

REACCION DE OXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO CON FOSFATO DICALCICO DIHIDRATO

por

P. DE ARAMBARRI y L. MADRID

SUMMARY

REACTION OF IRON AND ALUMINUM OXIDES WITH DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE

Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) in contact with its saturated solution and with aluminum or iron oxides slowly transforms into octacalcium phosphate (OCP). The transformation always originates a mixture of both phosphates DCPD and OCP, in equilibrium with the solution. The existence of the triple point between these two phosphates, already studied by other workers, is so confirmed, and the approximate values of 2.83×10^{-3} M and 1.55×10^{-3} M for P and Ca concentrations in the solution are given for such triple point at 30° C.

Adsorption of phosphate ions by the oxide surfaces is in close correspondence with the surface area of the oxides, and a value of 55 Å² is calculated for the surface occupied by each adsorbed phosphate ion

For oxides with similar crystal structure, aluminum is twice as much active as iron. The relative activities of different iron oxides for phosphorus fixation are calculated.

INTRODUCCIÓN

Muchos investigadores han prestado atención a la influencia de los geles de hierro y aluminio en la llamada fijación de fósforo por los suelos (9). No obstante, la influencia que sobre los resultados tienen la superficie específica de los óxidos y la presencia de fosfato sólido en los medios de reacción ha sido poco estudiada. En un trabajo anterior (2) se ha prestado atención a dicha influencia cuando el fosfato sólido inicial presente es el fosfato monocálcico monohidrato (MCPM), fosfato que origina soluciones con pH del orden de 3 y concentraciones 0,2 M en P. El anión fosfato dominante en tales medios será, por tanto, el PO₄H₂.

En el presente trabajo se estudia la influencia que sobre el fenómeno de retención de fósforo por los óxidos de hierro y aluminio tiene la presencia de fosfato dicálcico dihidrato (DCPD). Este fosfato proporciona a la solución una concentración de P del orden de 100 veces menor que

el anterior, con un pH cercano a 7, por lo que el anión dominante es el PO_4H^- . Por otra parte, los óxidos más o menos hidratados de hierro y aluminio se encuentran, a este pH, muy alejados de sus puntos isoeléctricos y sus superficies presentan carga neta negativa. Esta situación es la que se da normalmente en la inmensa mayoría de la masa de un suelo de labor, por lo que su estudio es de gran interés. Un precedente es el trabajo de Arambarri y col. (1), que tratan diferentes minerales de la arcilla con DCPD sólido a través de la solución saturada de este fosfato y demuestran que en tales condiciones el DCPD sufre una disolución no congruente y origina fosfato octocálcico $(\text{PO}_4)_3\text{HCa}_4$, (OCP).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el presente trabajo se han utilizado una serie de óxidos de aluminio y hierro obtenidos según se describió en otro lugar (2), y cuyas estructuras, grupos espaciales y superficies específicas aparecen en la tabla I. El DCPD utilizado se obtuvo por el método propuesto en Inorganic Syntheses (3), demostrándose su pureza por rayos X.

T A B L A I

Características de los óxidos utilizados

O X I D O	Símbolo empleado	Fórmula	Estructura	Grupo espacial	Superficie específica (m ² /g.)
Gibbsita.....	GB	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Monoclínica	$\text{P}2_1/c$	16,9
Boemita.....	BM	$\gamma\text{-AlOOH}$	Ortorrómica	Cmcm	2,9
Corindón.....	CR	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal romboédrica	$\bar{\text{R}}3c$	6,0
Goetita.....	GT	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrómica	$\text{Pb}nm$	73,9
Lepidocrocita.....	LP	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrómica	Cmcm	108,0
Hematites... ..	HT	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal romboédrica	$\bar{\text{R}}3c$	24,5
Magemita.....	MM	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbica	$\text{Fd}3m$	89,3

Para la reacción entre los óxidos y el fosfato se siguió el mismo método, temperatura y tiempos de reacción que los utilizados en el trabajo anterior ya citado (2). En el presente, los sistemas de control están formados por 0,2 g. de DCPD, encerrados en bolsas de diálisis, por cada 100 ml. de solución saturada, y los sistemas problema contenían además 1 g. de óxido por cada 100 ml. de solución.

Después de cada tiempo de reacción se extrajeron los sacos de diálisis

y se centrifugaron las suspensiones de los sistemas problemas, almacenándose ambas fases sólidas para su estudio.

En las soluciones se determinaron los contenidos en P (7), Ca (13) y Al (8) o Fe (12). Los pH se determinaron en las soluciones de los sistemas de control y en las suspensiones de los sistemas problema.

El fósforo depositado durante la reacción sobre los óxidos se analizó por el método de Hanson (5). Para determinar el calcio depositado sobre los óxidos se siguió un método indirecto similar al utilizado en la primera parte de este trabajo (2). A partir de los datos analíticos P_{total} , $P_{solución}$ y $P_{óxido}$ se determinó por diferencia la cantidad de P remanente en los sacos de diálisis al finalizar cada tiempo de reacción. A esta cantidad se la llama P_{saco} . El estudio por rayos X de los fosfatos remanentes en cada saco de diálisis demostró que se trata en todos los casos de mezclas del fosfato dicalcico inicial, DCPD, con cantidades que pueden ser muy abundantes de fosfato octocalcico, OCP. Al no conocerse exactamente la proporción de DCPD y OCP en cada saco se han calculado dos valores de Ca_{saco} partir de P_{saco} , suponiendo que en un caso el saco de diálisis contiene DCPD sin alterar, y en el otro extremo, que todo el fosfato del saco se ha transformado en OCP.

A partir de estos dos resultados de Ca_{saco} se llega a dos valores diferentes para el calcio retenido por el óxido, $Ca_{óxido}$, calculados por la expresión

$$Ca_{óxido} = Ca_{total} - Ca_{saco} - Ca_{solución} \quad [1]$$

El valor real de $Ca_{óxido}$ será, por tanto, intermedio entre los dos resultados calculados de esta forma, y para su estimación sirven de ayuda los diagramas de rayos X de los fosfatos remanentes en los sacos de diálisis, según se verá más adelante.

Los estudios por rayos X se realizaron con un equipo de difracción Philips PW 1051, utilizando radiación Cu $K\alpha$ y filtro de níquel para los fosfatos y para los óxidos de aluminio, y Cr $K\alpha$ con filtro de vanadio para los óxidos de hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se muestra la variación con el tiempo del pH y del Ca y P en solución de cada uno de los sistemas de control (líneas de puntos) y de los sistemas problemas (líneas continuas), para los óxidos de aluminio y hierro, respectivamente.

En los sistemas de control aparece un descenso de pH y un aumento de las concentraciones de fósforo y calcio, al menos durante los primeros diez días de reacción, que se explican por la disolución no congruente de parte del DCPD, con formación de OCP, cuya presencia se demostró por rayos X en todos los casos a partir del primer día de reacción

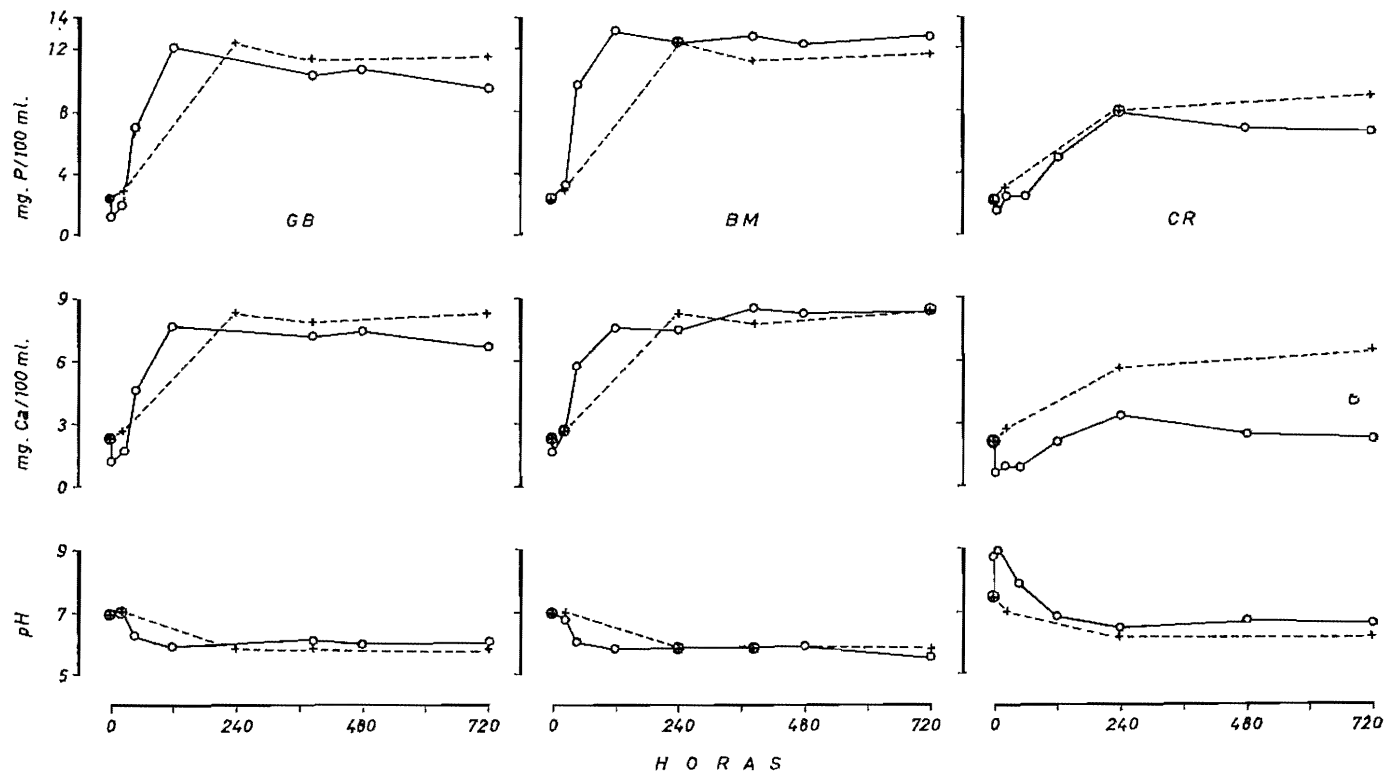


Fig. 1.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problema con óxidos de aluminio (líneas continuas).

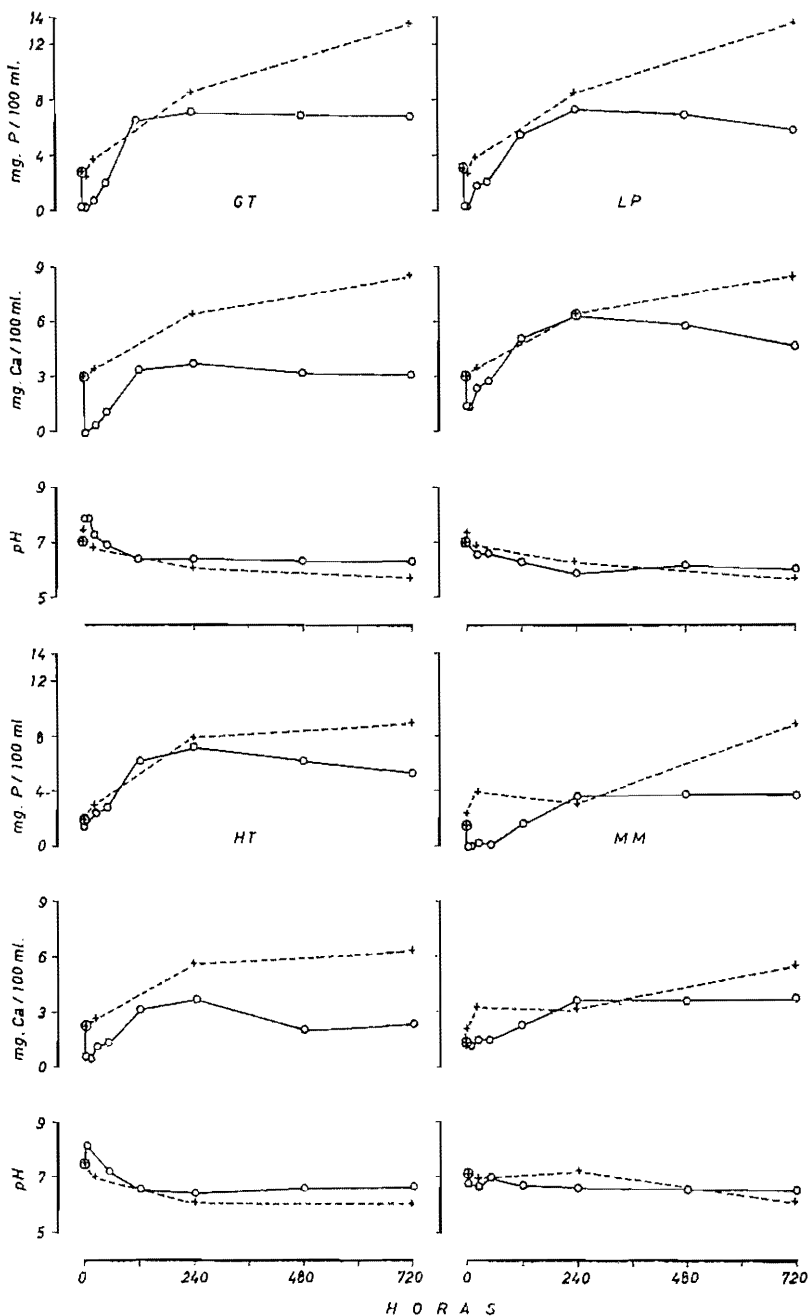
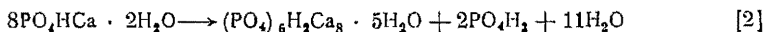


Fig. 2.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problema con óxidos de hierro (líneas continuas).

en los sacos de diálisis. En algunas series de control se observó por rayos X una composición prácticamente constante de la mezcla DCPD-OCP, presente en el fosfato sólido desde los diez días de reacción, y en estos casos se observó también una constancia de la composición de la solución en contacto con dicha mezcla. Esta observación demuestra que el OCP tiene una zona de estabilidad en el diagrama de fases $P_2O_5 \cdot CaO \cdot H_2O$ (14) análoga a las ya conocidas para otros fosfatos cálcicos (MCPM, DCPD, los correspondientes anhídros y el hidroxilapatito) con un *punto triple* en el que dicha zona de estabilidad se une a la de existencia del DCPD. La composición de este punto triple o *invariante* fue ya calculada por Moreno y col. (10), a temperatura distinta de la empleada en este caso.

La transformación de DCPD en OCP, en contacto con la solución saturada del primero, fue puesta de manifiesto por Arambarri y col. (1), quienes proponen la ecuación de transformación siguiente:



Esta transformación implica la liberación de ácido fosfórico, que forzará la disolución de parte del DCPD no transformado, mucho más soluble que el OCP formado. Por medio de esta ecuación, conociendo el enriquecimiento de las soluciones en P y Ca desde el momento inicial, puede deducirse que el sólido remanente, después de treinta días, contiene de un 40 a un 75 por 100 de OCP, variando de unas a otras series de control. En los sistemas problema, la presencia de los óxidos afecta el pH de la suspensión y la concentración iónica de la solución, por lo que la composición del fosfato sólido resultante sufre algunas variaciones. Los casos extremos de la composición del fosfato de los sacos se muestran en las figuras 3 y 4. El diagrama de rayos X de la figura 3 corresponde al fosfato de cualquiera de las series de control después de treinta días de reacción, y es comparable al que resulta con los sistemas problema de cualquiera de los óxidos GB, BM, CR, HT o MM. El diagrama de la figura 4, en el que se aprecia una gran predominancia del OCP, procede de los fosfatos en contacto con GT o LP después de treinta días de reacción. La diferencia que se acusa en los experimentos con estos dos óxidos parece deberse a que tanto la GT como la LP retiran de la solución mayor cantidad de iones H^+ (de 8 a 11×10^{-7} moles/l.) que los demás óxidos (del orden de 4×10^{-7} moles/l.), como puede deducirse de las medidas de pH. La alcalinización del medio por la GT y LP favorece la transformación de DCPD en OCP liberando ácido.

En las soluciones en que P y Ca se mantienen constantes se llega a concentraciones de $2,83 \times 10^{-3}$ M en P y $1,55 \times 10^{-3}$ M en Ca, similares a las dadas por Moreno y col. (10) para 25° C, y se estima que dichas concentraciones deben ser cercanas a las correspondientes al punto triple, a 30° C, citado. Sin embargo, para deducir la composición exacta de

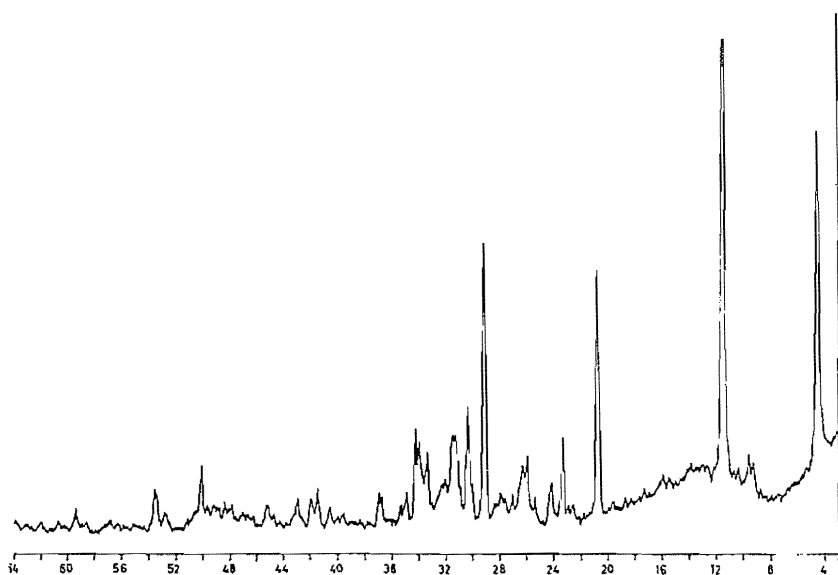


Fig. 3.—Diagrama de rayos X de la mezcla de DCPD y OCP en equilibrio con su solución saturada (sistemas de control después de treinta días de reacción).

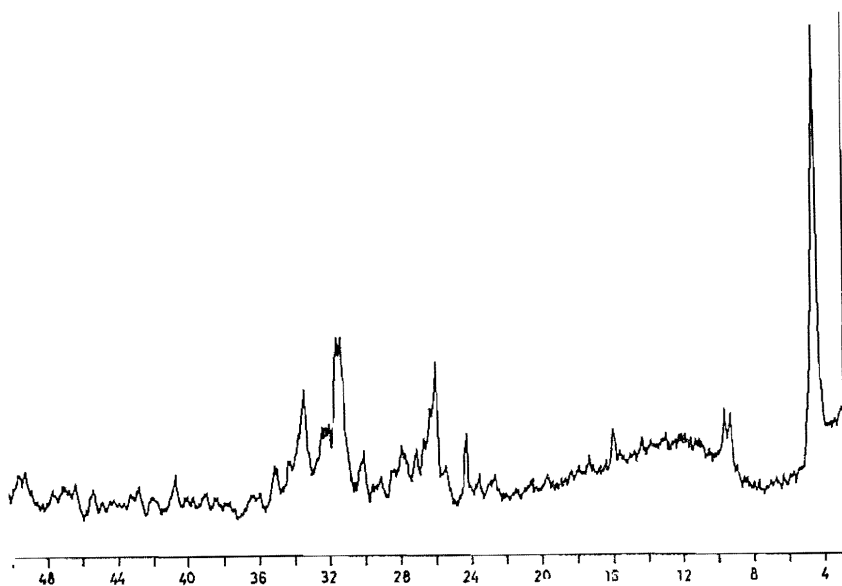


Fig. 4.—Diagramas de rayos X del fosfato sólido en equilibrio con suspensión de GT o LP.

este punto triple es necesario extrapolar a sistemas en ausencia de fosfato sólido, lo que no es posible hacer con los datos disponibles, y será objeto de un próximo trabajo.

Los contenidos en P y Ca de los óxidos después de cada tiempo de reacción aparecen en la tabla II. En ella se dan dos columnas para Ca óxido por las razones antes aducidas. En la tabla II, la columna (a) corresponde a valores calculados, suponiendo que el fosfato es DCPD en su totalidad, y la (b) comprende los valores de Ca óxido que resultan si se supone que el fosfato sólido es OCP. Todos los resultados se expresan en mg/g. óxido.

TABLA II

Cantidades de P y de Ca retenidas por cada óxido a diferentes tiempos de reacción. en mg/g. óxido

Óxido	Tiempo horas	P	Ca		Óxido	Tiempo horas	P	Ca	
			(a)	(b)				(a)-	(b)
GB	3	1,1	1,3	—	GT	3	2,7	3,1	—
	120	3,1	11,2	1,3		48	6,3	7,8	—
	480	4,3	11,4	1,4		240	8,2	15,3	5,1
	720	5,3	11,5	1,4		720	9,5	17,2	7,5
BM	3	—	1,1	—	LP	3	2,3	1,2	—
	48	0,07	6,0	—		48	5,0	5,6	—
	120	0,07	8,8	—		240	8,2	13,1	3,1
	240	0,20	8,0	—		720	10,1	15,4	5,6
	720	0,58	8,0	—	HT	3	0,7	2,0	—
CR	3	0,18	1,3	—		48	1,0	3,3	—
	48	1,01	3,5	—		240	1,7	7,7	—
	240	1,21	8,2	—	720	2,2	7,4	—	
	720	0,98	6,8	—	MM	3	1,9	0,8	—
MM	48	4,0	3,4	—		48	4,0	3,4	—
	240	7,5	10,3	—		240	7,5	10,3	—
	720	9,3	12,6	2,1		720	9,3	12,6	2,1

Se observa inmediatamente que existe una relación entre el fósforo retenido a treinta días en cada sistema problema y los desarrollos superficiales de los óxidos empleados (tabla I). Si se representa uno respecto al otro (fig. 5) se encuentra que la correspondiente recta de regresión tiene un coeficiente de correlación superior a 0,9. La pendiente de la

recta obtenida en la figura 5 es 0,0949 mg. P/m², y de ella se deduce por un sencillo cálculo que el número de grupos PO₄ depositados por unidad de área superficial sobre un «óxido medio» es 1,8 × 10⁻² grupos PO₄/A². El recíproco de este valor muestra que la superficie ocupada por cada grupo fosfato es de 55 A². Este valor está en consonancia con el encontrado en un trabajo reciente, que adsorbe fosfatos sobre una

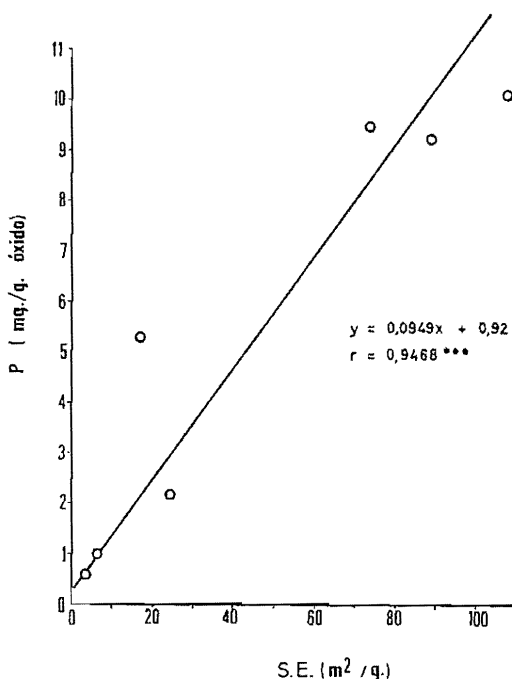
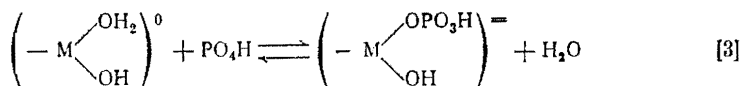


Fig. 5.—Relación entre el fósforo adsorbido por los óxidos y el desarrollo superficial de éstos.

anatasa (4). La correspondencia entre el fósforo adsorbido y la superficie específica concuerda con el mecanismo admitido actualmente para la adsorción específica de aniones fosfato en medios neutros, en los que la carga superficial es cero o débilmente negativa (6, 11):



en que M es Al³⁺ o Fe³⁺.

Según esta ecuación, la cantidad de P adsorbida por unidad de superficie vendrá determinada por el número de sitios M(OH)(OH₂)⁰ en la superficie (el cual dependerá de la estructura cristalina del óxido para un pH dado) y por la energía del enlace M-OH₂, y en consecuencia por

la facilidad con que se realice el cambio de OH_2 por PO_4H^- , dependiente a su vez de la naturaleza del catión M.

Matemáticamente, la relación entre estos factores puede ser expresada de la forma:

$$\left(\frac{P_{\text{óxido}}}{\text{S.E.}} \right)_x = K \cdot e_x \cdot a_x \quad [4]$$

donde $P_{\text{óxido}}$ indica el fósforo adsorbido por el óxido a treinta días, S. E. representa la superficie específica de dicho óxido x , e_x es un factor que expresa la densidad de grupos activos superficiales, que depende de la estructura cristalina, y a_x representa la influencia de la naturaleza del catión metálico en la facilidad del desplazamiento del grupo OH_2 por el PO_4 . K es una constante de proporcionalidad.

En la tabla III se dan los valores del primer miembro de la ecuación (4) para los distintos óxidos.

TABLE III

*Densidad de grupos PO_4 por A^2
a 30 días de reacción para cada
óxido*

Oxido	$P_{\text{óxido}}^2/\text{S.E.} \times 10^2$
GB	6,97
BM	3,87
CR	3,16
GT	2,48
LP	1,81
HT	1,75
MM	2,01

Si se comparan la BM y LP, ambos con igual estructura y fórmula, debe existir el mismo número de grupos activos por unidad de superficie (factor e_x), siendo el factor a_x , influencia del catión metálico, diferente. Lo mismo ocurrirá al comparar el CR y la HT. Podrá escribirse, por tanto:

$$\frac{(P_{\text{óxido}}/\text{S.E.})_{\text{BM}}}{(P_{\text{óxido}}/\text{S.E.})_{\text{LP}}} = \frac{a_{\text{BM}}}{a_{\text{LP}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-2}}{1,81 \cdot 10^{-2}} = 2,1$$

Y para el par CR-HT,

$$\frac{a_{\text{CR}}}{a_{\text{HT}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{+2}}{1,75 \cdot 10^{-2}} = 1,8$$

de donde resulta que:

$$\begin{aligned} a_{\text{BM}} &= 2,1 a_{\text{LP}} \\ a_{\text{CR}} &= 1,8 a_{\text{TG}} \end{aligned} \quad [5]$$

Es decir, cualquiera que sea la estructura del óxido, el aluminio es unas dos veces más activo para la retención de fósforo que el hierro.

Si se comparan óxidos del mismo metal y composición y con diferente estructura, como la GT y LP o MM y HT, el factor a_x resulta idéntico, variando el e_x :

$$\frac{e_{\text{GT}}}{e_{\text{LP}}} = \frac{2,48}{1,81} = 1,41; \quad \frac{e_{\text{MM}}}{e_{\text{HT}}} = \frac{2,01}{1,71} = 1,2. \quad [6]$$

De esta forma se puede obtener una comparación entre la actividad fijadora de diferentes estructuras de los óxidos de un metal: en este caso, las estructuras de la GT y de la MM resultan más activas que las de las LP y HT, respectivamente.

Este camino, extendido a un mayor número y variedad de óxidos, podría arrojar mucha luz sobre el mecanismo de retención de iones fosfato (o de cualquier otro anión adsorbido específicamente) por las superficies de los óxidos metálicos.

Suponiendo que el fosfato sólido remanente en el saco de diálisis está formado por cantidades aproximadamente equivalentes de DCPD y OCP, el calcio sobre el óxido, $\text{Ca}_{\text{óxido}}$, será cercano a la media aritmética de las dos columnas (a) y (b) de la tabla II. Se observa así que la razón molar $\text{Ca}_{\text{óxido}}/\text{P}_{\text{óxido}}$ es cercana a la unidad. Este resultado está de acuerdo con el mecanismo dado para la adsorción de iones fosfato, pues tal mecanismo implicaría un aumento de la carga negativa de la superficie (6, 11), por lo que tras la adsorción específica de los iones fosfato los iones calcio serán atraídos por la superficie en cantidades aproximadamente equivalentes al exceso de carga negativa creada, la cual depende, a su vez, de la cantidad de fósforo adsorbido.

RESUMEN

El fosfato dicálcico dihidrato (DCPD) se transforma lentamente, en contacto con cualquier óxido de aluminio o hierro a través de la solución saturada de dicho fosfato, en fosfato octocálcico (OCP). La transformación conduce siempre a una mezcla de ambos fosfatos en equilibrio con la solución. Se comprueba la existencia del *punto triple*

entre ambos fosfatos, ya observado por otros autores, y se dan los valores aproximados de $2,83 \times 10^{-3}$ M y $1,55 \times 10^{-3}$ M para las concentraciones de P y Ca, respectivamente, en solución para dicho punto triple a 30° C.

La adsorción de iones fosfato por las superficies de los óxidos guarda una estrecha relación con la superficie específica de éstos, proponiéndose que los iones fosfato adsorbidos ocupan por término medio una superficie de 55 Å².

Para igualdad de estructura cristalina, el aluminio es dos veces más activo en la retención de fósforo que el hierro. Se calcula la actividad relativa en la retención de fósforo de los diferentes óxidos de hierro utilizados.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ARÁMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEANIZ, J. 1970. Interacción de cuatro minerales de arcilla como ortofosfato dicálcico dihidrato. An. Edaf. Agrobiol., XXIX, 147-162.
- (2) ARÁMBARRI, P. DE y MADRID, L. 1971. Reacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfato monocálcico monohidrato. An. Edaf. Agrobiol. (en prensa).
- (3) BAILAR, J. E. (editor). 1958. Inorganic Syntheses. Vol. IV. McGraw-Hill. New York.
- (4) FLAIG-BAUMANN, R., HERRMANN, M. y BOEHM, H. P. 1970. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. III. Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Z. Anorg. Allgem. Chem., 372, 296-307.
- (5) HANSON, W. C. 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers with the phospho-vanado-molybdate complex. J. Soil Food Agric., 1, 172-173.
- (6) HINGSTON, F. J., ATKINSON, R. J., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. 1967. Specific adsorption of anions. Nature, 215, 1459-1461.
- (7) JACKSON, M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Constable & Co. Ltd. London.
- (8) JONES, L. H. y THURMAN, D. A. 1957. The determination of aluminum in soils ash and plant materials using eriochrome cyanine R. A. Plant & Soil, IX 131-142.
- (9) LARSEN, S. 1967. Soil phosphorus. Adv. Agron. 19, 151-210.
- (10) MORENO, E. C., BROWN, W. E. y OSBORN, G. 1960. Stability of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and solubility of octacalcium phosphate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24, 99-102.
- (11) OBUHARA, C. C. H. 1969. Interaction between soluble silica and phosphate in soils. Ph. D. Thesis. Univ. Reading.
- (12) SANDELL, E. B. 1950. Colorimetric determination of traces of metals. Intersc. Pub. New York.
- (13) TUCKER, B. M. 1957. Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylen-diamine-tetra-acetate. Analyst, 82, 284-285.
- (14) WAZER, J. R. VAN. 1958. Phosphorus and its compounds. Vol. I. Intersc. Pub. Ltd. London.

Recibido para publicación: 19-XII-70