

EFEITO DO FERRO EM SOLUÇÕES TAMPONADAS, A DIFERENTES VALORES DE pH, SOBRE A SOLUBILIZAÇÃO DA APATITA-DE-ARAXÁ ^{1/}

Orlando Carlos Martins ^{2/}

Ricardo Almeida Viegas ^{2/}

Roberto Ferreira de Novais ^{3/}

Antônio Carlos Ribeiro ^{3/}

1. INTRODUÇÃO

O elevado custo das fontes de fósforo solúvel e a alta demanda desse nutriente para o cultivo dos solos acarretaram o aumento do uso direto dos fosfatos naturais. As grandes reservas nacionais de fosfatos e a alta acidez, alta capacidade de adsorção de fosfatos e baixos níveis de cálcio e fósforo dos solos são condições que justificam o uso agrícola desse material como fonte de fósforo (4, 6, 13, 14, 16).

Outros fatores que influenciam a eficiência dos fosfatos naturais são pouco conhecidos. Se mais bem compreendidos, poderão fornecer subsídios para maior entendimento da grande variabilidade de resposta das plantas, mesmo quando esses fosfatos são aplicados em solos com condições aparentemente semelhantes. Em alguns casos, essa resposta assemelha-se à obtida com fosfatos solúveis; em outros, não se obtém resposta alguma (7).

BARNES e KAMPRATH (3), em experimento conduzido em solos orgânicos, no campo, observaram que a resposta à rocha fosfatada, em termos de produção de grãos e absorção de P, em milho, soja e trigo, foi equivalente à obtida com superfosfato.

Alguns componentes que controlam a atividade dos íons-fosfato na solução do solo (formas iônicas de Al, Fe e pH do solo) podem afetar o uso de fosfatos naturais, pois correlacionam-se com o fósforo ligado a Fe, Al e Ca no solo e com o crescimento das plantas (7, 11).

^{1/} Aceito para publicação em 24-9-1988.

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

^{3/} Departamento de Solos da U.F.V. 36570 Viçosa, MG. Bolsista do CNPq.

A solubilização de fosfatos naturais tem sido avaliada por meio de soluções com diferentes íons, como o Al^{3+} , tamponadas, a diferentes valores de pH (1, 8, 9, 12). Tenta-se, assim, separar o efeito do íon do exercido pelo pH na solubilização dos fosfatos.

NOVAIS e RIBEIRO (12) encontraram efeito negativo do Al^{3+} na solubilização da apatita-de-araxá quando o pH era mantido constante. Esse efeito foi confirmado por COUTO e NOVAIS (8) e JUNQUEIRA e RIBEIRO (9). Nesses trabalhos, as justificativas para os efeitos observados foram embasadas na provável adsorção de íons de alumínio à superfície da apatita, constituindo um bloqueio à solubilização do fosfato natural.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do ferro em soluções tamponadas, a diferentes valores de pH, sobre a solubilização da apatita-de-araxá.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 0,5 g de apatita-de-araxá, com 30,80% de CaO, 21,95% de P_2O_5 e 7,88% de Fe (método nítrico-perclórico), 100% das partículas passando em peneira de 200 mesh, foram colocadas em tubos de centrifuga e agitadas, por um período de cinco horas, com 25 ml de uma solução tamponada com acetato de sódio (NaOAc), a diferentes valores de pH (2,5, 3,0 e 3,5), a qual continha níveis crescentes de Fe (0,0, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0, 160,0 e 320,0 $\mu\text{g/ml}$), na forma de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com três repetições. Para preparar 200 ml de cada solução-tampão de NaOAc , foram utilizados volumes crescentes de uma solução-estoque (1000 ppm de Fe^{3+}), aos quais se adicionaram 40 ml de ácido acético 6M e quantidade suficiente de NaOAc 3M, para a estabilização do pH nos valores desejados. Em seguida, completou-se o volume para 200 ml, com água destilada.

Após a agitação das amostras, com as diferentes soluções, as suspensões foram centrifugadas, por 15 minutos, e analisadas, quanto aos teores de Fe, P e Ca no sobrenadante. O centrifugado foi lavado com 20 ml de água destilada, efetuando-se em seguida nova centrifugação. Descartado o sobrenadante, adicionaram-se ao centrifugado 25 ml de uma solução extratora de KCl 0,01 M, tamponada com NaOAc , a pH 3,0, novamente agitada, por um período de cinco horas, e centrifugada, analisando-se o Fe, o P e o Ca no sobrenadante.

Para verificar a ocorrência de precipitação do P liberado, com a adição do Fe durante a agitação das soluções-tratamento com a apatita, substituiu-se 0,5 g de apatita-de-araxá por uma solução de 150,0 μg P/ml, na forma de KH_2PO_4 , a qual foi submetida aos mesmos tratamentos e procedimentos aplicados à amostra de apatita.

O P foi determinado colorimetricamente, pelo Método da Vitamina C, segundo BRAGA e DEFELIPO (5), e o Fe e o Ca por espectrofotometria de absorção atômica.

Os valores iniciais de pH das soluções tamponadas apresentaram desvios, após sua agitação com a apatita: (< 0,26 para pH 2,5; < 0,12 para pH 3; < 0,08 para pH 3,5; e < 0,17 para KCl). O delineamento utilizado foi o de blocos inteiramente casualizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A agitação das soluções-tratamento com a apatita mostraram efeito negativo do aumento do pH e das doses crescentes de Fe em solução sobre a solubilização da apatita-de-araxá, quantificada a partir dos teores de Ca em solução (Figura 1).

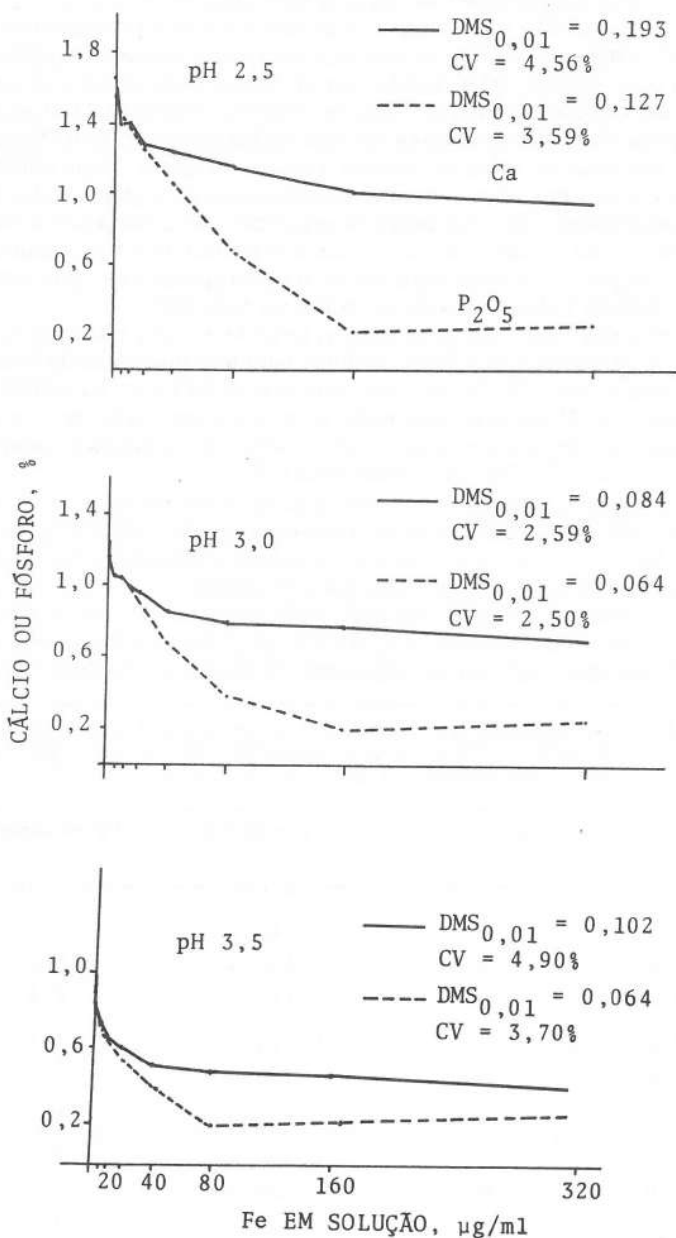


FIGURA 1 - Solubilização da apatita-de-araxá em soluções tamponadas com níveis crescentes de ferro, a pH 2,5, 3,0 e 3,5, medida pelos teores de fósforo e cálcio em solução.

Houve precipitação do fósforo solubilizado com o aumento da concentração de Fe em solução, para os três valores de pH estudados (Quadro 1).

RAMULU e PRATT (11), estudando a persistência ou a dissolução de fosfato dicálcico diidratado, incubado com amostras de diferentes solos, encontraram que o tempo de solubilização desse fosfato no solo variou inversamente ao conteúdo de Fe livre das amostras. Semelhantemente, SMYTH e SANCHEZ (15), estudando a reatividade dos fosfatos naturais de Carolina do Norte e de Patos de Minas, incubados com amostras de solos de cerrado, verificaram que a maior solubilização dos fosfatos ocorreu nos solos com mais alto conteúdo de argila e óxidos de ferro livre e, conseqüentemente, com mais alta capacidade de adsorção de fosfato. Entretanto, CHU *et alii* (7) sugeriram que a maior eficiência do fosfato natural, como fonte de fósforo para as plantas, seria obtida quando aplicado em solos com baixo pH e relativamente baixo conteúdo de óxidos de ferro livre.

A presença dos óxidos de ferro no solo, levando a maior adsorção de fosfato (2), o que corresponde a maior força de dreno para a solubilização do fosfato (10), poderá ser causa, também, de uma mais rápida transformação do P-lábil, inicialmente formado, em P não-lábil. Esse efeito antagonístico dos óxidos de ferro e alumínio, de modo geral, levaria a resultados aparentemente divergentes, como os obtidos por CHU *et alii* (7) e SMYTH e SANCHEZ (15).

O efeito negativo provocado pelo aumento das concentrações de Fe em solução, nos diferentes valores de pH, sobre a solubilização da apatita-de-araxá, observado neste trabalho, está, possivelmente, associado à adsorção do Fe à superfície das partículas da apatita, dificultando sua solubilização.

Embora o ferro e seus óxidos, no solo, aumentem a solubilidade de fosfatos naturais, ante a necessidade de maior força de dreno para que o fósforo seja solubilizado, condições que propiciem maior presença de seus íons na solução do solo, co-

QUADRO 1 - Recuperação de fósforo e ferro, após agitação de 150 μg P/ml, com níveis crescentes de ferro, em soluções tamponadas, a pH 2,5, 3,0 e 3,5

pH	Doses de Fe	P recuperado	Fe recuperado
		$\mu\text{g/ml}$	
2,5	0,0	146,3	0,3
3,0		146,3	0,2
3,5		147,6	0,1
2,5	20,0	133,2	1,1
3,0		136,0	0,7
3,5		132,4	0,6
2,5	80,0	104,3	1,2
3,0		104,3	0,9
3,5		118,2	1,1
2,5	320,0	11,5	32,5
3,0		11,5	30,4
3,5		17,7	34,2

mo baixos valores de pH e de Eh (potencial redox), provavelmente diminuirão o efeito de dreno, pelo bloqueio das partículas da apatita, causado pela adsorção desses íons, a suas superfícies.

O Fe recuperado, medido na solução tamponada de NaOAc, após a agitação com a apatita-de-araxá (Figura 2), mostrou maiores teores, a pH 3,5, em todos os níveis de Fe em solução testados. Seguiram-se os teores obtidos a pH 3,0 e 2,5, o que indica maior adsorção ou precipitação desse elemento com a diminuição do pH.

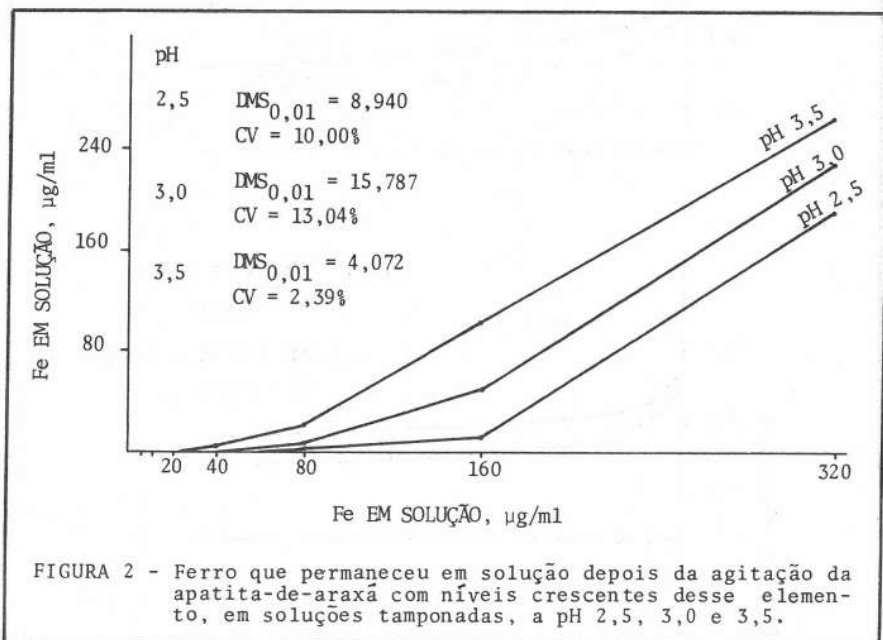


FIGURA 2 - Ferro que permaneceu em solução depois da agitação da apatita-de-araxá com níveis crescentes desse elemento, em soluções tamponadas, a pH 2,5, 3,0 e 3,5.

Observou-se queda acentuada do P e do Ca extraídos pelo KCl 0,01 M, aos diferentes valores de pH, com o aumento da concentração de Fe na solução anteriormente agitada com a apatita (Figura 3). Isso evidencia que a adsorção do Fe às partículas de apatita favoreceu a formação de um bloqueio, influenciando negativamente a extração de P e Ca.

O bloqueio formado pela adsorção de Fe à superfície da apatita aumentou com a diminuição do pH da solução (Figuras 2 e 4). Esse bloqueio foi verificado pela diminuição do P e do Ca extraídos pelo KCl 0,01 N (Figura 3).

A precipitação do fósforo solubilizado, deixando menos P em solução, é fator favorável à solubilização de maior quantidade de apatita (força de dreno), como sugerem KHASAWNEH e DOLL (10), porém esse efeito não foi observado, provavelmente suplantado pelo efeito negativo da adsorção de Fe às partículas da apatita, impedindo sua solubilização.

O ajuste da isoterma de Langmuir, para chegar à adsorção máxima de Fe à superfície da apatita, não pôde ser efetuado, visto que a ocorrência de precipitação impediu a quantificação separada do Fe adsorvido.

Os resultados obtidos neste trabalho, evidenciando a adsorção de Fe a partículas de apatita-de-araxá e, aparentemente, a redução da sua solubilidade, são semelhantes aos obtidos para Al, com método semelhante ao utilizado neste trabalho (8, 9, 12).

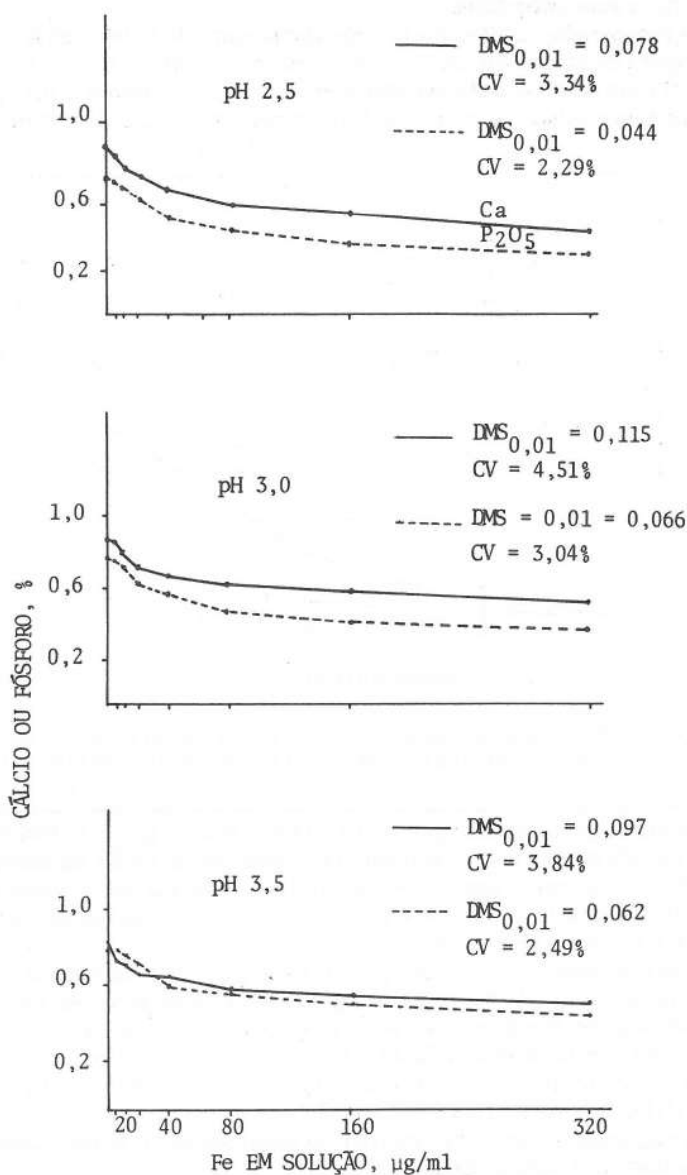


FIGURA 3 - Extração de fósforo e cálcio da apatita-de-araxá, com o extrator KCl 0,01 N, a pH 3,0, depois de agitada com teores crescentes de ferro, em soluções tamponadas, a pH 2,5, 3,0 e 3,5.

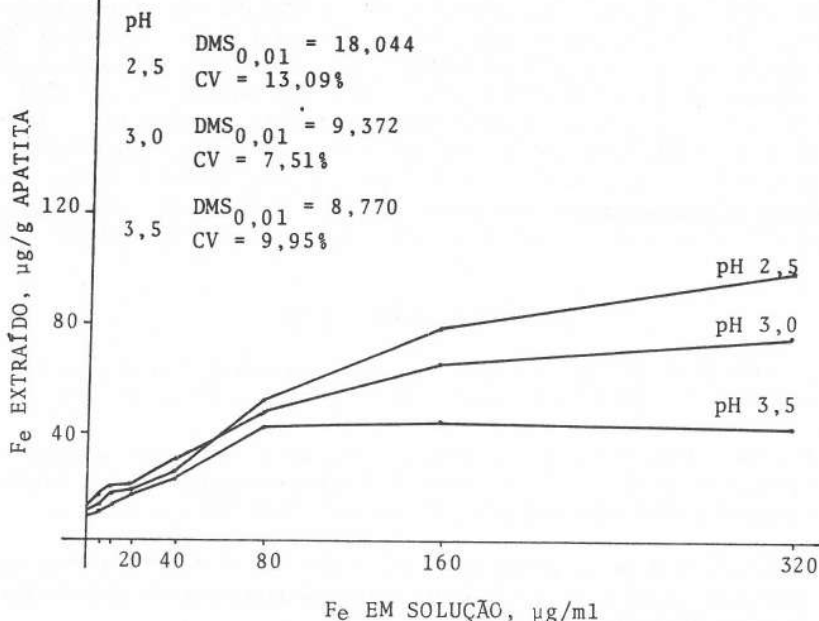


FIGURA 4 - Extração de ferro (extrator KCl 0,01 N - pH 3,0) previamente adsorvido à apatita-de-araxá, agitada com teores crescentes de ferro, em soluções tamponadas, a pH 2,5, 3,0 e 3,5.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Amostras de 0,5 g de apatita-de-araxá foram agitadas, por cinco horas, com 25 ml de soluções tamponadas de acetato de sódio (NaOAc), a três valores de pH (2,5, 3,0 e 3,5), com oito níveis de Fe (0,0, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0, 160,0 e 320,0 µg/ml), com três repetições, centrifugando-se em seguida e determinando-se Fe, P e Ca no sobrenadante. O centrifugado foi lavado com água destilada e novamente agitado por cinco horas, agora com uma solução extratora de KCl 0,01 M, tamponada com NaOAc, a pH 3,0, centrifugando-se em seguida e determinando-se o Fe, P e o Ca no sobrenadante. A solubilização da apatita, quantificada pelo Ca em solução, decresceu com o aumento do pH e dos níveis de Fe nas soluções tamponadas. Esse efeito do Fe está, provavelmente, associado à formação de um envoltório de Fe, adsorvido à superfície das partículas de apatita. O bloqueio formado pela adsorção de Fe ocasionou menor eficiência de extração de P e Ca da apatita pelo KCl 0,01 M.

5. SUMMARY

(EFFECT OF IRON IN BUFFERED SOLUTIONS AT DIFFERENT pH VALUES ON THE SOLUBILIZATION OF «ARAXÁ» PHOSPHATE ROCK)

«Araxá» apatite, in samples of 0.5 g, was shaken for five hours with 25 ml of

NaOAc buffered solutions at three pH values (2.5, 3.0 and 3.5) and presenting eight levels of iron (0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 80.0, 160.0 and 320.0 $\mu\text{g/ml}$) in three replications and then centrifuged, determining Fe, P and Ca in the supernatant. The centrifuged material was washed with distilled water and shaken again with a 0.01 M KCl extractant solution buffered at pH 3.0 with NaOAc and the extracted Fe, P and Ca were determined. The solubilization of the apatite measured by the Ca released in solution decreased with the increase in the pH values and in Fe levels in solution. This effect of iron is apparently associated with a coat of Fe adsorbed on the surface of the apatite particles. This blockade formed by Fe adsorption caused a decrease in the extraction of P and Ca from the apatite by the 0.01 M KCl.

6. LITERATURA CITADA

1. BACHE, B.W. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. I Solution and hydrolysis of variscite and strengite. *Soil Sci.*, 14:123-133, 1963.
2. BAHIA FILHO, A.F.C. Índice de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1982. 178 p. (Tese de D.S.).
3. BARNES, J.S. & KAMPRATH, E.J. Availability of North Carolina rock phosphate applied to soils. Raleigh, North Carolina Agricultural Experiment Stations, 1975. 23 p. (Tech. Bull. 229).
4. BLANCO, H.C.; VENTURINI, W.R. & GARGANTINI, H. Fosfatos em diferentes condições de acidez do solo. *Bragantia*, 24:261-279, 1965.
5. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Rev. Ceres*, 21:73-85, 1974.
6. CHIEN, S.H. Dissolution of phosphate rocks in a flood acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:1106-1109, 1977.
7. CHU, C.R.; MOSCHLER, W.E. & THOMAS, G.W. Rock phosphate transformation in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:476-478. 1982.
8. COUTO, C. & NOVAIS, R.F. Efeito do alumínio em soluções tamponadas a diferentes valores de pH sobre a solubilização da apatita de Araxá. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 10:7-10, 1986.
9. JUNQUEIRA, R.M.R. & RIBEIRO, A.C. Efeito da adição de cloreto de alumínio a soluções tamponadas de acetato de sódio sobre a solubilização da apatita de Araxá. *Rev. Ceres*, 30:39-44, 1983.
10. KHASAWNEH, F.E. & DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agron.*, 30:159-206, 1978.
11. LINDSAY, W.L. & STEPHENSON, H.F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soil. II. Dissolution and precipitation reactions involving iron, aluminum, manganese and calcium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23:18-22, 1959.

12. NOVAIS, R.F. & RIBEIRO, A.C. Efeito do pH e da concentração do alumínio na solução sobre a solubilização de apatita-de-Araxá. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 6: 66-68, 1982.
13. RAMULU, V.S.S. & PRATT, P.E. Dissolution of calcium phosphate in relation to iron oxide content of acid soils. *Soil Sci.*, 109:35-39, 1970.
14. ROSCOE, J.R.; OVADER, M.A. & TRUOG, R. Rock phosphate availability as influenced by soil pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19:484-487, 1955.
15. SMYTH, T.J. & SANCHEZ, P.A. Phosphate rock dissolution and availability in cerrado soils as affected by phosphorus sorption capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:339-344, 1982.
16. WUTKE, A.C.P.; SCHIMIDT, N.C.; AMARAL, A.Z. VERDADE, F.C. & IGUE, K. Disponibilidade dos fosfatos naturais em função do pH do solo. *Bragantia*, 21:271-284, 1962.