

Efecto de diferentes variantes de modificación de la reactividad del P_2O_5 aplicadas a menas del yacimiento "Trinidad de Guedes"



<https://cu-id.com/2144/v15e10>

Effect of different variants of modification of the reactivity of the applied P_2O_5 to fewer of the location "Trinidad de Guedes"

✉ José Antonio Alonso Pérez^{1*}, ✉ Martha Velázquez Garrido², ✉ Rafael Antonio Alonso Rodríguez³,
✉ Abdel Casanova Gómez⁴

RESUMEN: El objetivo de la presente investigación consistió en evaluar las principales variantes de modificación de la reactividad del pentóxido de fósforo (P_2O_5) que actualmente se aplican en menas fosforíticas, tales como la activación mecano-química de alta energía, combinada con el intercambio catiónico de zeolitas naturales, todo a fin de obtener nuevas formulaciones alternativas del producto cubano registrado bajo la marca comercial *AGROMENAS* desarrollado por investigadores del CIPIMM, mediante tecnología novedosa con propiedad industrial para su posterior empleo en la agricultura. Con tales propósitos se utilizaron como fuentes portadoras de los principales macronutrientes (NPK): (1) *zeolitita del yacimiento "Tasajeras" intercambiadas en sus formas amónica (NH_4^+) y ácida (H^+)*; (2) *humus de lombriz (fuente de materia orgánica)*; (3), *cloruro y sulfato de potasio (ambos calidad fertilizante)*, estos dos últimos como correctores de nutrientes en las respectivas formulaciones y la roca fosfórica del citado yacimiento cubano respectivamente. Los resultados que se reportaron mediante el empleo de la difracción de polvos, indicaron la presencia de mezclas de dos fosfatos complejos en la composición de fases de las formulaciones: $KCa_2H_3(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ y $NH_4H_2PO_4$, al unísono solubles en agua y citrato de amonio respectivamente, las cuales se obtienen por la vía tradicional de síntesis química según refiere la compañía de fertilizantes Tennessee Valley Authority (TVA), hecho que constituye la novedad científica del artículo que se presenta.

Palabras claves: Agromenas, P_2O_5 , reactividad de sólidos, molienda de alta energía, difracción de polvos (DRX).

ABSTRACT: The objective of the present research was directed to evaluate some variants of modification of the reactivity of phosphorus pentoxide (P_2O_5), by means of high energy mechano-chemical activation, combined with cationic exchange in Cuban natural zeolites, which were applied to phosphorite ores. clayey granular deposits from the "Trinidad de Guedes" deposit in order to obtain new alternative formulations to be considered in the Cuban product registered under the AGROMENAS trademark developed by CIPIMM researcher, using innovative technology with industrial property for

Recibido: 15/01/2023

Aprobado en su forma original: 05/04/2023

¹Instituto de Geología y Paleontología, Servicio Geológico de Cuba (IGP-SGC), Ministerio de Energía y Minas (MINEM), Vía Blanca No. 1002 / Río Luyanó, San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.

²Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Carretera de Varona # 12028, Km 11/2, Boyeros, La Habana, Cuba. E-mail: marthav@cipimm.minem.cu

³Centro Nacional de Investigaciones Científicas; Ave. 25, esq. 21-A, Reparto Cubanacán, Playa, La Habana.

⁴Centro de Investigaciones e Ingeniería Química (CIIQ), Laboratorio de Pinturas y Barnices; Ave. Vía Blanca s/n entre Infanta y Palatino, Cerro, La Habana. E-mail: abdel@ciiq.cu

*Correo Electrónico: joseantonio@igp.minem.cu

Conflicto de Intereses: Los autores de este trabajo declaran que no existe conflicto de intereses.

Contribuciones de los autores: **Conceptualización:** José Antonio Alonso Pérez, Martha Velázquez Garrido, Rafael Antonio Alonso Rodríguez, Abdel Casanova Gómez. **Curación de datos:** José Antonio Alonso Pérez, Martha Velázquez Garrido, Abdel Casanova Gómez, Rafael Antonio Alonso Rodríguez. **Análisis formal de datos:** José Antonio Alonso Pérez, Abdel Casanova Gómez, Rafael Antonio Alonso Rodríguez. **Investigación:** Martha Velázquez Garrido, José Antonio Alonso Pérez, Rafael Antonio Alonso Rodríguez, Abdel Casanova Gómez. **Metodología:** Martha Velázquez Garrido, José Antonio Alonso Pérez, Abdel Casanova Gómez, Rafael Antonio Alonso Rodríguez. **Administración de la investigación:** José Antonio Alonso Pérez. **Software:** Abdel Casanova Gómez, Rafael Antonio Alonso Rodríguez. **Supervisión:** José Antonio Alonso Pérez, Martha Velázquez Garrido, Abdel Casanova Gómez. **Validación:** José Antonio Alonso Pérez, Martha Velázquez Garrido. **Visualización:** Rafael Antonio Alonso Rodríguez, Abdel Casanova Gómez. **Redacción-borrador original:** José Antonio Alonso Pérez. **Redacción-revisión y edición:** José Antonio Alonso Pérez, Martha Velázquez Garrido

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) (CC BY-NC 4.0)

subsequent use in agriculture, to which were used as carrier sources of the main macronutrients (NPK): (1) *zeolite from the "Tasajeras" deposit exchanged in its ammonium (NH_4^+) and acid (H^+) forms*, (2) *earthworm humus (source of organic matter)* and (3) *fertilizer quality potassium chloride and sulfate*, in this case as correctors of said element or in the respective formulations and the phosphorite rock of the afore mentioned Cuban deposit respectively. The results reported using powder diffractometry indicated the presence of mixtures of two complex phosphates in the phase composition of the formulations: $\text{KCa}_2\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, simultaneously soluble in water and ammonium citrate respectively, which are traditionally obtained by chemical synthesis, according to the Tennessee Valley Authority (TVA) fertilizer company, a fact that constitutes the scientific novelty of the article presented.

Keywords: Agronomic ores, P_2O_5 , reactivity of solids, high energy grinding, X-ray powder diffractometry.

INTRODUCCIÓN

A nivel internacional para la modificación de la reactividad del fósforo en menas de baja ley de los diferentes tipos genéticos de yacimientos de roca fosfórica ($\text{P}_2\text{O}_5 \leq 15\%$), se emplean diversos tratamientos, los cuales actúan a través de diferentes mecanismos y modifican las principales propiedades que determinan el incremento del tenor de pentóxido de fósforo (P_2O_5) soluble cuando estas se aplican en diferentes tipos de suelos y cultivos finalmente (Vanstraten, 2007).

Dicho autor plantea además que las principales variantes de modificación de la reactividad de rocas fosfóricas que de manera general se emplean e inciden a su vez en sus propiedades son las siguientes: (1) *físicas (ej: molienda en equipos de alta energía)*; (2) *físico-químicas (tratamientos térmicos)*, (3) *químicas (ej: acidulación completa o parcial del fósforo de las rocas, mezclas de la roca fosfórica con azufre elemental y/o minerales sulfurosos, lixiviación en lotes y a través de reacciones de intercambio iónico con empleo de tamices moleculares que actúan como vehículos de la reacción)* y (4) *biológicas que se fundamentan en diferentes procesos bioquímicos de solubilización a través de microorganismos selectivos del P_2O_5 ; ej: la inoculación con micorrizas y/o mezclas con abono verde ("green manuring")*, lográndose de esta manera el incremento del tenor de fósforo móvil una vez que estos materiales modificados se aplican a los diferentes tipos de suelos en forma directa o como parte de un tipo específico de fertilizante órgano-mineral NPK mezclado con diferentes fuentes orgánicas.

Con respecto a la temática de activación mecanoquímica de minerales, se mencionan un grupo importante de investigaciones llevadas a cabo a nivel internacional en la última década del presente siglo por Borges *et al.*, (2015, 2022), AlShamaileh *et al.*, (2017, 2019), Said *et al.*, (2018), Zhang *et al.*, (2019), Wang *et al.*, (2019), Kalinkin *et al.*, (2022) y Rudmin *et al.*, (2022), entre otros.

En Cuba, también se reportan importantes investigaciones ejecutadas a partir de la década de los años 80 del pasado siglo hasta el presente por diversas instituciones científicas, entre ellas el CIPIMM, Instituto de Suelos, IMRE (Universidad de La Habana), quienes desarrollaron diferentes

productos, entre ellos se mencionan: ZEOFERT, NEREA, ECOFERT y AGROMENAS, así como la formulación para lechos de animales domésticos (cama de mascotas), en todos los casos con el empleo de diferentes fuentes minerales: (1) *zeolitas*, (2) *roca fosfórica*, (3) *bentonita*, (4) *paligorskita*, (5) *fuentes orgánicas (humus de lombriz, turba)*, (6) *tobas potásicas* y (7) *magnesitas*, vinculadas a los principales yacimientos cubanos que se registran en el actual Balance Nacional de Recursos Minerales (BNRM) de la citada Oficina (ONRM) adjunta al MINEM, así como de las acumulaciones tecnogénicas industriales (escorias de fundición, colas o residuos de la industria del níquel) respectivamente, como portadores de los principales macronutrientes (NPK) y otros oligoelementos esenciales para los cultivos (Velázquez *et al.*, 2004, Velázquez *et al.*, 2013, Rodríguez-Fuentes, 2015, Soca, 2018, Laurel-Gómez *et al.*, 2020).

Por lo expuesto, la presente investigación tiene como objetivo presentar los resultados que se lograron mediante el efecto combinado de algunas variantes de modificación de la reactividad del pentóxido de fósforo en menas fosfóricas del yacimiento "Trinidad de Guedes", en mezclas con zeolita natural (tipo I) del yacimiento "Tasajeras", materia orgánica (humus de lombriz) y fertilizantes químicos (sulfato de amonio y cloruro de potasio), estos dos últimos con la finalidad de realizar el balance de nutrientes NPK de las formulaciones e incrementar asimismo el P_2O_5 móvil en dichas rocas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon muestras tecnológicas representativas de roca fosfórica y zeolita de los yacimientos "Trinidad de Guedes" (TG) y "Tasajeras" (ZT), las cuales corresponden a los bloques productivos de recursos medidos e indicados de ambos depósitos. Como fuente de materia orgánica se utilizó el humus de lombriz (M.O) que procede de un lote de producción del Instituto de Suelos del MINAGRI. En el caso de la zeolita natural (forma multicatiónica con predominio de calcio) se procedió a su conversión a forma amónica (NH_4^+), mediante intercambio iónico según la metodología propuesta por (Velázquez *et al.*, 2004).

Tabla 1. Composición mineralógica de la muestra de roca fosfórica de “Trinidad de Guedes” que se utilizó durante las pruebas tecnológicas de la presente investigación.

% CFA	% Crandalita	% Calcita	% Cuarzo	% Glauconita	% Arcillas	% Óxid. Fe	Total (%)
36	2	33	5	6	12	6	100

Las muestras se caracterizaron mediante los siguientes análisis: (1) químico de mayores, menores y trazas, (2) mineralógicos y de fases, (3) microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector dispersivo de energía de fluorescencia de rayos-X (MEB-EDS), así como métodos nucleares de espectrometría de rayos gamma y beta respectivamente. Los parámetros que se emplearon en el caso de la MEB-EDS son los que a continuación se indican: *MEB modelo JEOL, detector retrodispersivo de energía, rango de voltaje: 20 Kv; magnificación: 10 kx.*

Los análisis químicos se realizaron mediante el procedimiento técnico que emplea el método de fusión de la muestra con metaborato de litio y lectura de los analitos vía ICP-OES y/o espectrometría de absorción atómica según el caso y rango de contenidos que se desea obtener. La evaluación de elementos nocivos se realizó por las normas cubanas NC correspondientes de la Oficina cubana Nacional de Normalización que se emitieron y actualizaron en el año 2014.

Por último, los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo modelo Philips PW - 1710 con los siguientes parámetros de operación:

<i>Goniómetro</i>	<i>vertical</i>
<i>Sistema de focalización</i>	<i>Bragg-Brentano</i>
<i>Radiación K α</i>	<i>Fe</i>
<i>Filtros</i>	<i>Mn</i>
<i>Diferencia de potencial aplicada</i>	<i>30 kV</i>
<i>Corriente anódica</i>	<i>20 mA</i>
<i>La calibración del equipo se chequea con patrón externo</i>	<i>Silicio</i>
<i>Registro angular</i>	<i>6-80° (2 θ)</i>

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de 0,05° y tiempo de medición en cada posición de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa “Origin 7.1”. Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD, compatible con Windows para Office.

Materias primas fertilizantes adicionales. Sulfato de amonio y cloruro de potasio, ambos de calidad grado fertilizante químico soluble.

Equipos de laboratorio. Molino planetario con orzas y bolas de ágata de diferentes diámetros (mm)

Preparación de formulaciones. Se molieron 2 Kg de cada materia prima mineral (- 1 mm 100%) previamente a la preparación de cada formulación. A continuación, las muestras se homogeneizaron por separado por el método de cruceta, cono y anillo respectivamente, tomándose 50 gramos representativos de cada mineral para su posterior molienda. Finalmente, las tres formulaciones fueron preparadas teniendo en cuenta la tecnología de preparación del fertilizante órgano-mineral de liberación controlada Agromenas (Velázquez *et al.*, 2004).

- Formulación patrón de referencia: Agromena T-7 (Humedad: 28,3%; pH: 7,2; contenido de nutrientes: N (total): 1,85%, K₂O: 0,30%; P₂O₅ (total): 0,85%; P₂O₅ (asimilable): 0,20%).
- Formulación (ZNH₄⁺ + RFH⁺ + KCl + m. orgánica (M.O))
- Formulación (ZH⁺ + RFH⁺ + NH₄⁺ + KCl + m. orgánica (M.O))

Los ensayos de molienda de los productos se llevaron a cabo en un molino de alta energía (planetario), obteniéndose de esta manera las curvas y tiempos óptimos de tratamientos respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Roca fosfórica de “Trinidad de Guedes”

El yacimiento “Trinidad de Guedes” se ubica en la provincia de Matanzas y presenta estructura geológica alargada e irregular. Por la variación de la potencia útil, contenido y calidad de la materia prima, esta se considera de mediana (20 - 25%) a baja ley (< 20%) de P₂O₅. En el yacimiento se reconocen cuatro tipos litotecnológicos de rocas: (a) *calcáreas*; (b) *granulares calcáreas*; (c) *arcillosas* y (d) *granulares arcillosas*. Las mismas se vinculan desde el punto de vista estratigráfico a rocas carbonatadas del Oligoceno Superior-Mioceno Inferior de la Fm. Colón (Alonso Pérez *et al.*, 2021).

Los resultados mineralógicos de la muestra que se seleccionó se muestran a continuación en la *tabla 1* (Alonso-Pérez *et al.*, 2021).

Las determinaciones de componentes químicos mayoritarios de la muestra tecnológica de roca fosfórica arrojaron los resultados que de modo tabular se reproduce a continuación.

Los resultados de la **tabla II** demuestran la presencia de una roca fosfórica granular calcárea de baja ley de P_2O_5 con aportes significativos de calcita y moderados de arcillas y cuarzo, dado los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 y valores significativos de la pérdida por ignición (PPI). Los contenidos de Fe_2O_3 se vinculan preferencialmente a los oxihidróxidos del tipo goethita y arcillas según los resultados de Análisis Térmico.

Para evaluar el comportamiento agronómico del Flúor-Carbonato Apatito (CFA) en diferentes disolventes teniendo en cuenta el valor del parámetro a de la celda que se calculó y las expresiones que obtuvo McClellan (1972) (citado en **Alonso-Pérez et al., 2021**), se logran los valores que se reproducen en la **tabla 3**.

Si los valores reportados se comparan con los obtenidos por Zapata y Roy (2007) para apatitos de los yacimientos de “La Florida” se constata buena concordancia entre ambos resultados: ISA (citrato de amonio, pH =7); 19.8%, ISA (ácido cítrico 2%); 34.2%, ISA (ácido fórmico 2%); 49.1%, lo cual indica que la reactividad química es semejante en a las rocas del yacimiento “Trinidad de Guedes”, por el alto grado de carbonatación que presenta el CFA en su estructura cristalina. Sin embargo, si se refiere al mineral de “La Pimienta” (Cuba) cuyos valores fueron: ISA (citrato de amonio, pH =7); 4.34 %, ISA (ácido cítrico 2%); 11.79% y ISA (ácido fórmico 2%); 9.05 %, notablemente más bajos para este CFA, de ello se infiere una baja reactividad de la roca por el contenido poco significativo de carbonato estructural presente en este apatito ($1,1\% CO_3^{2-}$).

Por su parte, el cálculo de la fórmula estequiométrica del CFA sobre la base del modelo propuesto por McClellan (1972) citado en **Alonso-Pérez (2021)**, combinado con la información que se logra mediante MEB-EDS a partir de la fracción monomineral del mismo se muestra a continuación (**tabla 4**), realizándose además los termogramas simultáneos: ATD, DTG y TG con el objeto de evaluar el contenido dióxido de carbono que se asocia

estructuralmente a la fase pura del mineral, la que resultó ser del 4,9 por ciento.

La evaluación de elementos radiactivos (uranio, torio) de Pb, Cd, Hg, As, Cu y Zn por espectrometría ICP-OES, señala que para el caso del Pb, Cd, Hg, As, Cu y Zn, los valores obtenidos resultaron en todos los casos menores de 5 g/t, por dicho motivo no resultan nocivos para la elaboración de fertilizantes ecológicos. Con relación al radionúclido uranio el valor que se obtuvo fue de 19 g/t, valor menor que el de otras rocas extranjeras importadas según reporte de **Bragin (1994)**.

Al respecto, cabe señalar que **Zerquera et al., (1996)** en el Centro Protección e Higiene de las Radiaciones (CPHR) del CITMA de nuestro país, presentaron los valores de concentración de Ra-226, Th-232 y K- 40 en muestras de mineral triturado, mineral almacenado y fórmula completa NPK obtenido a partir de la roca fosfórica cubana. Los valores en suelo de Ra-226 oscilaron entre 27-40 Bq/kg, lo que al compararlo con las concentraciones detectadas en suelos vírgenes con las mismas características (20 Bq/kg), demostró que el uso actual de los fertilizantes no tiene un impacto radiológico sensible. Se determinaron valores puntuales de los coeficientes de transferencia de Ra-226 suelo-tallo, hojas, cáscara y jugo del fruto, comprobándose una menor transferencia al jugo que al resto de las partes. Se realizó además una evaluación dosimétrica por consumo de jugo de cítricos para los radionúclidos naturales, confirmando su impacto poco significativo.

Con relación a lo anterior, se debe considerar además el efecto de dilución del producto agromenas de las variantes que se elaboran (más de dos veces en contenido másico de materia orgánica y zeolita con respecto a la roca fosfórica) y de las propiedades adsorbentes y de intercambio catiónico de ambos sustratos, hecho que sin dudas influye en la baja afectación de tales radionúclidos en el suelo al aplicarse las diferentes variantes personalizadas del producto agromenas.

Tabla 2. Análisis químico de elementos mayoritarios en la fosforita tipo III de “Trinidad de Guedes”

MUESTRA	% P_2O_5	% CaO	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% Na_2O	% K_2O	% MgO	% F	% PPI
TG-III	13,15	38,21	13,35	6,45	3,97	0,29	0,11	0,63	0,99	22,85

Tabla 3. Valores del Índice de Solubilidad Absoluta (ISA) en diferentes disolventes del CFA presente en el yacimiento “Trinidad de Guedes”

ISA (CITRATO AMONIO, pH = 7)	ISA (ACIDO FORMICO, 2%)	ISA (ACIDO CÍTRICO, 2 %)
21,07 %	52,37 %	36,05 %

Tabla 4. Resultados de composición química por MEB - EDS del CFA

Fracción monomineral (CFA)	% P_2O_5	%CaO	%MgO	% F	% Na_2O
	35.28	55.09	0.35	4.66	0.69

Fórmula estequiométrica: $Ca_{9,29}Na_{0,51}Mg_{0,26}(PO_4)_{4,32}(CO_3, F)_{1,27}F_{2,61}$

Por su parte, el análisis cualitativo por DRX del mineral de fósforo fundamental presente en el yacimiento “Trinidad de Guedes”, demuestra que el mismo corresponde al grupo de los apatitos cálcicos, con sus cuatro máximos de difracción fundamentales que lo caracterizan: 3.45; 2.78; 2.70 y 2.63 Å (JPDF 15-876). Se concluye además de que en este caso particular el mineral se identifica con la variedad carbonática del apatito o francolita (CFA), por el valor calculado para el parámetro reticular a^0 y corresponde al hecho que: iones PO_4^{3-} se sustituyen por los de CO_3^{2-} en la red cristalina del mineral (Alonso-Pérez *et al.*, 2021).

El cálculo del Índice de Cristalinidad (IC) demuestra la mediana reactividad del mineral de “Trinidad de Guedes” si se compara con rocas importadas por Cuba para la fabricación de fertilizantes complejos en diferentes períodos. Los resultados obtenidos indican que el IC del CFA de “Trinidad de Guedes”, es muy semejante a la roca de Túnez y guarda relación con el alto grado de isomorfismo aniónico de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} en el CFA presente en ellas, lo que provoca que se afecte en mayor medida el número de imperfecciones cristalinas en la estructura cristalina del mineral, no ocurriendo así en la roca de la península rusa de Kola por tratarse de un mineral tipo fluorapatito que no presenta sustitución isomórfica de iones carbonato (Alonso-Pérez *et al.*, 2021).

Desde el punto de vista agronómico se constata la utilidad potencial de las rocas fosfóricas del yacimiento “Trinidad de Guedes” en relación con el incremento de su reactividad. De igual forma, la presencia de calcita en la roca resulta útil además para neutralizar la acidez e incrementar la estabilidad estructural del suelo en particular los ferralíticos y pardo-sialíticos de la región central del país ya que

mejora el límite inferior de plasticidad de los mismos (Soca, 2018).

Zeolita del yacimiento “Tasajeras”

El yacimiento de zeolitas “Tasajeras” es el de mayor grado de estudio geólogo-tecnológico del país, el mismo se encuentra geográficamente situado en la zona central, provincia Villa Clara (Brito y Coutín, 2017).

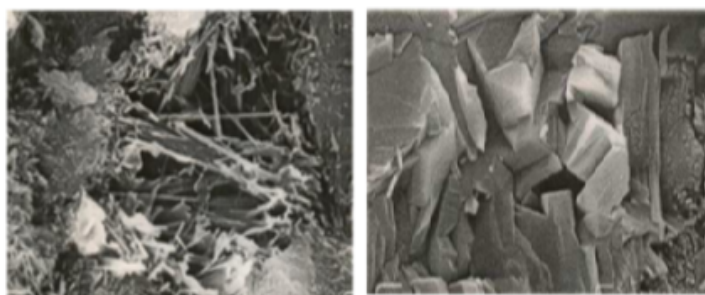
Las micrografías MEB que se obtuvieron de la muestra de zeolita objeto de estudio, corresponden a una toba de tipo vitrocrystalina, compuestas por 80-90% de vitroclastos que conforman la masa fundamental de la roca, los cuáles se encuentran zeolitizados y formando agregados muy bien desarrollados característicos de la zeolita clinoptilolita-heulandita, observándose además agregados aciculares de mordenita tendidos como puentes entre los grandes cristales de clinoptilolita - heulandita, en ambos casos asociados a profundas huellas de fenómenos de disolución diagenética (figuras 1 y 2).

En la imagen de la izquierda se observa la morfología de la mordenita con cristales aciculares formando agregados tipo “nido de ratas”, mientras que a la derecha se aprecian cristales compactos de listones en forma de ataúd de clinoptilolita-heulandita respectivamente (Rodríguez-Fuentes, 2015, Brito y Coutín, 2017).

Los resultados de los análisis cuantitativos realizados por DRX y Análisis Térmico de minerales zeolíticos según las normas cubanas (NC 629 y 630-2014), demostraron que se trata del tipo tecnológico I de la clasificación cubana de zeolitas

Tabla 5. Datos difractométricos (Rad. $K\alpha$ Fe) y resultados del Índice de Cristalinidad (I.C) en la roca del yacimiento “Trinidad de Guedes” y de diferentes países.

MUESTRA	$\Sigma I(hkl)/I_{\text{fondo}}$	Índice de Cristalinidad (%)
Argelia	156	69
T. Guedes	73	32
Túnez	70	31
Kola	206	91
Patrón (fluorapatito)	226	100



Figuras 1 y 2. Micrografías MEB del yacimiento “Tasajeras” (Brito y Coutín, 2017).

con la siguiente composición mineral: 58% de clinoptilolita-heulandita, 14% de mordenita y contenidos adicionales de arcilla montmorillonita (12%).

Por su parte, en la tabla 6 se presentan los resultados de la Capacidad de Intercambio Catiónico de la muestra objeto de estudio.

Tabla 6. Capacidad de intercambio catiónico total (CIC total) y por elementos de la zeolita Tasajeras I

CIC total (meq/100g)	124,50
meq / 100 g Ca^{2+}	78,83
meq / 100 g Mg^{2+}	2,75
meq / 100 g K^{+}	6,27
meq / 100 g Na^{+}	36,63

Se comprueba que la composición química de las zeolitas naturales del yacimiento “Tasajeras” corresponde a rocas eminentemente calco-sódicas, dada su alta CIC para dichos elementos. Los resultados de la evaluación de elementos nocivos cumplen también las especificaciones que exige la Norma Cubana para dichas aplicaciones.

Materia Orgánica (Humus de Lombriz)

En la tabla 8 se presentan los resultados de la caracterización química del humus de lombriz que se utilizó en la preparación de las formulaciones órgano-minerales marca ECOFERT, en la que se aprecian valores de interés en cuanto a materia orgánica, humedad y pH, este último muy cercano al valor de la neutralidad, parámetros de gran significación agronómica para su utilización en el enmendamiento de las propiedades físico-químicas de los suelos. Por otra parte, se constata además que la relación C/N es menor de 25, la cual debe cumplirse siempre para la materia orgánica de uso agrícola. Además se observan contenidos aceptables de macro y micro-nutrientes tales como: nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, manganeso y zinc entre otros.

Resultados de las pruebas tecnológicas a nivel de laboratorio

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran los difractogramas de polvos obtenidos DRX para el monitoreo y evaluación de las mezclas fertilizantes preparadas mediante las variantes de modificación propuestas y su comparación con el registro que se logró para la formulación del fertilizante ecológico sin previo tratamiento (blanco; T-7) la cual se obtuvo por la tecnología de mezcla simple a escala de planta piloto por Velázquez. M *et al.*, (2004) mediante intercambio con iones amonio con el propósito de lograr la solubilización lenta del P_2O_5 de la roca fosfórica.

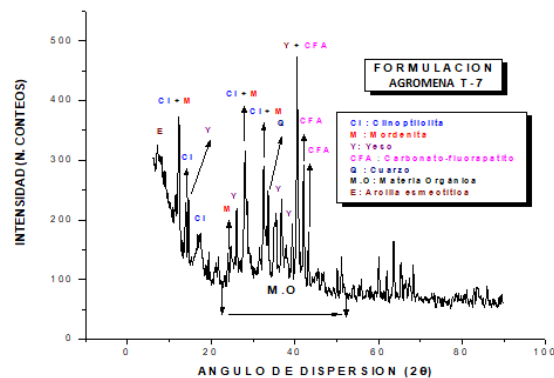


Figura 3. Difractograma de la formulación AGROMENA (T-7) preparada por intercambio iónico con iones amonio (NH_4^+) y mezcla simple de componentes

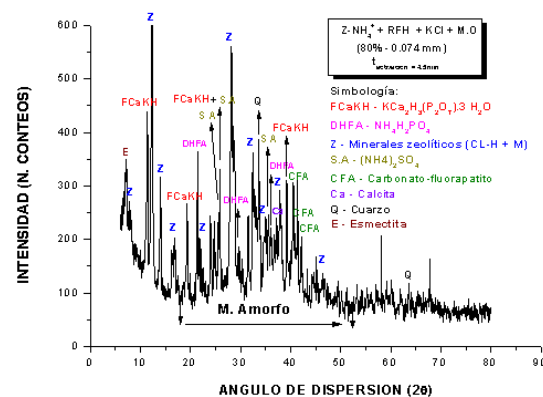


Figura 4. Difractograma que muestra la formación de tres nuevas fases vía reacción mecano-química en molino planetario con zeolita- NH_4^+

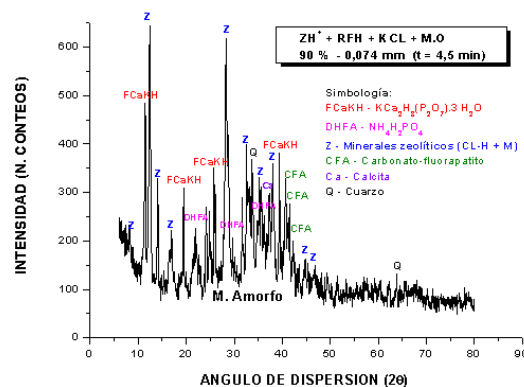


Figura 5. Difractograma que muestra la formación de tres nuevas fases vía reacción mecano-química e intercambio iónico de las zeolitas en forma ácida en molino planetario.

Tabla 8. Caracterización química del humus de lombriz

pH	% H_2O	% M.O	% N	% P_2O_5	% K	% Na	% Ca	% Mg	ppm Cl	ppm Fe	ppm Mn	ppm Cu	ppm Zn
6,9	47,9	47,1	1,6	1,1	0,1	0,07	5,3	1,5	1370	13,3	77,8	53,4	126

Los difractogramas de polvos que se obtuvieron para las tres variantes que se sometieron al proceso de activación mecanoquímica, si los mismos se comparan el difractograma de la formulación ecofertilizante denominada T-7 sin activar (figura 3), la formación de nuevas fases en el rango de dispersión angular 6-80° (2θ) que reporta la compañía Tennessee Valley Authority (TVA) por procesos químicos convencionales: *el trihidrógeno dipirofosfato dicálcico y potasio trihidratado, fórmula estequiométrica $KCa_2H_3(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$; (PDF: 44-0789), en mezcla con el dihidrógeno fosfato de amonio $(NH_4)(H_2PO_4)$ sistema cristalino tetragonal; (PDF:87-2352)* respectivamente, fases solubles en agua formadas durante la reacción mecanoquímica al estado sólido que tuvo lugar entre los diferentes reaccionantes de la formulación: *el cloruro de potasio, la roca fosfórica parcialmente acidulada y la zeolita natural en sus formas amónica y ácida* correspondientemente.

La presencia del dihidrogenofosfato de amonio se advierte en los difractogramas por el incremento de intensidad de sus principales máximos de difracción: $d(\text{\AA}) = 5.23-5.19$ (100); $3.75-3.73$ (50); 3.07 (70); 3.05 (30), los máximos $d(\text{\AA}) = 5.31$ (100), 2.00 (20) y 1.995 (20), por último, los que se le asignan valores: $d(\text{\AA}) = 4.34-4.29$ (100); $4.40-4.37$ (50); $3.90-3.87$ (30) que caracterizan la fase sulfato de amonio.

CONCLUSIONES

1. Mediante el empleo de métodos combinados de modificación de la reactividad de minerales, a partir de mezclas de fertilizantes órgano-minerales bajo la marca Agromenas, se obtuvieron dos nuevos fosfatos reactivos, *el trihidrógeno dipirofosfato dicálcico y potasio trihidratado, fórmula estequiométrica $KCa_2H_3(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$; (PDF: 44-0789), en mezcla con el dihidrógeno fosfato de amonio $(NH_4)(H_2PO_4)$ sistema cristalino tetragonal; (PDF:87-2352)* respectivamente.
2. Dicho resultado se considera de impacto tecnológico, al generarse nuevos productos de alto valor agregado por la vía de la activación mecanoquímica a partir de materias primas minerales naturales cubanas de amplio uso en el mejoramiento de la fertilidad del suelo, la corrección del pH y el elevar la capacidad de canje catiónico del sustrato suelo.
3. Se propone su posible aplicación como otras variantes alternativas de fertilizantes del producto agromenas con vistas al futuro desarrollo de producciones especiales para la agricultura nacional y como posible rublo exportable para la agricultura ecológica.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso-Pérez J. A., Velázquez-Garrido, M., Alonso-Rodríguez, R. & Casanova-Gómez, A. 2021. Determinaciones estructurales en apatitos de rocas fosfóricas e influencia en la reactividad del P_2O_5 . Rev. INFOMIN, CIPIMM, Vol. 13, enero-diciembre, ISSN: 1992-4194 Available: <<http://www.infomin.co.cu>>, [Consulted: January 7, 2022].
- AlShamaileh, E, Al-Rawajfeh, A. E. & Alrbaihat, M. 2017. Mechanochemical Synthesis of Slow-Release Fertilizers: A Review. The Open Agricultural Journal. DOI: [10.2174/1874331501812010011](https://doi.org/10.2174/1874331501812010011), 2018, 12, 11-19 [Consulted: January 7, 2022].
- AlShamaileh, E, Al-Rawajfeh, A. E. & Alrbaihat, M. 2019. Solid-State Mechanochemical Synthesis of Kaolinite-Urea Complexes for Application as Slow Release Fertilizer. Journal of Ecological Engineering, Volume 20, Issue 9, October, pages 267-276 <https://doi.org/10.12911/22998993/110962> [Consulted: January 7, 2022].
- Borges, R, Brunatto, S.F, Amaral, Leitão, A & de Carvalho, G.S.G. 2015. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers. Clay Minerals, 50(2):153-162. DOI: [10.1180/claymin.2015.050.2.01](https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.2.01) [Consulted: January 17 2022].
- Borges, R., Sotiles, A.R., Soares, Giroto, A., Fernández, Guimarães, G.G., Wypych, F., Jablonowski, N.D. & Ribeiro, C. 2022. Mechanochemical Activation of Elemental Sulfur Increases Its Bioavailability in the Forage Species Brachiaria Production. ACS Agric. Sci. Technol. 2, 6, 1292-1299. <https://doi.org/10.102/acsagsg.itech.2c002> [Consulted: January 7, 2022].
- Bragin, Y. 1994. International Geological Correlation Program (IGCP-325). Paleogeography of phosphorites and authigenic minerals (UNESCO), The Pamphlet, (4): 27-28.
- Brito-Rojas, A.D. & Coutín-Correa, D.P. 2017. Las zeolitas de Cuba. Resultados de 45 años dedicados a su estudio. Ed. Centro Nacional de Información Geológica. Instituto de Geología y Paleontología, Servicio Geológico de Cuba, La Habana, Cuba.
- Kalinkin, A.M, Kalinkina, E.V, Ivanova, A.G & Kruglyak, E.A. 2022. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. Minerals, 12, 1367. <https://doi.org/10.3390/min12111367>.

- Laurel-Gómez, M., Velázquez-Garrido, M., Montejo-Serrano, E., Martín-Hervé, D., Lozada-García, Y. & Hidalgo-Liriano, E. 2020. Aprovechamiento de minerales industriales cubanos en producciones de alto valor agregado. *INFOMIN*, Vol. 12, enero-diciembre 2020, E-ISSN: 1992-4194, Available: < <http://www.infomin.co.cu> <http://opn.to/a/oTPSf> >, [Consulted: July 23, 2022].
- Norma Cubana 628-1,2 .2014. Determinación de elementos nocivos en zeolitas naturales cubanas.
- Normas Cubanas: 629, 630 2014. Determinación del contenido de zeolitas, arcilla y calcita por Análisis Térmico y de zeolitas mediante difracción de rayos-X.
- Rodríguez - Fuentes, G.2015. La Ingeniería de Zeolitas Naturales: Desarrollo de Nuevos Materiales y sus Tecnologías. Tesis segundo doctorado, IMRE, Universidad de La Habana.
- Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Ibraeva, K. & Konstantinov, A. 2022. A. Mechanical Activation of Smectite-Based Nanocomposites for Creation of Smart Fertilizers. *Appl. Sci.*, 12, 809. <https://doi.org/10.3390/app12020809> >, [Consulted: January 7, 2022].
- Said, A., Zhang, Q., Qu, J., Liu, Y., Lei, Z., Hu, H. & Xu, Z. 2018. Mechanochemical activation of phlogopite to directly produce slow-release potassium fertilizer. *Applied Clay Science*, Vol. 165, pages. 77-81, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.006> Available: < [Consulted: January 7, 2022].
- Soca, Núñez, M. 2018. Uso de la zeolita en cultivos de importancia económica. *Rev. INFOMIN*, CIPIMM, Vol.10, No.1, Enero - Junio, pp. 46-56, ISSN: 1992 4194. <<http://www.infomin.co.cu>>, [Consulted: July 23, 2022].
- Van Straaten, P. 2007. *Agrogeology: The use of rocks for crops*. Enviroquest Limited, Cambridge, Ontario, Canada, 440 pp.
- Velázquez, M., Febles J. A, Alonso J. A & otros 2004. Tecnología para la elaboración de fertilizantes ecológicos y su efectividad en producciones a diferentes escalas. Informe final. Archivo Departamento de Gestión del Conocimiento, CIPIMM.
- Velázquez, M., Montejo, E., Alfonso, E., Alonso, J.A., Figueredo, M., Rodríguez, A., Villavicencio, B., Puentes, D., Fernández, N. & Estrada, J. 2013. Alternativas de empleo de las agromenas en la producción de alimentos, X Congreso Cubano de Geología, Geología y Prospección de Minerales no Metálicos.
- Wang, Z., Ul Hassan., M, Nadeem, F, Wu,L, & Zhang F, Li, X2019. Magnesium Fertilization Improves Crop Yield in Most Production Systems: A Meta-Analysis. *Front Plant Sci.* 10: 1727. DOI:10.3389/fpls.2019.01727
- Zerquera, J.T., Prendes, Alonso, M., Alonso, Jiménez, M.T., Pérez, Sánchez, D. (1996). Impacto radiológico del uso de fertilizantes fosfatados en el cultivo de cítricos, <https://inis.iaea.org>
- Zhang X-M., Hu. C., He, Z-Q., Abbas, Y., Yi L., Le-Fu Lv., Hao X-Y., Gai G-S., Huang Z-H., Yang Y-F., Yun S-N (2019). Microcrystalline Apatite Minerals Mechanochemical Activation for Agricultural Application. *Minerals*, 9, 211; DOI: 10.3390/min < [Consulted: January 7, 2022].