

EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORETO DE ALUMÍNIO A SOLUÇÕES TAMPONADAS DE ACETATO DE SÓDIO SOBRE A SOLUBILIZAÇÃO DA APATITA DE ARAXÁ¹

Rosa Maria Rabelo Junqueira^{2/}
Antonio Carlos Ribeiro^{2/}

1. INTRODUÇÃO

A interação de alumínio com fosfatos tem despertado grande interesse da ciência do solo. Diferentes precipitados, obtidos pela mistura de sais de alumínio e fosfato, têm sido amplamente estudados (4, 5, 10).

Por outro lado, a formação de complexos solúveis de alumínio e fosfato tem sido apenas sugerida (5, 9). A formação dos complexos parece ocorrer, de preferência, na faixa de pH mais elevada, uma vez que, com o aumento da acidez, as forças desenvolvidas pela interação de prótons e tetraedros de fosfato resultariam na dissociação do complexo, de forma que as espécies iônicas de fosfato e alumínio existiriam como monômeros (10).

As atividades dos fosfatos em solos minerais são controladas por compostos de ferro, alumínio e cálcio. Conseqüentemente, a atividade do fosfato na solução do solo, em equilíbrio com um ou mais minerais fosfatados, depende das atividades de Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e, também, do pH do solo (1, 3). Uma vez que o fosfato forma complexos solúveis com muitos íons metálicos, parte dele na solução do solo deve estar complexada. Essa suposição baseia-se em evidências experimentais, mesmo que insuficientes, e no conhecimento de constantes de estabilidade de fosfatos disponíveis na literatura (6, 8, 10).

Mesmo que se admita que o conhecimento sobre complexos solúveis de fosfato na solução do solo seja limitado, é uma simplificação considerar que o fósforo solúvel no solo esteja sempre presente apenas como duas espécies iônicas, H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . Quando se pretende estudar a concentração total de fosfato solúvel em

^{1/} Recebido para publicação em 4-10-1982.

^{2/} Departamento de Solos da U.F.V. 36570 Viçosa, MG.

equilíbrio com certa fase sólida de fosfato, os complexos formados deverão também ser considerados (6, 8, 9).

A solubilidade de fosfatos em soluções que contêm diferentes íons, a pH tamponada, tem sido estudada (1, 5, 7, 9, 10), visando, com isso, a contribuir para o entendimento do comportamento dos fosfatos no solo. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do alumínio, em baixas concentrações numa solução extratora de acetado de sódio, a pH 3,0 e 4,0, sobre a solubilização da apatita de Araxá.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 100 mg da apatita de Araxá (19,9% de P₂O₅ e 20,4% de Ca totais), passada em peneira de 200 mesh, foram tratadas com 20 ml de soluções-tampão de acetado de sódio 3M, com diferentes quantidades de AlCl₃, com o emprego do método utilizado por NOVAIS e RIBEIRO (7). Os tampões, a pH 3,0 e 4,0, continham 0,0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, e 8,0 mg de Al³⁺/20 ml. A solubilização da apatita, em termos de recuperação de cálcio e fósforo em cada solução, foi comparada à obtida com soluções-matrizes, preparadas da mesma forma, porém, com substituição do cloreto de alumínio por ácido clorídrico, em equivalentes.

O fósforo foi determinado pelo método da vitamina C, segundo BRAGA e DEFELIPO (2), e o cálcio por espectrofotometria de absorção atômica.

Os resultados analíticos de três extrações, para cada nível de alumínio e cada pH, foram representados por médias, comparadas pelo teste de Tukey.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se (Figura 1) que a pH 3,0 e em níveis mais baixos de alumínio em solução (0,5, 1,0 e 2,0 mg Al³⁺/20 ml), ocorreu um decréscimo significativo ($P \leq 0,01$) na solubilização de fósforo, em relação à observada na solução-matriz, sem alumínio. Em presença de 4,0 e 8,0 mg Al³⁺/20 ml de solução, a redução, em relação à solução-matriz, foi menos acentuada. Assim, enquanto na solução-matriz a solubilização de P sempre aumentou com a reserva de acidez da solução (na solução-matriz o AlCl₃ foi substituído por HCl, em equivalentes), nas soluções que continham alumínio a solubilização de P atingiu um mínimo com concentração em torno de 2,0 mg Al³⁺/20 ml. A pH 4,0, a solubilização de P variou muito pouco, em relação à solução-matriz, ao passo que com o alumínio verificou-se um decréscimo drástico a partir do nível zero, chegando a um mínimo com concentração em torno de 1,0 mg Al³⁺/20 ml e atingindo valores praticamente constantes na faixa de 2,0 e 8,0 mg Al³⁺/20 ml.

De modo geral, os resultados apresentados sugerem que a valores de pH 3,0 e 4,0 o efeito negativo do Al³⁺ em solução sobre a solubilização da apatita é mais intenso entre 1,0 e 2,0 mg Al³⁺/20 ml, complementando os dados obtidos por NOVAIS e RIBEIRO (7). A redução observada na solubilização da apatita em solução com Al, quando comparada com a verificada nas soluções-matrizes, poderia ser explicada pela ocorrência de adsorção de complexos de fosfatos de alumínio na superfície da apatita, com a consequente diminuição desses íons em solução (7). A ocorrência de um mínimo de solubilização na faixa de 1,0 a 2,0 mg Al³⁺/20 ml talvez esteja relacionada com a proporção Al da solução: P proveniente da apatita mais adequada ao bloqueio de solubilização pelo complexo adsorvido. A pH 3,0, o bloqueio seria mais efetivo a 2,0 mg Al³⁺/20 ml, e maiores níveis de Al³⁺ causariam sua destruição. A pH 4,0, o bloqueio verificar-se-ia com nível menor de alumínio (1,0 mg Al³⁺/20 ml), que praticamente não seria destruído pelos níveis mais elevados, uma vez que a pH 4,0 esse elemento já se encontra em solução em formas menos ativas, em razão de sua hidrólise.

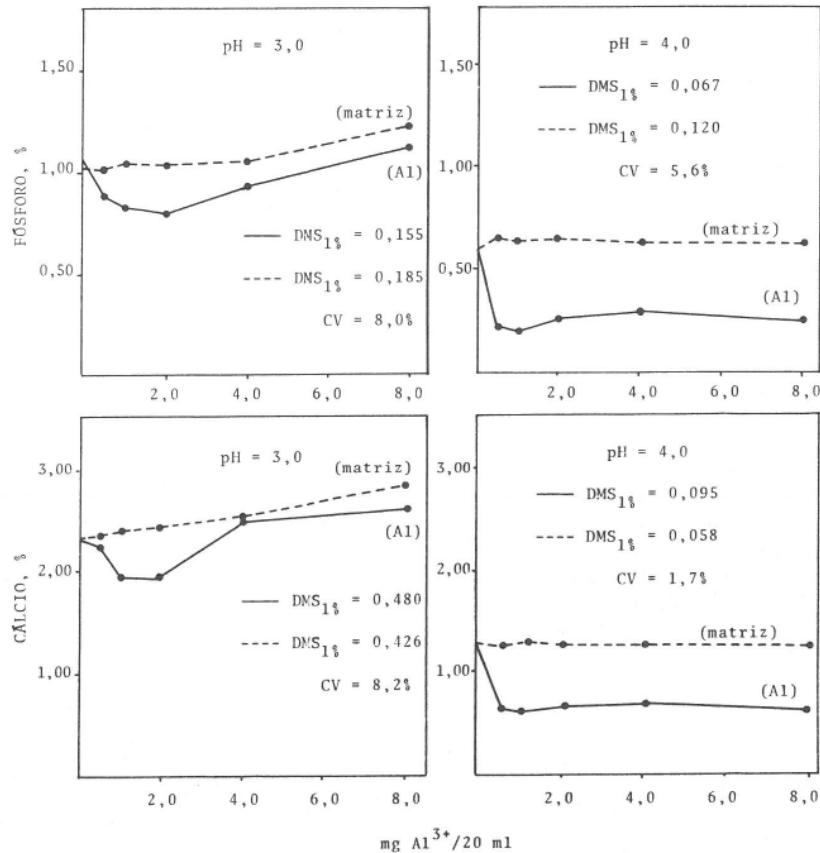


FIGURA 1 - Solubilização de apatita de Araxá em soluções tamponadas, a pH 3,0 e 4,0, com níveis crescentes de AlCl_3 e em soluções-matrizes, medida pela recuperação de fósforo e cálcio. Média de três repetições.

A precipitação de fosfato de alumínio não deve ter ocorrido, uma vez que RIBEIRO e NOVAIS (7), em testes com P solúvel, num nível comparável ao P em solução proveniente da apatita com até 36,0 mg Al³⁺/20 ml, não a observaram.

Nas soluções-matrizes, a pH 3,0, a solubilização foi sempre maior que a pH 4,0 (Figura 1). Há concordância generalizada (3, 6, 7), que confirma ser a solubilização de rochas fosfatadas aumentada com a acidez da solução extratora.

O efeito do alumínio sobre a solubilização do cálcio apresentou a mesma tendência observada para o fósforo (Figura 1 e 2). Entretanto, de acordo com o que verificaram NOVAIS e RIBEIRO (7), ocorreu uma solubilização preferencial de cálcio, sem que houvesse liberação estequiométrica do fosfato, sendo essa diferença mais notável a pH 3,0. Aparentemente, a explicação para esse comportamento seria a que sugeriram NOVAIS e RIBEIRO (7), isto é, troca de Ca²⁺ da apatita por Al³⁺, que é menos efetivo a pH mais elevado, em razão de sua hidrólise.

Nas condições do ensaio, os resultados obtidos permitiram concluir que a solubilização da apatita a pH 3,0 foi maior que a pH 4,0. O efeito do Al³⁺ em solução sobre a solubilização da apatita é negativo, e mais intenso na faixa de 1,0 e 2,0 mg Al³⁺/200 ml e a pH 4,0. Finalmente, em presença do Al³⁺ há uma solubilização preferencial do cálcio da apatita, em relação ao fósforo, principalmente no meio mais ácido.

4. RESUMO

Foi estudada a solubilização da apatita de Araxá em soluções tamponadas de acetato de sódio, a pH 3,0 e 4,0, que contenham quantidades crescentes de cloreto de alumínio (0,0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 8,0 mg de Al³⁺/20 ml de solução). A solubilização da rocha, medida em termos da recuperação de fósforo e cálcio, foi maior a pH 3,0, na presença ou não de alumínio. Nesse pH, quando se adicionaram pequenas quantidades de alumínio, a solubilização diminuiu, para aumentar em presença de quantidades mais elevadas desse cátion. Contudo, a solubilização foi sempre inferior à observada com a solução-matriz, sem alumínio. A pH 4,0, o efeito do alumínio sobre a solubilização da apatita mostrou-se igualmente negativo em todos os níveis testados.

5. SUMMARY

The solubility of a phosphate rock from Araxá, Minas Gerais, Brazil was studied in sodium acetate buffer solution at pH 3.0 and 4.0. Different aluminum levels (0.0., 0.5., 1.0., 2.0., 4.0. and 8.0 mg Al³⁺) were added in 20 ml solution and the rock solubilization was measured as calcium and phosphorus recovery. The rock solubilization was greater at pH 3.0 than at 4.0. At pH 3.0, the amount of calcium and phosphorus in the extract decreased at low aluminum levels and increased when more aluminum was added; however, solubilization was always inferior to that observed in the matrix solution (without aluminum). At pH 4.0, the aluminum effect on the rock solubilization was constant and negative, regardless of levels.

6. LITERATURA CITADA

1. BACHE, B.W. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. I. Solution and hydrolysis of variscite and strengite. *J. Soil Sci.*, 14:133-123. 1963.
2. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e plantas. *Rev. Ceres*, 21:73-85. 1974.

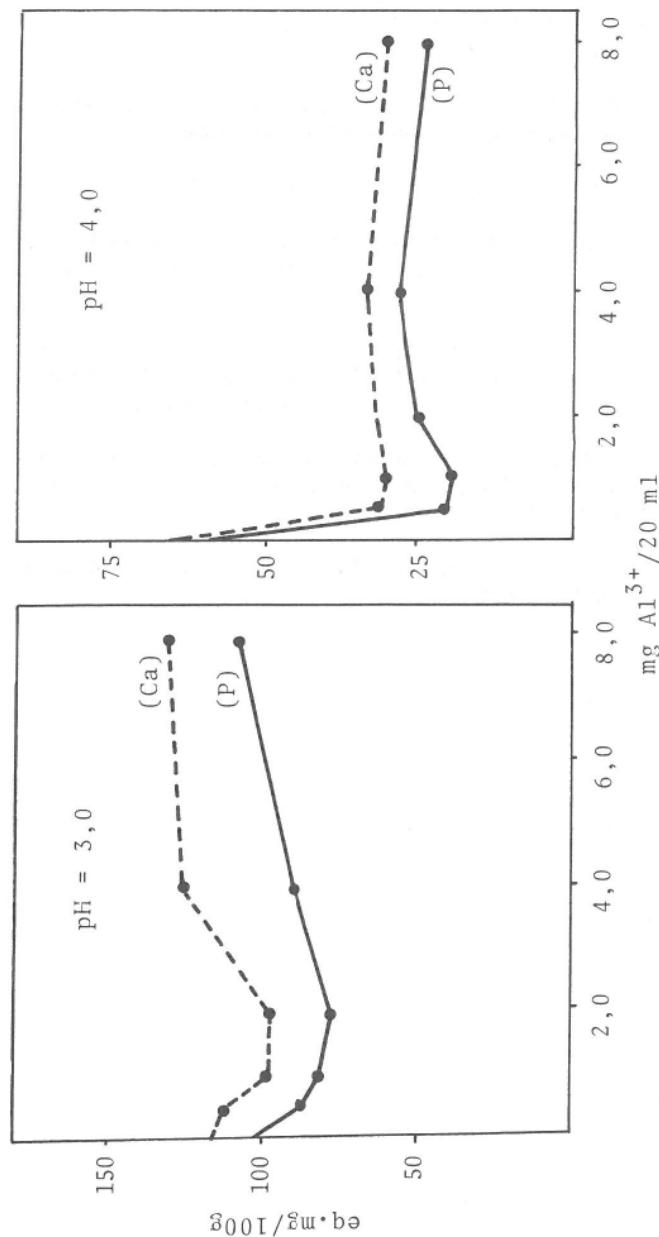


FIGURA 2 - Solubilização de apatita de Araxá em soluções tamponadas, a pH 3,0 e 4,0, com quantidades crescentes de AlCl_3 , medida pela recuperação de cálcio e fósforo. Média de três repetições.

3. CHU, C.R. MOSCHLER, W.E. & THOMAS, G.W. Rock phosphate transformation in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:476-478. 1962.
4. COLE, C.V. & JACKSON, M.L. Solubility equilibrium constant of dihydroxy aluminum dihydrogen phosphate relating to a mechanism of phosphate fixation in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 14:84-89. 1950.
5. HSU, P.H. Interaction between aluminum and phosphate in aqueous solution. *Advances in Chemistry Series, Am. Chem.*, 73:115-127. 1968.
6. LARSEN, S. Soil Phosphorus. *Adv. Agron.*, 19:151-210. 1967.
7. NOVAIS, R.F. & RIBEIRO, A.C. Efeito do pH e da concentração de alumínio em solução sobre a solubilização de apatita da Araxá. *R. bras. Ci. Solo*, 6:66-68. 1982.
8. NOVOZAMSKY, I. & BEEK, J. Common solubility equilibria in soil. In: *Soil Chemistry. A. Basic Elements.* G.H. Bolt & M.G.M. Bruffenwert, ed. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company. 1978. p. 96-125.
9. SALMON, J.E. & WALL, J.G.L. Aluminum phosphates, Part II. Ion-exchange and pH-titration studies of aluminum phosphate complexes in solution. *J. Chem. Soc.*, 1128-1134, 1958.
10. TAYLOR, A.W. & GURNEY, E.K. Solubility of amorphous aluminum phosphate. *Soil Sci.* 93:241-245. 1962.