilizer granulation.

INTRODUCCION

El motivo de este trabajo fue concretar la posibilidad de disponer en el momento deseado de superfosfato triple de calcio marcado con ³²P (SFT- ³²P), con la finalidad de utilizarlo en investigación. Se considera que la técnica sería igualmente válida para marcar con ³³P.

Se asignó particular importancia al hecho de que la aplicación del método de obtención de SFT- ³²P no requiriera, para producir moderadas cantidades, otro equipamiento que no fuera el existente en un laboratorio habilitado para trabajar con cantidades no demasiado elevadas de radioactividad (p. ej. para efectuar pedidos de hasta 50 millicuries de ³²P). Así podrían cubrirse las necesidades de un ensayo de invernáculo (entre 5 y 30 grados de SFT- ³²P).

Para un experimento a campo se necesitan aproximadamente 1,5 a 2,0 kilogramos de SFT- ³²P. Para producir esa cantidad con una actividad específica de aproximadamente 200 microcuries por gramo de P₂O₅ en el momento de la siembra hay que manipular al iniciar la síntesis unos 200 millicuries de ³²P. El método que se describirá en este trabajo es perfectamente aplicable para lograr tal tipo de marcación siempre que, dada la cantidad de radioactividad utilizada, existan ciertas disponibilidades especiales para la protección radiológica.

La aplicación de SFT- ³²P en ensayos a campo implica la utilización del producto granulado, por ello otro de los objetivos del trabajo fue encontrar una metodología para granular el fertilizante marcado obtenido en polvo. Para ensayos de invernáculo (en macetas) en general no es conveniente utilizar el producto granulado, ya que el fertilizante debe ser mezclado cabalmente con la muestra de suelo tamizado, lo cual se logra si el mismo está molido en partículas de aproximadamente 1 mm de diámetro.

Como antecedente en la República Argentina debe mencionarse la obtención de SFT- ³²P logrado por

marcación directa de superfosfato triple comercial pulverizado, el cual es expuesto a intercambio isotópico durante 7 días al quedar sumergido y sometido a periódicas agitaciones en una solución acuosa que contiene el radioisótopo; posteriormente se evapora el líquido hasta casi sequedad, se trata con alcohol etílico, se seca a 70-80 C y se pulveriza. Es interesante señalar que este método, (Ghelfi, Et al. 1971) sirvió para obtener el SFT- ³²P que se utilizó en la Argentina desde hace más de 20 años en casi todos los experimentos que se realizaron; en invernáculo y a campo.

MATERIALES Y METODOS

Como guía básica para sintetizar SFT- ³²P en condiciones de laboratorio, se recurrió a los fundamentos generales indicados por Young y Davis (1980) para la preparación industrial de superfosfato triple T.V.A. (Tennessee Valley Authority, USA).

La propuesta señalada por los autores mencionados consiste en el tratamiento de roca fosfórica en polvo con ácido fosfórico, en una proporción determinada por la cantidad de este elemento aportado por la materia prima disponible: 2,4 a 2,5 kg de fósforo del ácido por cada kilogramo presente en la roca. El tiempo de reacción se considera de 14-20 minutos y la pulverización de la roca debe corresponder a un grado de fineza tal que el 70% pase por tamiz No. 200 (malla de 75µm) y el 90% pase por tamiz No. 100 (malla de 150 µm).

En el presente trabajo se utilizaron tres rocas fosfóricas, de las cuales se colocan las características de mayor interés en la **Tabla 1**.

La proporción P del ácido: P de la roca, derivada de las indicaciones de Young y Davis (1980), originó un porcentaje de fósforo en el SFT obtenido bastante superior al que posee el producto comercial. Por esta razón se utilizaron otras proporciones, establecidas en un principio por tanteo y llegando finalmente a lograr algunas normas orientativas para ser aplicadas cuando se cambia de roca fosfórica y por lo tanto varía su tenor de fósforo. Para lograr la relación adecuada se trabajó "en blanco", es decir, sin utilizar ³²P, hasta que los análisis se encuadraron dentro de

los datos buscados y entonces sí, se realizaron los trabajos de marcación.

Cuando se va a preparar SFT-³²P, primeramente se incorpora a la solución de ³²P (de muy bajo volumen; 0,3-0,5 ml) la cantidad programada de H₃PO₄ 85% (5 ml para el caso en que se utilicen 10 g de hiperfosfato); empleando una radioactividad de 5 milicuries de ³²P la síntesis de SFT-³²P lograda en estas condiciones, resulta muy apta para cumplir con un experimento de invernáculo. Es conveniente mezclar con ligera rotación la solución de ³²P con el ácido y luego dejarla en reposo unos pocos minutos; se vierte el H₃PO₄ 85% - ³²P sobre la roca fosfórica pulverizada (p. ej. hiperfosfato) que ha sido colocada en una cápsula de porcelana y sin demora se mezcla con ayuda de una varilla de vidrio, pulverizando a continuación hasta lograr una homogeneización completa; se registra el peso húmedo descontando la tara de la cápsula. El producto se deja secar al aire hasta el día siguiente en estado pulverulento, tal como ha quedado luego de la homogeneización, a continuación se lo deja durante 8 horas a 78-80°C. También se registra el peso en este secado.

Todas las labores citadas para la preparación de SFT-³²P deben efectuarse cumpliendo las normas corrientes de protección radiológica que se aplican para trabajar con radioisótopos: manos protegidas con guantes de goma o polietileno; protección de acrílico interpuesta entre operadores y material radioactivo (caja de guantes), etc.

El SFT-³²P obtenido fue juzgado bajo dos aspectos: el de los requisitos analíticos requeridos por las normas IRAM y el de sus características relacionadas con la radioactividad. En el primer aspecto siempre se analizó el producto en polvo, pero cuando

hubo que analizar el mismo en forma granulada se consideraron las ligeras variaciones de porcentaje señaladas en la norma IRAM 22450 (1979).

Dentro del marco de las normas IRAM se realizaron las siguientes determinaciones:

*Humedad (norma IRAM 22405, 1979): por calentamiento en estufa a 100°C durante 5 horas. Esta es la humedad remanente luego que el producto ha sido secado a 70-80°C durante 8 horas en la etapa final de su síntesis.

*Fósforo total (norma IRAM 22407, parte II, 1984): por ataque de la muestra con solución sulfonítrica.

*Fósforo soluble en agua (norma IRAM 22407, parte III, 1984): extracción con agua de los compuestos de fósforo solubles en ella.

*Fósforo soluble en agua y citrato de amonio (norma IRAM 22407, parte IV, 1984): extracción con agua del fósforo soluble en ella y luego del residuo con citrato de amonio.

Las referencias precedentes contemplan las distintas metodologías para la extracción de fósforo; la cuantificación posterior fue llevada a cabo por la técnica espectrométrica del molibdo vanadofosfato que se detalla en la norma IRAM 22407, parte VIII (1983).

*Acidez libre (norma IRAM 22443, 1984): se efectuó mediante la extracción del ácido ortofosfórico con acetona y la valoración del mismo con solución 0,1 N de hidróxido de sodio, en presencia de fenolftaleína.

*Granulación: estas pruebas se guiaron por los requerimien-

Tabla 1: Rocas fosfóricas que se utilizaron como materia prima para la obtención de SFT-³²P

	contenido de P ₂ O ₅ y P; análisis sobre materia seca		grado de fineza con el cual se utilizó; pasaje por tamiz N° y apertura de malla
	%	%	
1. Africa del Norte, Roca sedimentaria de origen biológico, (carbonoapatita)	* 30,50 (13,32)	** 28,92 (12,63)	prácticamente 100% por tapiz No. 300 (0,050 mm)
2. Caldera, III Región de Chile, Roca sedimentaria, Fluor-carbonoapatita. (Francolita)		** 18,00 (7,86)	75% por tamiz No. 100 (0,150 mm) 25% por tamiz No. 18 (1,00 mm)
3. Prov. Chubut (Argentina). Depósitos fosfáticos continentales de la Formación Río Chico (Terciario Inferior).		** 20,34 (8,88)	similar a la roca chilena

*: Dato analítico publicado por el Servicio de Investigaciones Agronómicas de la "Compagnie Nord Africaine de l'Hyperphosphate Réno".

** : Datos analíticos obtenidos por los autores aplicando el método por digestión con ácido perclórico al 60% descrito por Olsen y Dean (1965) para utilizar en suelos a los efectos de determinar fósforo total y considerado por Jackson (1964) para rocas fosfóricas.

tos de la norma IRAM 22450, 1979 (fracción retenida por tamiz de 6,3 mm de apertura; 0; fracción que pasa por el tamiz de 4,5 mm y es retenida por el de 1,5 mm: 80%.

Además de cumplimentar las normas IRAM, el SFT-³²P producido debió cumplir con el requisito de que el ³²P estuviese homogéneamente repartido en el fósforo (³¹P) del producto. Para esta comprobación se recurrió a la técnica de lavados sucesivos sobre una misma alícuota de SFT-³²P (1 gramo). Los lavados se hicieron por dos sistemas: a) con pipeta, agregando agua destilada sobre el producto colocado en papel de filtro dentro de un embudo, recogiendo cada filtrado en matraz apropiado, y b) utilizando un colector automático de fracciones (LKB 2070, ULTRARACK II), obteniéndose de esta manera 50 fracciones por lavado con 1 ml de agua destilada cada uno suministrada por goteo sobre 1 gramo de SFT-³²P, ubicado en el tubo de una jeringa sin aguja y con una pequeña porción de algodón en su base a manera de filtro.

En estas pruebas se utilizaron tres SFT-³²P, obtenidos por: 1) tratamiento de hiperfosfato con H₃PO₄ 85%; 2) tratamiento de la roca de origen chileno con igual ácido y 3) el método de intercambio isotópico.

Los lavados con pipeta fueron cinco y se llevaron a cabo con 2, 5, 25, 100 y 100 ml de agua y los filtrados se llevaron respectivamente a 250, 250, 500 y 100 ml. Esta serie se completó con un patrón unificado formado por 40 lavados sucesivos (10 cm³ cada uno) sobre 1 gramo de SFT-³²P y llevado a volumen final de 2.000 ml, cuyo objetivo fue servir como control a los lavados fraccionados.

En cada lavado, fracción o muestra separada, se determinó fósforo por espectrometría (norma IRAM 22407, parte VIII, 1983) y radioactividad, midiendo radiación Cerenkov en contador de centelleo líquido PACKARD, mod. Tricarb 1.500. Fue aplicado el criterio que si en todos los lavados sucesivos correspondientes a un mismo SFT-³²P la relación radioactividad (cuentas por minuto) por miligramo de fósforo; (o sea la actividad específica: cpm mg⁻¹P) era similar (idealmente debiera ser igual), el compuesto está homogéneamente marcado. El patrón unificado es un control, pues el promedio ponderado de las actividades específicas de los lavados debe coincidir adecuadamente con la actividad específica de aquél. Su actividad específica puede considerarse representativa del fertilizante, ya que contiene aproximadamente el 75% del P total del superfosfato y por ende la radioactividad correspondiente a ese porcentaje.

Es muy similar a la actividad específica que se obtiene al tratar el SFT-³²P con HNO₃ 1:1, con aplicación de calor, metodología que provoca un ataque integral de superfosfato marcado.

Las precedentes fueron evaluaciones de características dentro de cada SFT-³²P obtenido. Fue necesario realizar un ensayo de comportamiento biológico donde las plantas fueron los jueces; por lo tanto se realizó un experimento en invernáculo, utilizando la metodología del valor "A" (Fried y Dean, 1952), con el siguiente material:

Suelo de la capa arable (0-20 cm, horizonte A1, argiudol vértico, INTA, Castelar, pH = 6,5 y 8,1 ppm de P, Bray - Kurtz). Tres SFT-³²P, provenientes de dos rocas fosfóricas distintas (hiperfosfato y francolita chilena) y el tercero por intercambio isotópico para el valor "A" (SFT de hiperfosfato), con siete repeticiones, cada una representada por 1 kg de tierra tamizada por malla de 2 mm y SFT-³²P para proveer fósforo a razón de 70

kg⁻¹ha (0,135 g por maceta). Estos SFT fueron los mismos que integraron las pruebas de los lavados sucesivos.

También formaron parte del ensayo siete macetas "testigo", sin SFT-³²P, fuera del valor. "A" para poder cotejar diferencias en P asimilado por las plantas con y sin fertilizante.

Como especie vegetal se utilizó achicoria (*Cichorium intybus* L.), con semilla proveniente del INTA San Pedro, sembrando a razón de 22,3 mg de semilla por maceta. Las plantas desarrollaron durante 29 días contados desde la siembra (02/01/90); en ese momento se cosechó la parte aérea de las mismas, se secó en estufa a 70-80°C durante 48 horas, se registró peso seco y luego se calcinó en mufla a 600°C durante 8 horas. Las cenizas se trataron según lo indica Jackson (1964). Del líquido obtenido finalmente se tomaron alícuotas para determinar fósforo total espectrométricamente y para medición de actividad en contador de centelleo líquido.

Con estos datos las actividades específicas de los fertilizantes, obtenidas mediante sus correspondientes patrones unificados y el peso de fósforo agregado a las macetas, se calcularon los valores. "A" según la fórmula propuesta por Fried y Dean (1952).

En cuanto a la obtención de SFT-³²P granulado, solamente se establecieron los principios básicos trabajando con pequeñas cantidades. Por falta de equipamiento mecanizado y de protección radiológica adecuada, no se trabajó en mayor escala.

Se lograron resultados satisfactorios en cuanto a forma de gránulos, utilizando un tambor granulador metálico, consistente en un cilindro sin tapa, de 15 cm de diámetro y 6 cm de altura, en cuya base se colocó un tejido de malla de alambre de 2,5 mm de apertura de malla, fijando a aquella mediante puntos de soldadura.

Como material cementante se utilizó sulfato de amonio en solución (15 g llevados a 170 ml con agua destilada) que se aplicó sobre el producto en polvo utilizando un pico atomizador accionado a gatillo, provisto de un envase que contenía la solución. Las pruebas se hicieron con 50 g de superfosfato triple en polvo (en general no marcado para facilitar las prácticas) y sobre él se pulverizó solución hasta suministrar en 2,5-3,0% de sulfato de amonio. Esto se logró accionando el gatillo entre 15-17 veces (provee de 15 a 17 ml de solución o sea entre 1,32 y 1,50 de sulfato de amonio).

Al tambor granulador se le imprime un movimiento circular, manualmente, a medida que se va humedeciendo el producto.

El tambor granulador de laboratorio se inspira en los discos granuladores usados en la industria.

RESULTADOS Y DISCUSION

El uso de la proporción 2,5 kg de ácido fosfórico por cada kilogramo de P aportando por la roca para la preparación del superfosfato triple (SFT) no condujo a los resultados deseados, pues el propósito era pasar los límites mínimos (o no exceder los máximos) de las normas IRAM, pero encuadrando los análisis en las cifras corrientes de los productos comerciales. Los datos obtenidos en el trabajo están referidos al producto en polvo (peso seco) que fue preponderantemente el material analizado.

Por preparaciones realizadas utilizando siempre 10 g

de hiperfosfato y variando la cantidad de H₃PO₄ 85% entre 4 y 6 ml (de 0,1 en 0,1 ml) se estableció que la proporción 10 g: 5 ml (que corresponde a 1,73 kg de P del ácido por cada kilogramo de P de la roca) era la más conveniente y con datos de análisis próximos a los del producto comercial. En la **Tabla 2** se presentan los valores correspondientes a medias de análisis obtenidos con la relación 10 g hiperfosfato: 5 cm³ H₃PO₄ 85%, las concentraciones en que oscilan los productos comerciales y las exigencias de las normas IRAM.

Otras determinaciones correspondieron a: humedad: 2,5%; acidez libre: (H₃PO₄ g * 100 g⁻¹): 0,72; pH potenciométrico (1 SFT: 2,5 ml H₂O dest.): 2,5 (ídem comercial); Ca (absorción atómica): 18,0%; R203: 1,85%; F: 1,79%; S: 1,18%, realizándose además un completo análisis espectrográfico.

El buen resultado hizo pensar en obtener del mismo una guía orientativa para abreviar tiempo en la búsqueda de la proporción adecuada, cuando se recurriera a otra roca con distinto contenido de fósforo. Esa guía consistió en encontrar teóricamente, por medio de cálculos, la misma concentración de fósforo (P de la roca más P del ácido) en el producto húmedo que la correspondiente a la relación 10 g hiperfosfato: 5 cm³ H₃PO₄ 85%. Esto fue aplicado para el caso de la roca de Chubut (8,88% P), para la de origen chileno (7,86% de P) y para una tercera originaria del norte de África (Bone Phosphate Lime, (BPL), 15,72%). Si bien los valores del producto húmedo no expresaron el resultado exacto, dado que las concentraciones deben expresarse en material seco, sirvieron como guía para las rocas mencionadas calculándose para cada 10 g de roca: 8,5 ml; 9,5 ml y 5,0 ml respectivamente. A partir de esos datos se realizaron preparaciones disminuyendo el H₃PO₄ 85% de 0,5ml en 0,5 ml por vez, así también como los análisis de los productos secos obteniéndose resultados muy satisfactorios para las proporciones 10:6,5 (P total 21,26%); 10:7,0 (total 21,48%) y 10:3,7 (P total 20,67%) respectivamente.

A medida que aumenta el porcentaje de fósforo en la roca, disminuye la proporción de ácido a emplear existiendo una relación lineal inversa que facilita el cálculo de las proporciones a utilizar (**Tabla 3**).

Se obtuvieron las siguientes relaciones:

Fósforo del ácido en gramos (y) vs porcentaje fósforo presente en la roca (x) $y = 6856 - 374 x$; $r = -0,99$ (**Figura 1**).

H₃PO₄ 85 % (ml), a agregar según proporción óptima (y) vs porcentaje de fósforo de la roca (x) $y = 10,2 - 0,402 x$; $r = -0,99$ (**Figura 2**).

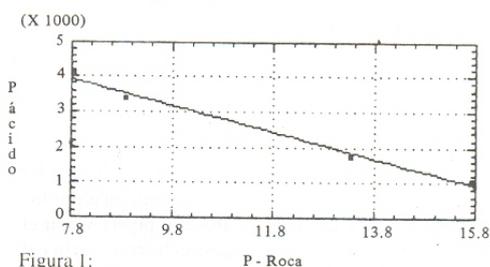


Figura 1: Fósforo del ácido (g) vs fósforo contenido en la roca (%).

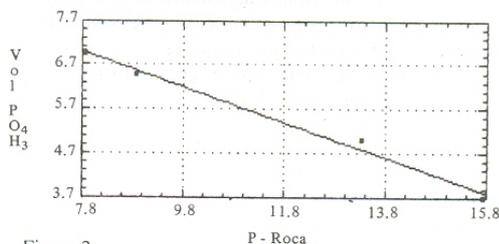


Figura 2: Volumen de H₃PO₄ 85 % a agregar según prop. óptima vs porcentaje de fósforo de la roca.

Tabla 2: Datos de análisis del SFT-32P sintetizado desde roca Hiperfosfato, del producto comercial y de las exigencias de las normas IRAM.

	P total Sulfonítrico	P soluble en agua	P soluble en agua + citrato de NH ₄
exigencia IRAM	—	min 17,0-17,5	min 19,0-20,74
producto comercial	20,52-21,40 (47-49% P ₂ O ₅)	16,07-19,26 (40,21-42,09% P ₂ O ₅)	20,087-20,74 (46,0-47,5% P ₂ O ₅)
SFT-32P	21,60 (49,46%P ₂ O ₅)	18,20 (41,68% P ₂ O ₅)	20,68 (47,36% P ₂ O ₅)

Tabla 3: Contenido de fósforo en las rocas estudiadas; proporción óptima en peso de roca (g) vs volumen de H3PO4 85% (ml); P de la roca y P del ácido; volumen de H3PO4 85% (ml³) para 1000 g de roca.

roca fosfórica (origen)	% de P roca	proporción óptima	P de la roca	P del H3PO4 85 (%)	H3PO4 85 (%) (ml) cada 1.000 g roca
roca N. Africa (BPL)	15,72%	10:3,7	1000 g	1082 g	370 cm ³
Hipersofato	13,32%	10:5,0	1000 g	1726 g	500 cm ³
roca del Chubut	8,88%	10:6,5	1000 g	3365 g	650 cm ³
roca chilena	7,86%	10:7,0	1000 g	4095 g	700 cm ³

En lo que se refiere a la distribución del ³²P dentro del producto sintetizado, se puede observar que en todos los lavados sucesivos llevados a cabo con pipeta y con el colector de fracciones existe una estrecha relación lineal entre la variable independiente (P total) y la variable dependiente (actividad total), denotado ésto por los valores muy significativos de los coeficientes de correlación obtenidos en los superfosfatos en que se llevaron a cabo los lavados, como se puede observar en la **Tabla 4**, lo que lleva a obtener coeficientes de determinación superiores al 98,9%.

Estos valores indican una muy elevada homogeneidad de la actividad específica (con * mg P⁻¹) dentro de cada SFT-³²P sintetizado.

Respecto a los valores "A" obtenidos, el análisis de la varianza no presentó diferencias significativas para las tres medias de los superfosfatos 1, 2 y 3: para SFT-³²P (1): 11,87 mg P * 100 g⁻¹ suelo; SFT-³²P (2): 11,88 mg P

* 100 g⁻¹ suelo; para SFT-³²P (3): 11,02mg P * 100 g⁻¹ suelo.

En lo que se refiere al P asimilado por las plantas, evaluando a cada SFT-³²P por separado y respecto al testigo sin fertilizante, el análisis de la varianza rechaza la igualdad de medias, cosa comprobada en forma más específica por medio del test de Duncan, determinando que los tres superfosfatos pertenecen a una misma población al no tener diferencias significativas entre sí, no ocurriendo así con el testigo.

Además de considerar las pérdidas que ocurren en la preparación, se consideró el aspecto de recuperación de actividad, es decir, la determinación del porcentaje de la radioactividad inicial que queda incluido en el SFT-³²P finalmente obtenido, evaluando también las pérdidas por decaimiento.

Fueron entregadas dos muestras: una líquida con 5 mCi de ³²P, correspondiente a un envío gemelo que se

Tabla 4: Coeficientes de determinación (r²) de las regresiones correspondientes a actividad total del lavado vs P total del mismo para los superfosfatos analizados.

superfosfato (origen)	lavado con	
	pipeta	colector de fracciones
de roca hiperfosfato (1)	r ² =0,999	r ² =0,988
de roca chilena (2)	r ² =0,998	r ² =0,997
intercambio isotópico (3)	r ² =0,9998	r ² =0,999

Estos valores indican una muy elevada homogeneidad de la actividad específica (cpm * mg P⁻¹) dentro de cada SFT-³²P sintetizado.

utilizó para la síntesis de SFT-³²P y que para esta determinación se diluyera a 500 cm³ (representando la radioactividad inicial), y otra sólida correspondiente al SFT-³²P sintetizado. Esta última fue solubilizada con NO₃H y CIH concentrados, montando ambas muestras sobre folias metalizadas de Vyns, determinando a continuación actividad con un detector de geometría axial 4n, bajo flujo atmosférico de gas de línea purificado (Guevara y Costello, 1984) cuya eficiencia de medición es prácticamente del 100%. Se observó que en el total del SFT-³²P estaba incluido el 95,42% de la radioactividad inicial, recuperación muy aceptable.

Respecto a la granulación del superfosfato triple en polvo obtenido en laboratorio se realizaron tres pruebas para determinar disminución de la cantidad del producto al granular. Se obtuvo, en valores referidos a material seco a 70-80°C las siguientes mermas: 9,7%; 13,88% y 10,79%, respectivamente, juzgándose que las mismas pueden ser reducidas, ya que se llevaron a cabo sobre cantidades aisladas de 50 g del producto en polvo y siempre quedó un residuo humedecido en el fondo del tambor, cosa que no ocurriría en el caso de granulaciones sucesivas y en varias etapas, dado que el residuo que quedara para uno de los tratamientos se incorporaría al siguiente y así sucesivamente, dando un único residuo final para varias etapas de 50 g en vez de un residuo por ataque.

CONCLUSIONES

1. Se ha desarrollado un método de laboratorio para sintetizar superfosfato triple de calcio marcado con ³²P, a partir de la roca fosfórica que se disponga. El procedimiento es simple y pueden obtenerse cantidades suficien-

tes como para cumplimentar experimentos de invernáculo en cualquier laboratorio habilitado para el uso y el manejo de radioisótopos (en este caso para ³²P).

2. Se establecieron las relaciones:

a) P del ácido a agregar (y) = 6856 - 374

* porcentaje de P de la roca (x)

b) Volumen (ml) de H₃PO₄ 85% a agregar (y) =

10,15185 - 0,402084 * porcentaje de P de la roca (x)

como una guía altamente precisa para la preparación de SFT-³²P, a partir de la roca fosfórica que se disponga.

3. El SFT-³²P se obtuvo a partir de hiperfosfato (carbonoapatita), de una roca con depósitos fosfáticos continentales en Chubut y de una roca sedimentaria chilena (francolita). Las tres síntesis cumplimentaron los requisitos IRAM, la condición de homogeneidad de la actividad específica y además recibieron similar respuesta biológica por parte de plantas de achicoria (*Cichorium intybus L.*). De los tres preparados, el hiperfosfato es el que necesita menor cantidad de H₃PO₄ 85%, por ser la roca de mayor tenor en fósforo.

4. Se dejaron establecidos los principios básicos para granular, en condiciones de laboratorio, el superfosfato triple obtenido en polvo.

AGRADECIMIENTOS

Al licenciado Juan Carlos Furnari, Jefe de la División Química Nuclear Aplicada de la Comisión Nacional de Energía Atómica (C.A. Ezeiza), por la evaluación de actividad con detector 4 x.

Al licenciado Ricardo Crubellati, Jefe de la División Analítica de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Sede Central), por el análisis químico del superfosfato.

Al licenciado Roberto Servant, Jefe de la División Espectroscopía Atómica de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Sede Central), por el análisis espectrográfico.

REFERENCIAS

- Fried, M.; L.A. Dean. 1952. A concept concerning the measurement of available soil nutrients. *Soil Science*, 72: 263-271.
- Ghelfi, R.A.; J.C. Estévez; F.V. Laguna. 1971. Una técnica para la marcación de superfosfato con ³²P. II Congreso Argentino de Biología y Medicina Nuclear "Dr. Jorge E. Varela", San Martín de los Andes, Prov. Neuquén.
- Guevara, E.A. y E.D. Costello. 1984. Detector proporcional 4 x con campo eléctrico de simetría axial. Comisión Nacional de Energía Atómica. C.N.E.A. NT 1/84.
- IRAM. 1979. (septiembre), norma 22405.
- IRAM. 1979. (noviembre), norma 22450.
- IRAM. 1983. (junio), norma 22407, parte VIII.
- IRAM. 1984. (junio), norma 22443.
- IRAM. 1984 (octubre), norma 22407, partes II, III y IV.
- Jackson, H.L. 1964. Análisis químico de suelos (cap. 7: pág. 246; cap. 12: pág. 453. Incineración por vía seca para la determinación del fósforo). Ed. Omega. Barcelona. 662 pp.
- Olsen, S.R. y L.A. Dean. 1965. Phosphorus: Black, C.A. (Ed. in Chief). *Methods of Soil Analysis. Part 2. (Chemical and Microbiological Properties)*. Chapter 73: 1036-1037. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.
- Young, R.D. y Ch. H. Davis. 1980. The Role of Phosphorus in Agriculture, Chapter 7: Phosphate fertilizer and process technology. Proceedings of a Symposium held 1-3 June 1976 at the National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Science Society of America, Madison, USA.