

# A solubilidade de alguns tipos de fosfatos em ácido cítrico a 2 ojo

**RENATO A. CATANI**

da Secção de Agrogeologia do Instituto Agrônômico

A considerável importância que apresentam os fertilizantes fosfatados para a nossa produção agrícola, sugeriu-nos um estudo sôbre a solubilidade de alguns tipos de fosfatos.

Entre os fertilizantes em geral, os conceitos de disponibilidade e de assimilabilidade são definidos ora sob um conceito químico, ora sob um critério agrônômico, determinando certa confusão na interpretação dos dados.

Assim é, por exemplo, o que ocorre com os fertilizantes fosfatados. Sob o ponto de vista químico, os adubos fosfatados são definidos pelos seguintes teores :

- a — teor solúvel em água.
- b — teor solúvel em citrato de amônio.
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2%.
- d — teor total.

O teor solúvel em água traduz entre os fosfatos de cálcio, a forma mono-cálcica e entre certos tipos de cinzas, os fosfatos alcalinos. ( $K_3PO_4$ ) e ( $Na_3PO_4$ ).

O teor solúvel em citrato de amônio indica-nos a forma di-cálcica entre os fosfatos de cálcio acidificados (fosfatos que receberam um tratamento ácido durante a fabricação), como o superfosfato, fosfato di-cálcico, etc.

Este tipo de solubilização, em citrato de amônio, deve, portanto, ser preconizado sômente para fosfatos de cálcio acidificados e não como tem sido feito, para qualquer fosfato, em virtude das falsas interpretações a que conduz.

O teor solúvel em ácido cítrico a 2% reflete a maior ou

menor rigidez da rede cristalina do fosfato, assim como pode indicar a estrutura das partículas que compõe o material. Este processo de análise presta um grande auxílio na investigação do tipo de fosfato em estudo.

Finalmente, o teor total indica apenas a quantidade de  $P_2O_5$  existente num fosfato, sob um ponto de vista exclusivamente estático.

O presente trabalho trata de solubilidade em ácido cítrico a 2% de diversos tipos de fosfatos, tomando-se como referência o fosfato tri-cálcico Kahlbaum.

Todos os materiais foram pulverizados até atingir a finura dada pela peneira número 70 da A S T M, com a abertura de 0,210 mm.

Quando o material apresentar outro grau de pulverização, diferente do mencionado, será assinalado, assim como qualquer outra característica.

Em cada material foram executadas as seguintes determinações :

- a — teor total
- b — teor solúvel em ácido cítrico a 2%.
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente do ácido.

**a — Teor total**

O teor total foi determinado conforme as indicações que seguem:

Pesar 1 g do material, atacar com  $HCl$  ou  $H_2SO_4$  conforme o caso, eliminar a matéria orgânica, quando presente, com  $HNO_3$  concentrado, passar para balão de 250 ml e completar o volume. Pipetar 25 ml, neutralizar com  $NH_4OH$  contra fenolftaleína, adicionar 10 ml de  $HNO_3$ , neutralizar contra fenolftaleína e adicionar mais 12 ml de  $HNO_3$ . Aquecer a  $60-70^\circ C$  e adicionar gota à gota, 20 ml de uma solução de molibdato de amônio a 10%, agitando a solução. Filtrar, por decantação, lavar o precipitado com água a  $60-70^\circ C$ , até que a água de lavagem não apresente acidês. Dissolver o precipitado formado, com

uma solução de NaOH 0,3238 N, em excesso e titular o excesso de soda com solução de HCl 0,3238 N.

Calcular conforme :

Volume de NaOH 0,3238 N — volume de HCl 0,3238 N = % P2O5.

**b — Teor solúvel em ácido cítrico a 2%**

O teor solúvel em ácido cítrico foi extraído de acôrdo com o método oficial americano (1) que consiste em :

Pesar 5 g do material passar para frasco cilíndrico (Stohman) de 500 ml, conforme as especificações do método, adicionar a solução de ácido cítrico a 2% até completar o volume. Agitar em agitador durante 30 minutos a 30-40 rpm e filtrar. Do filtrado, pipetar 10 ml ou mais, neutralizar com NH<sub>4</sub>OH e seguir a marcha, conforme foi indicada para o P2O5 total.

**c — Teor solúvel em volume crescente de ácido cítrico a 2%**

Esta modalidade foi executada com o fito de determinar a curva de solubilidade de cada um dos materiais estudados.

Afim de obter dados comparativos a marcha adotada foi :

Pesar três vezes 0,5 g do material e passar para 3 Erlenmeyer de 250 ml; adicionar 50, 100 e 200 ml de ácido cítrico a 2% nos 3 Erlenmeyer respectivamente. Agitar, deixar em repouso 18 horas, filtrar e em uma parte aliqota dos filtrados dosar o P2O5 conforme foi descrito.

## MATERIAIS TRABALHADOS

- 1 — Apatita concentrada de Jacupiranga originária das minas de Jacupiranga, sul do Estado de São Paulo.
- 2 — Apatita do Morro do Serrote, originária do Sul do Estado de São Paulo.
- 3 — Bauxita fosforosa (1) tratada, oriunda da ilha Trauíra.

(1) Material enviado pelo Dr. Mário da Silva Pinto, do Departamento Nacional da Produção Mineral à Secção de Agroeologia do Instituto Agronômico.

- 4 — Fosfato de Marrocos, originário de Marrocos, norte da África.
- 5 — Fosfato da Argelia, originário do norte da África.
- 6 — Farinha de ossos degelatinada.
- 7 — Farinha de ossos autoclavada.
- 8 — Carvão de ossos.
- 9 — Serranofosfato.
- 10 — Fosfato tri-cálcico Kahlcaum.

Dados obtidos e características dos materiais :

### 1 — Apatita concentrada de Jacupiranga

- a — grau de finura : peneira 70 A S T M
- b — teor total — 38,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 4,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente.  
0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 4,40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 6,20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 7,10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 2 — Apatita de Morro do Serrote (1)

- a — grau de finura — peneira 200 ASTM
- b — Teor total — 33,75% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 7,05% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :  
0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 7,85% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 11,40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 14,70% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

---

(1) Este material foi enviado à Seção de Agrogeologia pela firma Romeu Facchina, com a finura mencionada.

**3 — Bauxita fosforosa**

- a — gráu de finura —  
60,7% do material, menor que n.º 150 ASTM  
23,6% do material, entre n.º 100 e 150 ASTM
- b — teor total — 34,40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 8,96% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :  
0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 19,95% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 22,15% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 22,65% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**4 — Fosfato de Marrocos**

- a — gráu de finura — peneira 70 ASTM
- b — teor total — 33,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 10,65% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :  
0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 8,33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 11,85% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 14,20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**5 — Fosfato da Argélia**

- a — grau de finura — peneira 270 ASTM
- b — teor total — 30,65% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 10,60% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :  
0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 10,20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 15,40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 17,40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**6 — Farinha de ossos degelatinada**

- a — gráu de finura — peneira 70 ASTM
- b — teor total — 30,50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 28,20% P2O5
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :
  - 0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 27,50% P2O5
  - 0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 30,40% P2O5
  - 0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 30,45% P2O5

#### 7 — Farinha de ossos autoclavada

- a — grau de finura — peneira 70 ASTM
- b — teor total — 26,00% P2O5
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 23,70% P2O5
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :
  - 0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 23,50% P2O5
  - 0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 25,50% P2O5
  - 0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 25,80% P2O5

#### 8 — Carvão de ossos

- a — grau de finura — peneira 70 ASTM
- b — teor total — 35,50% P2O5
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 30,90% P2O5
- d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :
  - 0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 24,80% P2O5
  - 0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 30,70% P2O5
  - 0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 33,90% P2O5

#### 9 — Serranofosfato

- a — grau de finura — peneira 70 ASTM
- b — teor total — 32,75% P2O5
- c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
..... 17,00% P2O5

d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :

0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 17,60% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 18,20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 18,90% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 10 — Fosfato tri-cálcico Kahlbaum

a — grau de finura — não determinado

b — teor total — 45,50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

c — teor solúvel em ácido cítrico a 2% conforme AOAC  
.....35,00% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

d — teor solúvel em ácido cítrico a 2% em volume crescente de ácido :

0,5 g — 50 ml ácido cítrico 2% — 36,70% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

0,5 g — 100 ml ácido cítrico 2% — 43,60% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

0,5 g — 200 ml ácido cítrico 2% — 45,00% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Chama a nossa atenção, em primeiro lugar, o comportamento da Bauxita fosforosa, que pelo método AOAC forneceu 8,96% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em ácido cítrico a 2%, enquanto que deixando 18 horas em repouso, conforme a indicação assinalada por **d**, a solubilidade dobrou. Este fato, não ocorrido com os outros materiais, mostra ser a Bauxita fosforosa tratada um tipo de fosfato, que merece estudos mais pormenorizados e também de caráter experimental.

O exame dos demais dados obtidos em geral, permite-nos distinguir alguns tipos de fosfatos de acordo com o seu comportamento frente ao ácido cítrico a 2%.

Assim o comportamento da apatita, fosfato de Argélia e de Marrocos, foi diferente do fosfato tri-cálcico comum, evidenciando que tais fosfatos apresentam uma rede cristalina muito mais rígida, enquanto que os fosfatos à base de ossos (farinha de ossos degelatinada, farinha autoclavada e carvão de ossos) se desagregam mais facilmente e de um modo similar ao fosfato tri-cálcico.

Este fato torna-se mais evidente se calcularmos a porcentagem de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilizada, em função do teor total



$$\frac{\% \text{ P2O5 solúvel á. cit. } 2\% \times 100}{\% \text{ P2O5 total}}$$

segundo o volume crescente de ácido cítrico a 2%.

Os dados assim calculados são os que seguem :

### 1 — Apatita de Jacupiranga

	% do teor total de P2O5 solubilizada
0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	11,6
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	16,1
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	18,5

### 2 — Apatita de Morro do Serrote

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	23,2
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	33,7
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	43,5

### 3 — Bauxita fosforosa

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	57,9
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	64,3
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	65,8

### 4 — Fosfato de Marrocos

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	24,9
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	35,3
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	42,3

### 5 — Fosfato de Argélia

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	33,3
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	50,2
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	56,7



**6 — Farinha de ossos degelatinada**

	% do teor total de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solubilizada
0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	91,1
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	99,6
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	99,8

**7 — Farinha de ossos autoclavada**

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	90,3
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	98,0
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	99,2

**8 — Carvão de ossos**

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	69,8
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	86,4
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	95,4

**9 — Serranafosfato**

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	53,7
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	55,5
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	57,7

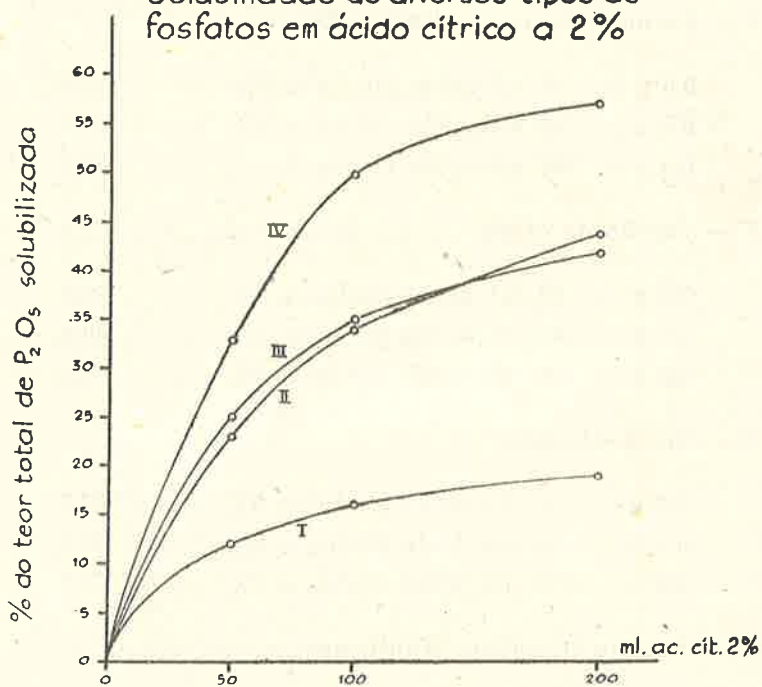
**10 — Fosfato tri-cálcico Kahlbaum**

0,5 g — 50 ml ácido cítrico a 2%	80,6
0,5 g — 100 ml ácido cítrico a 2%	95,8
0,5 g — 200 ml ácido cítrico a 2%	98,9

Como vemos o diferente comportamento dos diversos tipos de fosfatos torna-se mais evidente pela maneira que foram apresentados os dados, isto é, em percentagem do teor total de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, solubilizada pelo ácido cítrico a 2%.

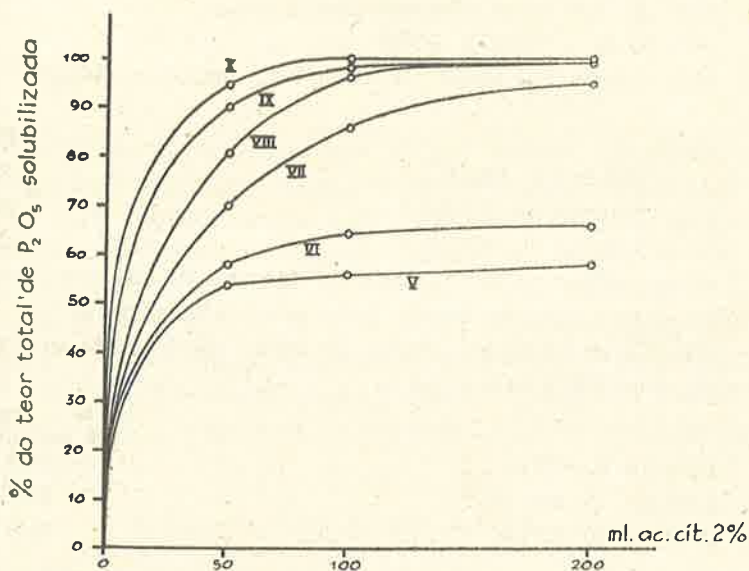
Com estes dados construímos as curvas que seguem.

Solubilidade de diversos tipos de  
fosfatos em ácido cítrico a 2%



- I - Apatita de Jacupiranga
- II - Apatita de Monte do Serrote
- III - Fosfato de Marrocos
- IV - Fosfato da Argelia

Solubilidade de diversos tipos  
de fosfatos em ácido cítrico a 2%



- V - Serrana fosfato
- VI - Bauxita fosforosa
- VII - Carvão de ossos
- VIII - Fosfato tri-cálcico
- IX - Farinha de ossos autoclavada
- X - Farinha de ossos degelatinada

Estas curvas devem ser apreciadas com a devida precaução em virtude de alguns materiais apresentarem diferentes graus de finura, mas de um modo geral as indicações são de interesse.

A elevada percentagem de solubilização dos fosfatos à base de ossos — especialmente a farinha degelatinada por ser a mais comum — levou-nos a estudar a sua solubilização com diferentes graus de finura, isto é, com a finura dada pelas peneiras n.ºs 8, 16 e 70.

Farinha de ossos degelatinada

teor total — 30,50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

teor solúvel em ácido cítrico a 2%, conforme AOAC

	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
a — peneira 8 ASTM .....	22,75
b — peneira 16 ASTM .....	25,55
c — peneira 70 ASTM .....	28,00

Como vemos, a solubilidade da farinha de ossos é elevada mesmo com o grau de finura dado pela peneira n.º 8.

Calculando a percentagem de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilizada em função do teor total vamos ter :

	% do teor total de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solubilizada
peneira 8 ASTM .....	74,5
peneira 16 ASTM .....	83,7
peneira 70 ASTM .....	91,8

De tudo que vimos uma importante conclusão podemos tirar : as diferentes formas de fosfatos insolúveis em água e denominados em geral de tri-cálcicos, não podem ser reduzidos a um único tipo, mas há grandes variações na rigidez da rede cristalina, na própria constituição química e na estrutura do material, o que lhes confere características químico--físicas e portanto valor agronômico variáveis.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Official and Tentative Methods of Analysis of the Ass. Off Ag. Chem., 1945, pg. 25.