

REACCION DE OXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO CON FOSFATO MONOCALCICO MONOHIDRATO

por

P. DE ARAMBARRI y L. MADRID

SUMMARY

REACTION OF IRON AND ALUMINUM OXIDES WITH MONOCALCIUM PHOSPHATE MONOHYDRATE

Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM) in contact with its saturated solution and with aluminum or iron oxides rapidly transforms into dicalcium phosphate dihydrate (DCPD). As specific surface of oxides is large enough, a decrease of H^+ concentration can be originated near the surfaces, which become positively charged, so that pH diminishes in the vicinity of such surfaces. In these conditions, the solution cannot maintain its Ca and P concentrations, and a phosphate with composition approaching DCPD is precipitated.

Instead, if the surface is small, the phenomenon can initially consist of an adsorption of Ca^{++} ions by surface groups, due to a disproportion between Ca^{++} and H^+ concentrations in the medium, after which phosphorus is slowly adsorbed until a monolayer is formed on the surface.

INTRODUCCIÓN

Warington demostró en 1868 la gran importancia de los coloides de hierro y aluminio del suelo en la retención de fosfatos. La mayoría de los trabajos realizados desde entonces hasta fechas recientes han estudiado la reacción de óxidos de hierro y aluminio con soluciones más o menos concentradas de fosfatos, generalmente con pH fuertemente ácidos (14, 18, 19, 20). En estas condiciones una gran parte de los óxidos se disuelven, y de las soluciones resultantes precipitan una serie de compuestos altamente insolubles, del tipo de la variscita y strengita o sales dobles o triples de potasio, calcio y aluminio o hierro. En estos casos no se excluye la posibilidad de la subsecuente hidrólisis de los productos resultantes, por lo que la composición de la solución no refleja necesariamente el producto de solubilidad del sólido precipitado. Esta posibilidad fue sugerida por Bache (2) para la variscita y strengita.

En los últimos años, la atención de los investigadores se ha centrado en la influencia que puede tener la clase de superficies de los óxidos que reaccionan con soluciones no muy concentradas de fósforo. En este aspecto pueden citarse los trabajos de Gastuche y col. (8), Bache (3), Hsu (10, 11) y Muljadi y col. (16). En la mayoría de estos trabajos no se ha prestado suficiente atención a la influencia que el desarrollo superficial del óxido y la presencia de fosfatos sólidos pueden tener en los resultados obtenidos, al menos en dos aspectos: *a)* La variación de la concentración del fósforo, en presencia de óxidos cuyas superficies poseen propiedades adsorbentes, puede quedar tamponada por el paso de nuevos iones a la solución desde el fosfato sólido presente. *b)* Si se trata de un fosfato cálcico que se disuelve no congruentemente en medio acuoso (14), variarán tanto la concentración como el pH de las soluciones, influyendo consecuentemente sobre el mecanismo y la intensidad de la reacción entre los iones fosfato y las superficies.

En el trabajo que sigue se ha intentado tener en cuenta todos estos factores en la interacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfatos sólidos en los suelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se eligieron tres óxidos de aluminio y cuatro de hierro, sintetizados en su mayoría en estos laboratorios, caracterizándose todos ellos por rayos X, y además por análisis químico y A. T. D. cuando se consideró necesario. A continuación se describe brevemente cada muestra utilizada, reseñando tras el nombre de cada una las iniciales con que se designarán en el resto del trabajo.

Gibbsita (GB): $\gamma\text{-Al(OH)}_3$

Suministrada por Reynolds Metals Co. Bauxita natural impurificada con cerca del 10 por 100 de caolinita y aproximadamente un 2 por 100 de óxido de hierro, probablemente en forma de hematites. Superficie específica 16,9 m²/g.

Boehmita (BM): $\gamma\text{-AlOOH}$

Suministrada por British Aluminium Co. con el nombre comercial «Cera Hydrate». Material muy puro y muy bien cristalizado, con superficie específica 2,9 m²/g.

Corindón (CR): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Obtenido por calcinación de hidróxido de aluminio Schuchardt, a 1.200° C durante veinticuatro horas. Contiene pequeñas cantidades de $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y tiene una superficie específica de 6,0 m²/g.

Goethita (GT): α -FeOOH

Obtenida por el método dado por Taylor y col. (20). Material de gran pureza y aceptable cristalinidad. Superficie específica, 73,9 m²/g.

Lepidocrocita (LP): γ -FeOOH

Obtenida por el método descrito por Brauer (5). El producto, muy finamente dividido, tenía una cristalinidad aceptable, y su superficie específica fue de 108,0 m²/g.

Hematites (HT): α -Fe₂O₃

Se obtuvo por descomposición de goethita a 600° C en aire, y el producto resultó muy puro y bien cristalizado. Superficie específica, 24,5 m²/g.

Magemita (MM): γ -Fe₂O₃

Se preparó por descomposición de lepidocrocita a 285-295° C durante una hora, cuidando no sobrepasar los 300° C para evitar el tránsito a la forma alfa. A pesar de ello, el producto tenía una pobre cristalinidad y gran cantidad de hematites, aunque su fuerte ferromagnetismo indicaba una alta proporción de magemita. Superficie específica, 89,3 m²/g.

Todos los óxidos se molieron y se hicieron pasar por un tamiz de 0,08 mm. de malla. A partir de las muestras tamizadas se realizó la determinación de su superficie específica por el método de Brunauer, Emmett y Teller (6), utilizando nitrógeno como adsorbido.

El fosfato monocálcico monohidrato utilizado se obtuvo por el método descrito en *Inorganic Syntheses* (4), demostrándose por rayos X su pureza. De ahora en adelante este fosfato será designado como MCPM.

El método de reacción entre los óxidos y el fosfato fue fundamentalmente el descrito por Arambarri y col. (1), si bien variaron las cantidades de sólidos utilizadas. En el presente trabajo, los «sistemas problema» contenían 1 g. de óxido y 0,75 g. de fosfato por cada 100 ml. de solución saturada de MCPM; los «sistemas de control» contenían únicamente 0,75 g. de fosfato por 100 ml. de solución saturada de MCPM. Los fosfatos se encerraron, en ambos sistemas, en bolsas de diálisis que demostraron en experimentos previos ser transparentes al paso de todos los iones que intervienen en la reacción.

Los experimentos se realizaron en baño termostático a 30° C, con agitación continuada durante tiempos que oscilaron entre una y setecientas veinte horas. Seguidamente se separaron las fases reaccionantes,

extrayendo primero el saco con el fosfato sólido remanente y centrifugando después a 15.000 r. p. m. la suspensión, tras lo cual los óxidos se lavaron con agua, se secaron y se almacenaron para posteriores determinaciones. Los fosfatos sólidos remanentes se sacaron de los sacos de diálisis, se lavaron con acetona, se secaron y se almacenaron como los anteriores.

En todas las soluciones se determinaron los contenidos en P (12), Ca (21) y Al (13) o Fe (17). El pH de las suspensiones se midió antes de centrifugarlas.

El fósforo depositado durante la reacción sobre los óxidos se analizó por el método de Hanson (9). Para determinar el calcio sobre los óxidos se siguió un método indirecto: conociendo el fósforo total presente en cada sistema y el fósforo depositado sobre el óxido, el fósforo en el saco de diálisis, en forma de fosfato sólido, pudo calcularse según la relación

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

Una vez conocida la naturaleza, por rayos X, del fosfato sólido del saco, pudo calcularse la cantidad de calcio, Ca_{saco} , correspondiente al P_{saco} de la expresión (1). Conocidos Ca_{total} y $Ca_{\text{solución}}$, el calcio sobre el óxido, $Ca_{\text{óxido}}$, pudo derivarse de la expresión

$$Ca_{\text{óxido}} = Ca_{\text{total}} - Ca_{\text{saco}} - Ca_{\text{solución}} \quad [2]$$

Este método puede contener errores considerables, por lo que el valor de $Ca_{\text{óxido}}$ será utilizado sólo semicuantitativamente y con efectos comparativos.

Para los estudios por rayos X se utilizó un difractómetro Philips PW 1051, y técnica de polvo. Para los fosfatos y óxidos de aluminio se utilizó radiación Cu K α con filtro de níquel, y para los óxidos de hierro radiación Cr K α con filtro de vanadio.

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 de hierro, respectivamente.

En los sistemas de control aparece en las primeras horas de reacción un descenso del pH y un aumento de las concentraciones de fósforo y calcio, debidas a la disolución no congruente del MCPM, con formación de fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), hecho éste último comprobado en todos los casos por rayos X. Si bien los resultados varían ligeramente de unas a otras series de control, en conjunto puede deducirse que antes de veinticuatro horas de reacción todo el MCPM puesto inicial-

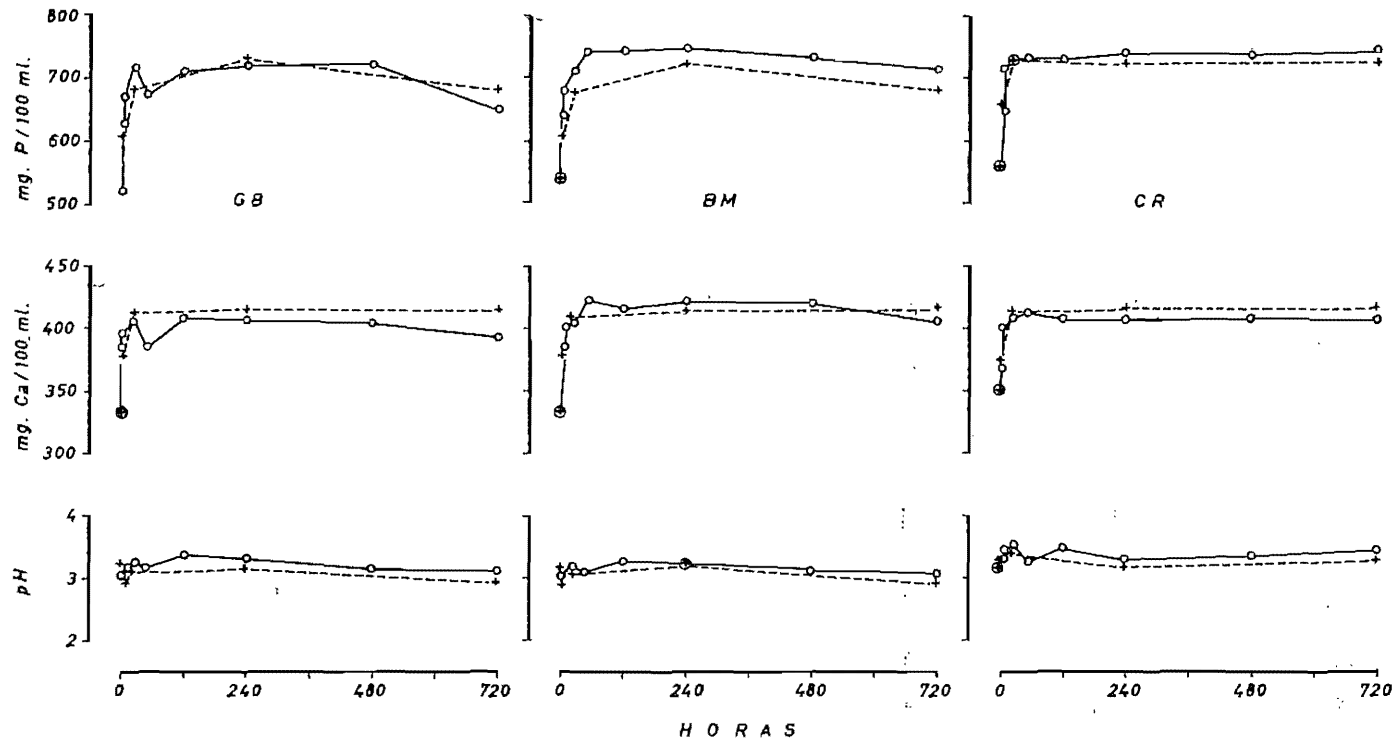


Fig. 1.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problemas con óxidos de aluminio (líneas continuas).

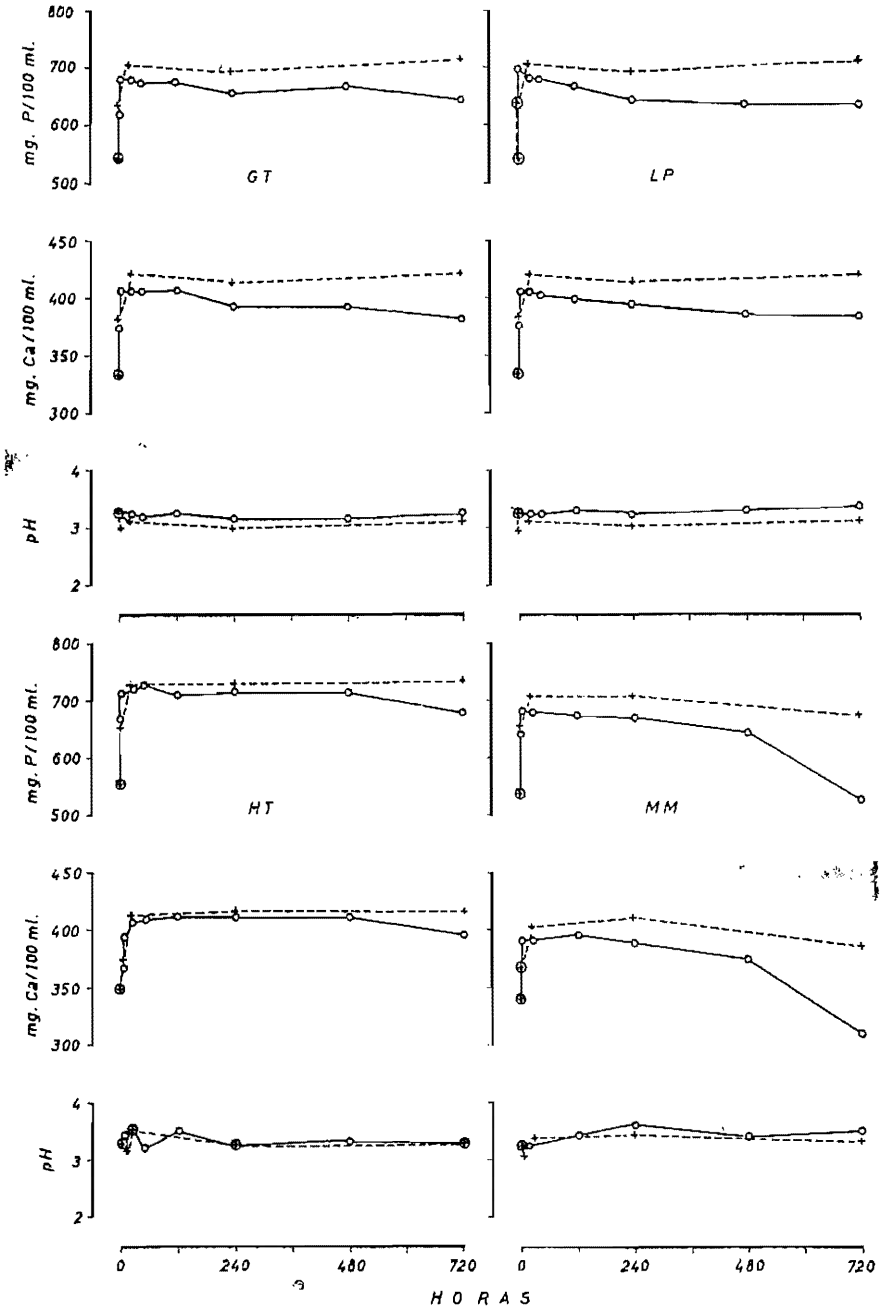


Fig. 2.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problemas con óxidos de hierro (líneas continuas).

mente en el saco de diálisis se ha transformado en DCPD o se ha disuelto debido al aumento de la acidez del medio provocado por la aparición de ácido fosfórico (14). Por tanto, en todos los casos y sin gran error, puede considerarse el fosfato sólido del saco como DCPD, para los efectos del cálculo del calcio sobre el óxido (ecuaciones 1 y 2).

Las concentraciones de P y Ca en solución son afectadas apreciablemente por la presencia de los óxidos, especialmente en el caso de los óxidos de hierro, de mayor superficie específica. La mayor alteración de las concentraciones se produce entre cuatrocientas ochenta y setecientas veinte horas, y el hecho de que la diferencia entre las concentraciones de ambos elementos en controles y problemas corresponde a cantidades aproximadamente equimoleculares de Ca y P hace pensar que en estos experimentos debe producirse la precipitación de un fosfato cálcico, próximo en composición al DCPD.

Los contenidos en P y Ca de los óxidos después de cada tiempo de reacción aparecen en la tabla I.

TABLA I

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

Oxido	Tiempo horas	P	Ca	Oxido	Tiempo horas	P	Ca
GB	3	3,1	13	GT	3	15,7	4
	48	5,8	36		48	21,2	1
	240	9,2	47		240	23,3	—
	720	13,4	16		720	72,2	56
BM	3	0,18	15	LP	3	23,2	37
		0,22	27		48	33,2	29
		0,23	35		240	47,9	13
		0,28	31	HT	3	3,4	43
		0,33	43		48	3,3	53
GR	3	0,49	39	MM	3	21,6	43
		0,58	52		24	20,2	38
		0,63	57	MM	240	44,9	60
		0,90	63		720	100,0	31

De estos resultados puede deducirse que la cantidad de fósforo retenido a treinta días aumenta al aumentar la superficie del óxido presente. La relación, sin embargo, no es lineal: admitiendo que cada grupo fosfato ocupa una superficie de 50 Å² (7, 15), puede calcularse la cantidad necesaria para formar una monocapa sobre cada óxido,

$$\text{mg P/monocapa} = \frac{S. E. \times 10^{20} \times 31 \times 10^8}{50 \times 6,023 \times 10^{23}} \quad [3]$$

donde S. E. es la superficie específica de cada óxido en m²/g.

De este valor se puede calcular el número de monocapas formadas sobre cada óxido (tabla II). En esta tabla puede apreciarse que mientras los óxidos de baja superficie (BM y CR) contienen aproximadamente una monocapa de grupos PO₄, los demás tendrían de 5 a 11 monocapas, si todo el fósforo presente junto al óxido está depositado sobre su superficie.

TABLA II

Fósforo/monocapa y número de monocapas sobre cada óxido a 30 días de reacción

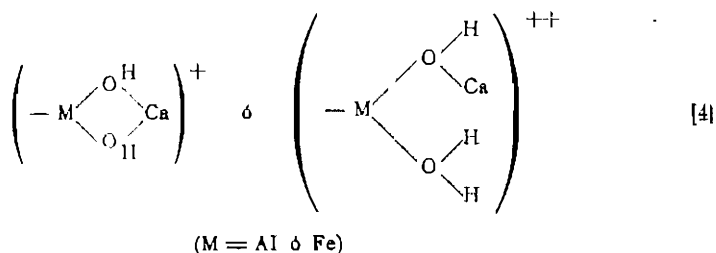
Oxido	Superficie específica (m ² /g.)	P/monocapa (mg.)	Núm. monocapas
GB.....	16,9	1,7	8
BM.....	2,9	0,3	1
CR.....	6,0	0,6	1,5
GT.....	73,9	7,6	9
LP.....	108,0	11,1	7
HT.....	24,5	2,5	5
MM.....	89,3	9,2	11

Tal resultado parece excluir la adsorción como único proceso responsable de la retención de fósforo, aunque algunos autores deduzcan que el mecanismo es el de una adsorción en multicapas (3). En el presente caso la correspondencia que se observa entre el calcio y el fósforo sobre los óxidos con gran superficie impone la conclusión de la existencia de cationes intercalados entre las diferentes capas de iones fosfato. Este hecho impide admitir la adsorción en multicapas, y conduce necesariamente a postular la formación de un precipitado. Los estudios por rayos X de los óxidos después de cada tratamiento no mostraron la formación de ningún compuesto, lo que muestra solamente que el producto formado

no tenía cristalinidad apreciable, ya que la existencia de tal compuesto, cristalino o no, se demostró sin lugar a dudas por análisis químico.

La causa de esta precipitación debe buscarse en el incremento de pH que se debe producir en las proximidades de las superficies de los óxidos, debido a la adsorción por éstos de iones H⁺ al ser puestos en contacto con medios ácidos. Efectivamente el pH observado es ligeramente mayor en los sistemas problema que en los correspondientes sistemas de control, aunque no se sobrepase nunca el valor 3,52, en cualquier caso próximo a 4, pH óptimo para la precipitación del DCPD. Por otra parte, la diferencia entre los pH de los controles y problemas es siempre pequeña; este hecho es explicable teniendo en cuenta que la precipitación debe influir sobre la concentración de hidrogeniones en sentido inverso a la adsorción de dichos iones por la superficie. De esa forma, en la medida del pH se superimponen ambas causas, enmascarándose una a otra.

Resulta evidente de los resultados de las tablas I y II que los óxidos con pequeña cantidad de fósforo adsorbido por unidad de superficie (BM y CR) contienen, en cambio, cantidades relativamente altas de calcio desde los tiempos cortos de reacción. Este fenómeno es en sí mismo difícilmente explicable, ya que al ser positivas las superficies a los pH de estas experiencias (pH próximo a 3), y al ser el Ca⁺⁺ un ácido mucho más débil, en el concepto Lewis, que el H⁺, sólo teniendo en cuenta la gran diferencia de concentraciones de ambos cationes en el medio (la concentración del ión calcio es unas 100 veces mayor que la del ión H⁺) puede admitirse la posibilidad de un mecanismo que conduzca a agrupaciones del tipo



que justifiquen los valores observados de Ca_{óxido} para la BM y CR.

Por último, la adsorción de calcio por las superficies y el consiguiente empobrecimiento en Ca⁺⁺ de la solución debe provocar la disolución de parte del fosfato sólido del saco, lo que explica que en las curvas de la figura 1 P_{solución} en los problemas con BM y CR sea mayor que P_{solución} de las correspondientes sistemas de control.

RESUMEN

El fosfato monocálcico monohidrato (MCPM) se transforma rápidamente, en contacto con cualquier óxido de aluminio o hierro a través de la solución saturada de dicho fosfato, en fosfato dicálcico dihidrato (DCPD). Cuando la superficie del óxido es suficientemente grande, puede originarse un empobrecimiento de iones H^+ cerca de las superficies, las cuales se cargan positivamente, dando lugar a un descenso del pH en la inmediata vecindad de dichas superficies. En estas condiciones la solución no puede mantener las concentraciones de P y Ca, precipitándose un fosfato de composición próxima al DCPD.

En cambio, si la superficie es pequeña el fenómeno puede consistir inicialmente en la adsorción de iones calcio por los grupos superficiales, debido a la desproporción de las concentraciones de Ca^{++} y H^+ , tras lo cual el fósforo es adsorbido lentamente hasta formar una monocapa sobre la superficie.

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

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ARAMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEÑIZ, J. 1969. Interacción de cuatro minerales de la arcilla con ortofosfato monocálcico monohidrato. *An. Edaf. Agrob.*, XXVIII, 881-894.
- (2) BACHE, E. W. 1963. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils: I. Solution and hydrolysis of variscite and strengite. *J. Soil Sci.*, 14, 113-123.
- (3) BACHE, E. W. 1964. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils: II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. *J. Soil Sci.*, 15, 110-116.
- (4) BAILAR, J. E. (Editor.) 1953. *Inorganic Syntheses*. Vol. IV. McGraw-Hill, New York.
- (5) BRAUER, G. 1958. *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté, S. A. Barcelona.
- (6) BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. y TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- (7) 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.
- (8) GASTUCHE, M. C., FRIPIAT, J. J. y SOKOLSKI, S. 1963. Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. *Pedologie*, 13, 155-180.
- (9) HANSON, W. C. 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers with the phospho-vanado-molybdate complex. *J. Soil Food Agric.*, 1, 172-173.
- (10) HSU, P. H. 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 474-478.
- (11) HSU, P. H. 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. *Soil Sci.*, 99, 398-402.
- (12) JACKSON, M. L. 1958. *Soil Chemical Analysis*. Constable & Co. Ltd. London.
- (13) JONES, L. H., y THURMAN, D. A. 1957. The determination of aluminum in soil ash and plant materials using eriochrome cyanine. *R. A. Plant & Soil IX*, 131-142.
- (14) LINDSAY, W. L., y STEPHENSON, H. F. 1959. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I y II. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 12-22.

- (15) MADRID, L. 1970. Interacción de ortofosfatos cálcicos con óxidos de hierro y aluminio. Tesis doctoral. Sevilla.
- (16) MULJADI, D., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite, I, II y III. *J. Soil Sci.*, 17, 212-247.
- (17) SANDELL, E. B. 1950. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Intersc. Pub. New York.
- (18) TAMIMI, Y. N., KANEHIRO, Y. y SHERMAN, G. D. 1964. Reaction of ammonium phosphate with gibbsite and with montmorillonitic and kaolinitic soils. *Soil Sci.*, 98, 249-255.
- (19) TAYLOR, A. W. y GURNEY, E. L. 1965. Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminum hydroxide from solutions contain calcium and potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 18-22.
- (20) TAYLOR, A. W., GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. 1964. Precipitation of phosphate from calcium phosphate solutions by iron oxide and aluminum hydroxide. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 28, 43-52.
- (21) TUCKER, B. M. 1957. Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylen-diamine-tetra-acetate. *Analyst*, 82, 284-285.

Recibido para publicación: 19-XII-70