

Solubilidade de alguns fosfatos naturais*

RENATO A. CATANI

Engenheiro-agrônomo, Secção de Agrogeologia
Instituto Agronômico de Campinas

ALCYR C. NASCIMENTO

Engenheiro químico, Secção de Agrogeologia
Instituto Agronômico de Campinas

1 — INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

Conforme já foi mencionado em trabalho anterior (5), os fosfatos denominados, de um modo geral, tricálcicos, não devem ser classificados ou encarados como pertencentes a uma única categoria, sob o ponto de vista químico e agrônômico.

Assim, a solubilidade dos fosfatos e sua disponibilidade às culturas dependem de muitos fatores, tais como, composição química, (teor em P_2O_5 , CaO , F , Fe_2O_3 , Al_2O_3 etc.), propriedades físico-químicas, mineralógicas, etc.

A determinação do grau de disponibilidade dos fosfatos naturais às plantas cultivadas é de importância para nossa agricultura. Mesmo em países como os Estados Unidos da América do Norte, onde são de baixo custo os processos de transformação industrial dos fosfatos (tratamentos com ácidos, tratamentos térmicos, etc.) o estudo dos métodos para a determinação da assimilabilidade dos fosfatos naturais tem-se desenvolvido muito. Como consequência, o uso direto dos fosfatos naturais na agricultura daquele país, tem aumentado significativamente.

(*) Trabalho apresentado à III Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada de 17 a 29 de julho de 1951, em Recife, Pernambuco.

Atualmente nos adubos fosfatados, são considerados os seguintes teores em P_2O_5 : a) solúvel em água; b) solúvel em solução de citrato de amônio; c) solúvel em ácido cítrico a 2% e d) total.

Coavém, aqui, citar as considerações já feitas (5), sobre o que significam, sob o ponto de vista químico, os diversos teores acima referidos.

O teor solúvel em água representa a forma monocalcica nos fosfatos de cálcio.

O teor solúvel em citrato de amônio indicaria a forma dicálcica entre os fosfatos que receberam um tratamento ácido durante a fabricação. Este teor, costuma ser determinado nos fosfatos de cálcio acidificados, tais como o superfosfato, fosfato dicálcico, etc.

O teor em ácido cítrico a 2% pode dar uma idéia da maior ou menor rigidez da rede cristalina do fosfato, assim como pode indicar a estrutura das partículas que compõem o material. Este processo de análise presta grande auxílio na investigação do tipo do fosfato.

O teor total abrange as diferentes formas de P_2O_5 existentes num fosfato, sem fornecer a quantidade de cada uma delas. Portanto, este teor indica a riqueza potencial do fosfato.

Nos mesmos moldes do trabalho já referido (5), é apresentado agora, um estudo mais completo sobre a solubilidade de alguns tipos de fosfato naturais. Neste estudo, tomou-se a farinha de ossos degelatinada como termo de comparação porque foi verificado (5) que o comportamento deste fosfato em ácido cítrico a 2% foi semelhante ao do fosfato tricálcico, $Ca_3(PO_4)_2$, puro (Kahlbaum).

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1 — *Materiais Utilizados*

Foram estudados os seguintes materiais fosfáticos:

I — Apatita de Jacupiranga (concentrada), originária das minas de Jacupiranga, sul do estado de São Paulo.

II — Apatita de Araxá, Minas Gerais.

- III — Apatita de Ipirá (ex-Camisão), Bahia.
- IV — Fosfato do Morro do Serrote, Juquiá, litoral de São Paulo.
- V — Fosfato da Flórida (Pebble phosphate rock), Estados Unidos da América do Norte.
- VI — Fosfato originário de Gafsa, norte da África.
- VII — Hiperfosfato, proveniente do norte da África.
- VIII — Farinha de ossos degelatinada.
- IX — Bauxita fosforosa (natural), proveniente da ilha de Trauíra, Maranhão.

Todos os materiais apresentavam um grau de finura dado pela peneira 100 da U. S. B. S., com exceção do fosfato de Gafsa e Hiperfosfato Reno que já apresentavam finura dada pela peneira 270 U. S. B. S., e do fosfato da Flórida com um grau de finura tal, que 85% passavam em peneira 200 da U. S. B. S.

As apatitas estudadas são tôdas provenientes do território brasileiro, estando as de Jacupiranga e Araxá em exploração ou início de exploração.

O fosfato do Morro do Serrote procedente do Estado de S. Paulo, é um material que pela sua solubilidade poderá ter valor como fosfato a ser aplicado "in natura" uma vez que a sua quantidade permita uma exploração em larga escala.

O fosfato da Flórida (Pebble phosphate rock) foi incluído para servir de comparação aos demais, porque o seu uso como fertilizante fosfatado é relativamente grande em certas regiões dos Estados Unidos da América do Norte.

Os fosfatos originários do norte da África são materiais conhecidos em todos os países pelo número de anos que vem sendo explorados e usados como adubo fosfatado e como matéria prima para superfosfato.

A farinha de ossos degelatinada foi usada no presente estudo, como foi dito, para servir de referência, em virtude de seu elevado grau de solubilidade e alto valor como fertilizante fosfatado.

A bauxita fosforosa apesar de não ser um fosfato de cálcio, foi incluída entre êstes, em virtude da extensão de seus depósitos.

2.2 — Métodos de análise.

Como os métodos de análise dos fosfatos são muitos e a maioria apresenta caráter convencional, é conveniente fazer um resumo dos mesmos. Alguns dos métodos analíticos usuais de fosfatos foram empregados para o presente estudo tais como, os métodos para determinação dos teores total em P_2O_5 , solúvel em citrato de amônio, solúvel em ácido cítrico a 2% etc.

Outros apesar de não terem sido usados serão também descritos neste trabalho, porque como foi dito, são métodos convencionais que necessitam ser divulgados.

2.2.1 — Ácido Fosfórico (*) Total

Preparação da solução — Pesar 1 g do material, colocar em um copo de 250 ml coberto com um vidro de relógio e aquecer com 50 ml de HCl (1 + 1) (Eliminar a matéria orgânica, quando presente, com HNO_3). Passar para balão de 250 ml, esfriar e completar o volume.

Determinação — Pipetar 25 ml, (0,1 g da amostra), neutralizar com NH_4OH , usando fenolftaleína como indicador. Adicionar 10 ml de HNO_3 , neutralizar com NH_4OH (1 + 1) até viragem do indicador e adicionar mais 12 ml de HNO_3 . Aquecer a 60-70°C. e adicionar gôta a gôta, 20 ml de uma solução de molibdato de amônio a 10%, agitando a solução. Filtrar, com decantação, lavar o precipitado com água a 60-70°C., até que a água de lavagem não apresente acidez. Transportar o precipitado e papel de filtro para o copo em que foi feita a precipitação, adicionar um pouco de água e dissolver o precipitado formado, em uma quantidade exatamente medida de uma solução de NaOH 0,3238 N, e titular o excesso da solução de hidróxido de sódio com solução de HCl 0,3238 N.

(*) O termo ácido fosfórico designa o pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Tomando-se uma alíquota correspondente a 0,1 g de amostra, o cálculo é o seguinte :

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

2.2.2 — Ácido Fosfórico Solúvel em Água (1)

Preparação da solução — Colocar 1 g de amostra em um papel de filtro de 9 cm de diâmetro e lavar sucessivamente com pequenas porções de água, até que o filtrado meça cerca de 250 ml. Deixar cada porção de água passar pelo papel antes de adicionar outra. Esta operação não deve exceder de 1 hora, caso contrário, deve-se usar sucção. Completar o volume a 250 ml e agitar.

Determinação — Se a solução estiver turva adicionar 1-2 ml de HNO₃. Tomar uma alíquota correspondente a 0,1 g (ou mais, se for o caso) e proceder como indicado para a dosagem do P₂O₅ total.

2.2.3 — Ácido Fosfórico Solúvel em Solução de Citrato de Amônio (1)

Num Erlenmeyer de 300 ml contendo 100 ml de solução de citrato de amônio, com pH = 7,0 e densidade 1,09, previamente aquecidos a 65°C., em banho-maria, colocar o papel de filtro com o material do qual foi extraído o P₂O₅ solúvel em água conforme 2.2.2. (*) Fechar o Erlenmeyer com uma rólha de borracha, atravessada por um termômetro, e agitar vigorosamente até que o papel de filtro seja reduzido a uma polpa, removendo momentaneamente a rólha para diminuir a pressão. Fechar o frasco frouxamente, para impedir a evaporação e manter o Erlenmeyer em banho-maria à temperatura de 65°C. durante uma hora, agitando-se cada 5 minutos. O nível da água do banho-maria deve ficar no mesmo nível que o da solução

(*) Fosfatos desprovidos de P₂O₅ solúvel em água dispensam o tratamento descrito em 2.2.2.

de citrato no Erlenmeyer e o bulbo do termômetro deve estar em contato com a solução. Depois de uma hora, retirar o frasco do banho e filtrar tão rapidamente quanto possível transferindo todo o conteúdo para o papel de filtro. (Usar papel de filtro Whatman n. 5 ou semelhante. Pode-se empregar sucção usando funil de Büchner ou outro). Lavar com pequenas porções de água a 65° C. até que o volume do filtrado seja cêrca de 350 ml, não adicionando outra porção de água antes que a primeira tenha filtrado. Se o filtrado apresentar turbidez, lavar com solução de NH_4NO_3 a 5%.

Determinação — Transferir o papel de filtro e seu conteúdo para um frasco de 250 ml, adicionar 30-35 ml de HNO_3 e 10-15 ml de HCl e aquecer até que o fosfato esteja todo dissolvido. Deixar esfriar, juntar um pouco de água, filtrar e receber o filtrado em um balão calibrado de 250 ml. Lavar diversas vezes com água até que o filtrado seja cêrca de 250 ml. Completar o volume, agitar e tomar uma alíquota correspondente a 0,1g de amostra (ou mais) e determinar o P_2O_5 como indicado para o total.

Cálculo

$$a_2 = A - (a_1 + a_3).$$

a_2 = % P_2O_5 solúvel em solução de citrato de amônio, calculada a partir das determinações adiante enumeradas.

A = % P_2O_5 total, conforme 2.2.1.

a_1 = % P_2O_5 solúvel em água, extraída e determinada conforme 2.2.2.

a_3 = % P_2O_5 insolúvel em solução de citrato de amônio, determinada na mesma amostra anterior, depois de extraír o teor solúvel em água (a_1) conforme 2.2.2.

Preparação da Solução de Citrato de Amônio — Dissolver 370 g de ácido cítrico cristalizado em 1500 ml de água e adicionar 345 ml de NH_4OH (28-29% de NH_3) até quase neutralização. Se a concentração de NH_3 for menor do que 28%, adicionar

um volume correspondentemente maior, dissolvendo, portanto, o ácido cítrico em um volume correspondentemente menor de água. A solução de citrato de amônio deve apresentar densidade de 1,09 a 25°C. e pH = 7,0 quando determinado por método eletrométrico ou por método colorimétrico com fenol vermelho.

2.2.2.4 — *Ácido Fosfórico Solúvel em Solução de Ácido Cítrico a 2 % (1)*
(Wagner)

Preparação da Solução — Pesar 5 g de amostra, colocar em frasco cilíndrico de agitação (garrafas de Stohmann) e adicionar ácido cítrico a 2% até a marca. (O gargalo da garrafa deve ter pelo menos 22 mm de largura e a marca de graduação deve estar pelo menos 8 cm abaixo da boca). Colocar as garrafas num aparelho de agitação e agitar os frascos 30 minutos a 30-40 r.p.m. Filtrar, imediatamente, por papel de filtro seco.

Determinação — Tomar uma alíquota correspondente a 0,1 g de amostra (10 ml) e proceder à dosagem do P₂O₅ seguindo a marcha de dosagem indicada para a dosagem do P₂O₅ total.

2.2.5 — *Ácido Fosfórico Solúvel em Solução de Ácido Cítrico a 2%*
(Wagner-Robertson)

A diferença entre este método e o de Wagner está na relação entre a quantidade de amostra e o volume de ácido cítrico. Neste método 1 g de amostra é tratado com 500 ml de ácido cítrico.

2. 2. 6 — *Ácido Fosfórico Solúvel em Solução de Ácido Cítrico a 2% (2)*
(Método Schleiniger)

Preparação das soluções — Submeter 1 g de amostra a quatro tratamentos sucessivos, com 100 ml de solução de ácido cítrico a 2%, com agitação pelo espaço de meia hora.

Determinação — Determinar o P₂O₅ solúvel após cada tratamento, tomando alíquotas de cada solução, seguindo a marcha de dosagem indicada para a dosagem do P₂O₅ total.

2.2.7 — Teor de P₂O₅ Solúvel em Solução de Ácido Cítrico a 2%

(Diferentes relações entre material e volume de ácido)

Afim de estudar de um modo mais amplo a solubilização dos diferentes fosfatos em ácido cítrico a 2%, foram tratadas diversas quantidades desses fosfatos, com um volume constante de solução de ácido cítrico a 2%. Assim, foram tratadas 6 amostras diferentes de cada fosfato, com volumes de ácido cítrico a 2% nas seguintes relações: 1:100, 1:200, 1:300, 1:500, 1:750 e 1:1000.

Afim de manter as mesmas condições para que os dados fossem comparáveis, foram pesados 5g, 2,5g, 1,667g, 1g, 0,667 e 0,5g de cada um dos fosfatos e agitados com 500 ml de solução de cítrico a 2%, em garrafas de Stohmann, durante 30 minutos a 30-40 r.p.m.

A dosagem foi feita em alíquotas, seguindo a mesma marcha adotada para o P₂O₅ total.

Trabalhando desta maneira obtêm-se dados de acordo com o método oficial americano (5g de material em 500 ml de ácido cítrico a 2%), com o método Wagner-Robertson e outros.

3 — DADOS OBTIDOS

3.1 — Solubilidade dos Fosfatos em Solução de Ácido Cítrico a 2%

No quadro 1 são apresentados os teores de P₂O₅ obtidos, com os tratamentos de ácido cítrico a 2%, assim como o teor em P₂O₅ e em flúor dos diversos materiais fosfáticos.

QUADRO 1 — Porcentagens de P₂O₅ solúvel, variando a relação do material e volume de ácido cítrico a 2%.
Teor total em P₂O₅ e F (Flúor)

MATERIAL	Teores de P ₂ O ₅ solubilizados						Teor total	
	1:100	1:200	1:300	1:500	1:750	1:1000	P ₂ O ₅	F (Flúor)
	%	%	%	%	%	%	%	%
I - Apatita de Jacupiranga	4,6	7,1	9,2	12,0	13,2	13,5	38,8	2,50
II - Apatita de Araxá	5,3	8,8	11,6	14,8	17,7	18,9	31,8	2,73
III - Apatita de Ipirá								
(ex-Camisão)	3,8	6,5	8,7	11,5	13,5	15,2	40,2	3,06
VI - Fosfato do Morro do Serrote	7,6	12,5	16,6	22,2	26,5	26,8	33,7	3,10
V - Fosfato da Flórida	7,3	12,6	17,4	23,6	27,2	28,8	31,65	3,55
VI - Fosfato de Gafsa	12,9	19,5	24,6	27,0	27,5	28,0	28,8	3,45
VII - Hiperfosfato Reno	12,5	19,3	23,9	25,4	25,7	26,0	26,2	3,04
VIII - Farinha de ossos degelatinada	27,8	30,0	30,3	30,5	30,8	31,0	31,0	0,42
IX - Bauxita fosforosa (natural)	0,12	0,17	—	—	—	—	20,3	0,84

Na primeira coluna do quadro 1 estão indicados os materiais estudados. Da 2a. a 7a. colunas são mostrados os teores percentuais em P_2O_5 , obtidos com diferentes volumes de solução de ácido cítrico a 2%. Assim, são apresentados nessas colunas os dados obtidos com as extrações de 1 parte do material com 100, 200, 300, 400, 750 e 1000 ml, respectivamente, de solução de ácido cítrico a 2%, conforme foi descrito em 2.2.7. Na 8a. coluna encontra-se o teor total em P_2O_5 , determinado conforme foi indicado em 2.2.1. Na última coluna está o teor em flúor dos diversos materiais.

Como se pode concluir dos dados do quadro 1, e já havia sido apontado (5), a farinha de ossos degelatinada apresentou elevada solubilidade em solução de ácido cítrico a 2%.

O Hiperfosfato e o fosfato de Gafsa apresentam-se igualmente solúveis e em segundo lugar. São materiais semelhantes. Em seguida, na ordem decrescente de solubilidade, vêm o fosfato da Flórida, e o fosfato do Morro do Serrote, os quais se apresentam, praticamente, com igual solubilidade, quando as relações de material para volume de solução de ácido cítrico a 2%, são 1:100, 1:200, 1:300. A partir da relação 1:500, a solubilidade do fosfato da Flórida foi um pouco maior do que a do fosfato do Morro do Serrote. Este fato talvez, seja devido à granulação dos materiais, que é menor no fosfato da Flórida.

Depois vem o grupo das apatitas no qual podemos distinguir o comportamento do material proveniente de Araxá, que apresentou maior solubilidade que as outras duas. Finalmente vem a bauxita fosforosa, que se mostrou praticamente insolúvel.

Observando o quadro 1 pode-se verificar que os valores obtidos pelo tratamento de 1g de material com 100 e 500 ml de solução de ácido cítrico a 2% representam os valores obtidos

com os processos de Wagner e Wagner-Robertson, respectivamente.

E' também interessante assinalar que parece não haver estreita relação entre o teor em flúor e a solubilidade dos fosfatos em ácido cítrico a 2%, conforme os dados do quadro 1. A elevada solubilidade da farinha de ossos degelatinada em ácido cítrico a 2%, parece decorrer de duas razões. A primeira reside na composição da farinha de ossos cuja parte mineral parece tratar-se de um fosfato de cálcio, no qual os ions F (fluoreto) e CO₃ (carbonato) não entram na rede cristalina do fosfato (9). A segunda razão é a estrutura esponjosa dos ossos que lhes confere enorme superfície de contacto, facilitando portanto, a solubilização dos elementos que compõem a molécula do fosfato de cálcio.

Comparando, agora, o fosfato do Morro do Serrote e o fosfato da Flórida com as apatitas conclui-se que, apesar dos primeiros conterem mais flúor, a sua solubilidade em ácido cítrico a 2% é maior, o que deve ser atribuído a diferenças na estrutura daqueles fosfatos. Assim, enquanto as apatitas são fosfatos cristalizados, as amostras dos fosfatos da Flórida e do Morro do Serrote estudadas, não se apresentavam com carater cristalino tão pronunciado como nas apatitas. O mesmo conceito se aplica aos fosfatos naturais originários do norte da África, que no presente estudo, estão representados por um material de Gafsa e um hiperfosfato Reno. Estes fosfatos apresentam, também, mais flúor que as apatitas e são mais solúveis em ácido cítrico a 2% que todos os demais fosfatos naturais.

Com os dados obtidos foram construídas as curvas de solubilização conforme mostra a figura 1. As curvas da figura 1 foram construídas tomando-se como abcissas os volumes da solução de ácido cítrico a 2% e como ordenadas os teores em P₂O₅.

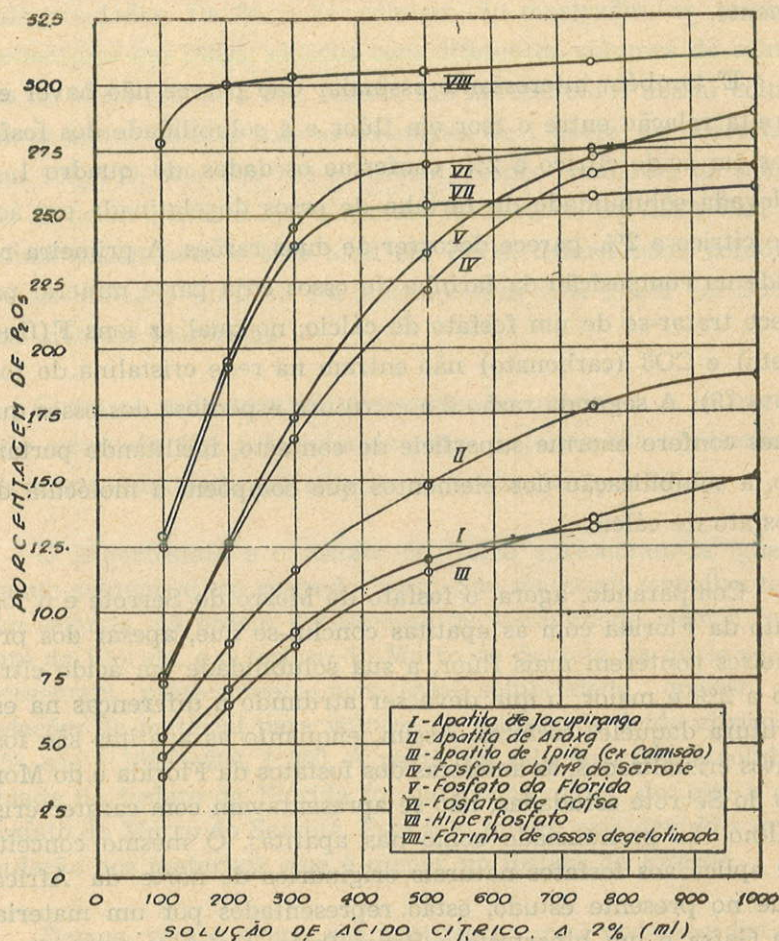


Figura 1 — Curvas de solubilidade dos materiais fosfáticos, construídas com os teores em P_2O_5 , e com os volumes da solução de ácido cítrico a 2%

Uma apreciação mais geral dos dados obtidos pode ser feita quando são calculadas as porcentagens de P_2O_5 solubilizado em função do teor total, conforme mostra o quadro 2.

QUADRO 2 — Porcentagens de P₂O₅ solubiliza das pela solução de ácido cítrico a 2%, calculadas em função do teor total

MATERIAL	Porcentagens de P ₂ O ₅ em função do teor total					
	1:100	1:200	1:300	1:500	1:750	1:1000
	%	%	%	%	%	%
I - Apatita de Jacupiranga	11,8	18,3	23,7	30,9	34,0	34,8
II - Apatita de Araxá	16,7	27,7	36,5	46,6	55,8	59,4
III - Apatita de Ipirá (ex-Camisão)	9,5	16,2	21,8	28,6	33,6	37,8
IV - Fosfato do Morro do Serrote	22,6	37,1	49,3	65,9	78,6	79,5
V - Fosfato da Flórida	22,7	39,8	54,9	74,6	85,9	91,0
VI - Fosfato de Gafsa	44,8	67,7	85,4	93,7	95,5	97,2
VII - Hiperfosfato Reno	47,8	73,7	91,2	96,8	98,0	98,4
VIII - Farinha de ossos degelatinada	89,7	96,8	97,7	98,4	99,4	100,0
IX - Bauxita fosforosa (natural)	1,2	1,7	—	—	—	—

Na 1a. coluna do quadro 2 estão designados os diferentes materiais estudados. Nas demais colunas estão as porcentagens de P2O5 solubilizado e calculadas em função do teor total.

Com os dados do quadro 2, foram construídas as curvas apresentadas na figura 2. Nesta figura as curvas foram construídas colocando-se no eixo das abscissas os volumes da solução de ácido cítrico a 2% e no eixo das ordenadas as porcentagens de P2O5 solubilizado e calculadas em função do teor total.

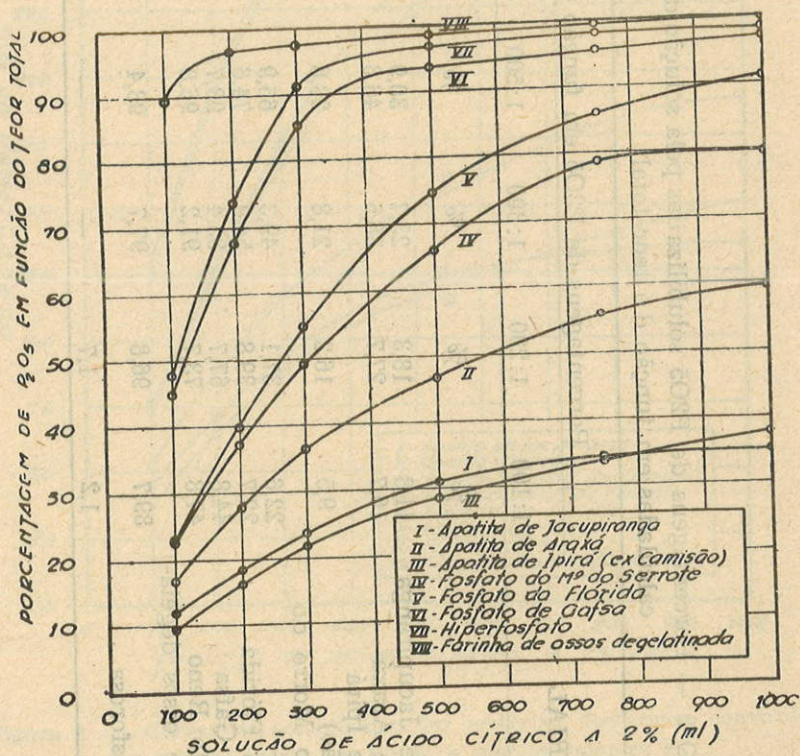


Figura 2 — Curvas de solubilidade dos materiais fosfáticos, construídas com as porcentagens de P2O5, calculadas em função do teor total e com os volumes da solução de ácido cítrico a 2%

Pelos dados do quadro 2 já se pode formar uma idéia mais geral sobre a solubilização dos diferentes fosfatos naturais. En-

tretanto, a figura 2, fornece uma idéia mais sucinta sôbre a solubilização dêstes fosfatos, porque foi representado gráficamente o teor percentual de P₂O₅ solubilizado em função do teor total.

3.2 — Solubilidade dos Fosfatos em Solução de Citrato de Amônio segundo 2.2.3

Admite-se que o teor de P₂O₅ solúvel em citrato de amônio nos superfosfatos, represente a parcela do fosfato que se encontra na forma dicálcica, depois que o teor solúvel em água foi extraído.

Como os materiais estudados no presente trabalho são de diversos tipos, julgou-se interessante incluir a determinação do teor em P₂O₅, solúvel em citrato de amônio, uma vez que já se conhecia a solubilidade em ácido cítrico a 2%. Os dados obtidos são os seguintes:

Material	Porcentagem de P ₂ O ₅
I — Apatita de Jacupiranga	2,4
II — Apatita de Araxá	2,8
III — Apatita de Ipirá (ex-Camisão)	2,6
IV — Fosfato do Morro do Serrote	5,1
V — Fosfato da Flórida	5,1
VI — Fosfato de Gafsa	6,1
VII — Hiperfosfato	6,5
VIII — Farinha de ossos degelatinada	18,0
IX — Bauxita fosforosa (natural)	6,3

Conforme indicam os dados anteriores, as porcentagens de P₂O₅ solubilizadas com solução de citrato de amônio foram relativamente baixas. A farinha de ossos degelatinada forneceu o resultado mais elevado, vindo depois o hiperfosfato, a bauxita fosforosa e o fosfato de Gafsa. Em seguida, o fosfato do Morro do Serrote, o fosfato da Flórida e finalmente as diversas apatitas.

A bauxita fosforosa natural, que mostrou solubilidade muito baixa em solução de ácido cítrico a 2%, conforme o quadro 1, apresentou 6,3% de P_2O_5 solúvel em solução de citrato de amônio. Os dados apresentados no quadro 2 parecem esclarecer que a extração com citrato de amônio não fornece indicações seguras quando aplicada a qualquer tipo de fosfato. Aliás, deve ser mencionado que a solução de citrato de amônio, com a densidade de 1,09, foi indicada em 1871 por Fresenius, Neubauer e Luck (8), para a determinação do P_2O_5 na forma dicálcica, em superfosfatos. Segundo os autores mencionados, a determinação do P_2O_5 na forma dicálcica era feita por diferença, a partir de duas amostras de superfosfato de igual peso e, já isentas da parte solúvel em água.

Mais tarde, Petermann, conforme citam Bruner (4) e Fresenius (7), modificou o processo proposto por Fresenius e outros (8) e executou a determinação de P_2O_5 solúvel em solução de citrato de amônio diretamente, isto é, na própria solução do citrato de amônio.

Muitos autores (3) e (10), usaram os citados métodos, propostos para a determinação do teor em P_2O_5 solúvel em citrato de amônio, em análises de superfosfatos, e, as conclusões foram muito variáveis. Assim, um dos mencionados autores (3), chegou a demonstrar que a solução de citrato de amônio não só solubiliza o P_2O_5 na forma dicálcica, como também parte do tricálcico.

A solubilização do fosfato tricálcico retrogradado, (pela conversão da forma monocálcica e dicálcica), com a solução de citrato de amônio é admitida atualmente, conforme cita Coolings (6)

Esse mesmo autor, cita, também, que a solução de citrato de amônio dissolve uma quantidade considerável de P_2O_5 contido em tancage, farinha de ossos, fosfato de ferro, fosfato de alumínio, metafosfato de cálcio, metafosfato de potássio, fosfato desfluorizado, fosfatos do tipo Renânia, escórias, etc.

Vê-se, portanto, que a solução de citrato de amônio foi proposta para a solubilização do P_2O_5 na forma dicálcica em superfosfatos. O seu emprego em análises de outros tipos de fos-

fatos fornece dados cuja natureza é desconhecida e cuja interpretação é difícil.

Deve-se acrescentar, ainda, que a própria marcha analítica para a extração do P_2O_5 com a solução de citrato de amônio e sua determinação por diferença, não oferecem a segurança desejável de um método analítico.

4 — CONCLUSÕES

1 — Os fosfatos denominados tricálcicos, de um modo geral, podem variar quanto à composição química, características mineralógicas e estrutura, o que lhes confere diferentes graus de solubilidade.

2 — A extração do P_2O_5 com solução de citrato de amônio, deve ser indicada somente para o superfosfato e outros fosfatos de cálcio acidificados, afim de se conhecer o teor em P_2O_5 correspondente à forma dicálcica.

Os outros fosfatos insolúveis, tais como farinha de ossos, fosforitas, apatitas, fosfatos de alumínio etc., fornecem resultados que não esclarecem a forma em que se encontra o P_2O_5 no material fosfatado.

3 — A solubilidade dos fosfatos naturais em diversas relações de peso do material para volume de solução de ácido cítrico a 2%, conforme foi apresentado no presente trabalho permite estabelecer uma diferença entre os mesmos.

Assim, com os dados obtidos no presente trabalho, pode-se distinguir os fosfatos naturais estudados, de acordo com o grau de solubilidade conforme segue :

Assim, com os dados obtidos no presente trabalho, pode-se distinguir os fosfatos naturais estudados, de acordo com o grau de solubilidade conforme segue :

a) Farinha de ossos degelatinada. Apesar de não ser um fosfato natural é tomado como material de referência pela sua solubilidade e valor agrônômico. É um fosfato completamente solúvel em solução de ácido cítrico a 2% e sua parte mineral pode ser considerada como fosfato tricálcico, sem flúor e carbonato em sua rede cristalina.

b) Fosfatos africanos (Representados no presente estudo pelo fosfato de Gafsa e Hiperfosfato). Depois da farinha de ossos são os fosfatos mais solúveis em solução de ácido cítrico a 2%. Podem ser considerados como fluofosfatos de cálcio e são fosforitas (deposição sedimentar).

c) Fosfato do Morro do Serrote e fosfato da Flórida. Estes materiais são fluofosfatos de cálcio e são também fosforitas (deposição sedimentar); comportaram-se de maneira semelhante, quanto à solubilidade em ácido cítrico a 2%.

d) Apatitas de Jacupiranga, Araxá e Ipirá. São fluofosfatos de baixa solubilidade.

e) Bauxita fosforosa. E' o material fosfático menos solúvel dentre os estudados.

3 — Sem ser um método perfeito, a classificação dos materiais fosfáticos naturais, baseada na solubilidade do P_2O_5 em solução de ácido cítrico a 2%, talvez seja recomendável para os distinguir e caracterizar. Assim, uma vez que a solubilidade dos materiais fosfáticos em solução de ácido cítrico a 2%, depende de uma série de fatores, como composição química, características mineralógicas e estrutura dos mesmos, parece que a presente classificação apresenta um critério e justificação razoáveis.

5 — RESUMO

O presente trabalho se refere ao estudo da solubilidade de diversos tipos de fosfatos naturais (Apatitas de Jacupiranga, Araxá e Ipirá; fosfato do Morro do Serrote, fosfato da Flórida, fosfato de Gafsa, Hiperfosfato, farinha de ossos degelatinada e bauxita fosforosa) em solução de citrato de amônio e solução de ácido cítrico a 2%. Além disso, foram determinados os teores totais em P_2O_5 e flúor.

O tratamento feito com solução de ácido cítrico a 2% foi o seguinte :

Foram tratados diversos pesos dos materiais fosfáticos com um volume constante de 500 ml de solução de ácido cítrico a

2%, de maneira a se obter as relações de 1:100, 1:200, 1:500, 1:750, 1:1000 entre peso do material e volume da solução. O volume constante da solução de ácido cítrico à 2% na garrafa de Stohmana permite agitação em igualdade de condições para todos os fosfatos.

Os resultados obtidos dessa maneira permitiram estabelecer uma tentativa de classificação dos fosfatos estudados, de acôrdo com o gráu de solubilidade dos mesmos em solução de ácido cítrico a 2%.

5 — SUMMARY

This paper deals with the study of the solubility in 2% citric acid solution of different rock phosphates. The rock phosphates studied were: 3 apatites, all from Brazil (Jacupiranga, Araxá and Ipirá); 4 Fosforites, 2 from Africa, 1 from Brazil and 1 from the United States (Pebble phosphate rock, Florida); 1 bone meal (used as a reference phosphate) and 1 phosphorous bauxite, from Brazil.

On the basis of data obtained from this study it was possible to establish a tentative method of classification of these phosphates according to their solubilities in 2% citric acid solution.

6 — LITERATURA CITADA

- 1—A. O. A. C. *Em Methods of Analysis*, (pág. 21-25) 6a. ed., A. O. A. C., Washington 4, D. C., 1945.
- 2—ARAUJO, J. B. e C. M. PINTO. Notas sôbre fertilizantes fosfatados, (pág. 51-55), Avulso 8, Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1948.
- 3—BOSWORTH, A. The use of sodium citrate for the determination of reverted phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem.* 6: 227-228. 1914.

- 4—BRUNNER. Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsaeure nach Prof. Dr. Petermann. Zeitschr. analyt. Chem. 19: 141-145. 1880.
- 5—CATANI, R. A. A solubilidade de alguns tipos de fosfatos em ácido cítrico a 2%. Revista de Agricultura 23: 207-218. 1948
- 6—COOLINGS, G. H. Commercial fertilizers. pág. 206-208, 4a. edição. The Blakiston Co. 1947.
- 7—FRESENIUS, R. Traité d'analyse chimique quantitative. pág. 1176. 7a. edição francesa traduzida da 6a. edição alemã por L. Gautier. Mason et Cie.
- 8—FRESENIUS, R., C. NEUBAUER e E LUCK. Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. Zeitschr. analyt. Chem. 10: 133-158. 1871.
- 9—HENDRICKS, S. B. e W. L. HILL. The nature of Bone and Phosphate Rock. Proceedings of the National Academy of Science, 36: 731-737. 1950.
- 10—KONIG, A. Ueber die Bestimmung der zurueckgegangenen Phosphorsaeure mittelst Ammoniumcitrats. Zeitschr. analyt. Chem. 20: 49-54. 1881.