**INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA NA LIBERAÇÃO DE FÓSFORO
DE COMPOSTOS DO TIPO Fe – K – P PRESENTES EM SUPERFOSFATOS**

GUSTAVO MARQUES BIASIOLI

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo – Brasil
Julho – 2003

**INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA NA LIBERAÇÃO DE FÓSFORO
DE COMPOSTOS DO TIPO Fe – K – P PRESENTES EM SUPERFOSFATOS**

GUSTAVO MARQUES BIASIOLI

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **LUÍS IGNÁCIO PROCHNOW**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Julho – 2003

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Biasioli, Gustavo Marques

Influência do pH e da força iônica na liberação de fósforo de compostos do tipo Fe - K - P presentes em superfosfatos / Gustavo Marques Biasioli. - - Piracicaba, 2003.

76 p. : il.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2003.

Bibliografia.

1. Fertilizantes fosfatados 2. Impureza 3. Superfosfato I. Título

CDD 631.85

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Dedico este trabalho ao meu pai Paulo e minha mãe Cristina, por todo amor, esforço e carinho dedicado durante toda minha vida, e aos meus estimados irmãos Frederico e Henrique, amigos por toda vida.

Ofereço aos meus primos Rodrigo e Luciana, ao meu tio Fausto do Amaral Marques (*i.m.*) e à minha namorada Marielle, pela amizade, compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus e ao meu tio Fausto, que estão lado a lado guiando a minha vida.
- Ao meu pai, minha mãe, meus irmãos, minha namorada e minhas cunhadas, pelo incentivo durante esta etapa da minha vida.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Luís Ignácio Prochnow, do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, por toda sabedoria, orientação, liberdade e compreensão dedicada durante este trabalho. Obrigado.
- Ao Prof. Dr. Antônio Arnaldo Rodella, pelas valiosas sugestões e colaboração na discussão deste trabalho.
- Ao colega Sérgio do NUPEGEL, pelo auxílio, atenção e ajuda na execução da difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva.
- Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, especialmente ao João, Leandro, Vanda, Luís Silva e Moisés por valiosa assistência dispensada durante todo o experimento.
- A Nancy do Campos Amaral e Flávia, pelo suporte durante o mestrado.
- Ao meu primo Rodrigo pela ajuda prestada no preparo dos gráficos dos difratogramas de raios-x.
- A toda minha família: Vô Neco, Vó Lena, Tia Rê, Téo, Lí, Gão, Dani, Naná, Paloma, Victor, Laura, Vó Lourdes, Vô Pilade (*i.m.*), Renato, Tereza, Marília, Bruna, Renata, Célia, Hercy, Fábio, Fernando e Estela, Guilherme e Érica, Lúcia, Cida, Beto e Bia, e Marcelo.

- Aos meus amigos Adriano e Priscila, Bruno e Luciana, Maurício e Lizandra, Rafael e Carla, e Tomazo e Paula.
- Ao Sandro, pela ajuda prestada nas aulas de inglês.
- Ao colega Eros pelas sugestões e revisão da dissertação.
- Aos meus colegas de pós-graduação Márcio, Fabiano, Maria Luíza, Isabela, Miriam, Xavier, Karina, Aline, Jorge, Michel, Fernanda e Lílian pela convivência.
- Ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas e a coordenação do curso de pós-graduação pela colaboração e suporte.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudo.
- A aqueles que de alguma forma ajudaram na execução desta etapa de minha vida.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
SUMMARY	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
3 MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1 Síntese dos compostos H8 e H14	10
3.2 Caracterização dos compostos H8 e H14	11
3.3 Estudo de hidrólise dos compostos H8 e H14 em solução de NaCl contendo diferentes forças iônicas e pHs	12
3.4 Avaliação dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1 Síntese dos compostos H8 e H14	14
4.2 Caracterização dos compostos H8 e H14	15
4.3 Porcentagem de P liberado e atividade dos íons ortofosfato	22
4.4 Identificação dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise	38
5 CONCLUSÕES	44
ANEXOS	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE ABREVIATURAS

CNA, Citrato Neutro de Amônio;

EED, Espectrometria de Energia Dispersiva;

FFTA, Fertilizante Fosfatado Totalmente Acidulado;

FMC, Fosfato Monocálcico monohidratado $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;

FR, Fosfato de Rocha;

H14, $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

H8, $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

MAP p.a., Monoamônio fosfato puro para análise;

MEV, Microscopia Eletrônica de Varredura;

PSA, P Solúvel em Água;

SSP, Superfosfato Simples;

TSP, Superfosfato Triplo.

INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA NA LIBERAÇÃO DE FÓSFORO DE COMPOSTOS DO TIPO Fe – K – P PRESENTES EM SUPERFOSFATOS

Autor: GUSTAVO MARQUES BIASIOLI

Orientador: Prof. Dr. LUÍS IGNÁCIO PROCHNOW

RESUMO

Compostos de fósforo insolúveis em água, como os do tipo Fe – K – P podem ser formados em fertilizantes fosfatados totalmente acidulados (FFTA). Em superfosfatos dois dos mais comuns são os compostos $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H8) e $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H14). Elevadas quantidades de rocha fosfática são descartadas a fim de garantir que FFTA apresentem na fração citrato neutro de amônio (CNA) + água, 90% de P_2O_5 solúvel em CNA, como prevê a legislação brasileira de fertilizantes. Experimentos anteriores mostraram que os FFTA não necessitam, obrigatoriamente, conter alta solubilidade em água. Estudos anteriores indicaram que rochas fosfáticas poderão ser melhores utilizadas conhecendo-se a performance agrônômica das impurezas insolúveis em água. Para adicionar informações a este assunto, os compostos H8 e H14 foram sintetizados em condições de laboratório. Os precipitados foram analisados através de análise química elementar, difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (EED). As análises efetuadas confirmaram a correta precipitação de ambos compostos. Um experimento de hidrólise foi conduzido usando soluções de NaCl 0,01; 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ com pH

variando de 3,0 a 7,5. Amostras do H8, H14 e de FR de Catalão foram agitadas utilizando-se as soluções até pH de equilíbrio. O pH da solução foi ajustado adicionando-se NaOH ou HCl. Depois de atingido o pH de equilíbrio, as soluções foram filtradas, e as concentrações de P, Fe, K, S, Na e Cl determinadas analiticamente e utilizado o programa MINTEQ para calcular a atividade dos íons ortofosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}). Os precipitados que ficaram retidos no papel de filtro foram analisados analiticamente e submetidos a raios-x e EED. As quantidades de H8 e H14 sintetizadas foram suficientes para o estudo de hidrólise. Os resultados indicaram que a porcentagem de P liberada dos compostos do tipo Fe – K – P aumentava com o aumento do pH. Quantidades mais elevadas de P foram liberadas do composto H14 quando comparado ao H8. Também, a atividade dos íons ortofosfato foi mais elevada para o H14 quando comparado ao H8. Observou-se uma tendência a elevação da atividade dos íons ortofosfato com a diminuição da força iônica para ambos compostos. Para o H8 ocorreu um aumento da atividade com o aumento do pH para NaCl 0,01 mol L⁻¹. Para o H14 a tendência foi o aumento da atividade até pH 5,0 para NaCl 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ e pH 6,0 para NaCl 0,01 mol L⁻¹. Após estes valores a atividade tendeu a diminuir devido provavelmente à formação do par NaHPO_4^- . As análises químicas, raios-x e EED dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise mostraram que os resultados de composição e raios-x são similares ao do composto H8, atestando novamente baixa porcentagem de liberação de P deste composto. Para o composto H14 verificou-se a formação de um novo composto, possivelmente strengita amorfa. Os dados obtidos neste estudo indicam que elevadas quantidades de P liberado de compostos do tipo Fe – K – P a solução não significam necessariamente elevada atividade. Os resultados confirmam que o composto H14 pode apresentar melhor eficiência agrônômica do que o H8.

THE EFFECT OF pH AND IONIC STRENGHT IN THE PHOSPHORUS RELEASE OF Fe – K – P COMPOUNDS PRESENT IN SUPERPHOSPHATES

Autor: GUSTAVO MARQUES BIASIOLI

Orientador: Prof. Dr. LUÍS IGNÁCIO PROCHNOW

SUMMARY

Water-insoluble P compounds, as of the type Fe-K-P, can be formed in totally acidulated phosphate fertilizers (TAPF). In superphosphates two of the most common are the $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H8) and the $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H14). High amounts of phosphate rock (PR) are discarded in order to produce APF with about 90% of P_2O_5 neutral ammonium citrate (NAC) soluble fraction in the available P fraction (NAC + H_2O), as indicated by the brazilian fertilizer legislation. Previous experimental data have shown that TAPF do not necessarily need to always contain high water solubility. Studies have indicated that PR will be better utilized by accessing the agronomic performance of water-insoluble P impurities. To add information related to this topic H8 and H14 compounds were synthesized at laboratory conditions. The precipitates were exposed to elemental chemical analysis, x-ray, scanning electron microscope and energy-dispersive spectroscopy (EDS). All chemical plus instrumental analysis confirmed the correct precipitation of both compounds. A hydrolysis experiment was conducted using 0,01; 0,05 and 0,1 mol L⁻¹ NaCl solution with pH ranging from 3 to 7.5. Sub samples of the H8, the H14 and a PR from Catalão were agitated with each solution

until certain equilibrium was achieved. Solution pH was adjusted by adding NaOH or HCl. After equilibrium the solutions were filtered, the concentrations of P, Fe, K, S, Na and Cl determined and the software MINTEQ used to calculate the activity of the orthophosphate ions (H_2PO_4^- and HPO_4^{2-}). The precipitate remaining in the filter paper was also analyzed for the same elements and submitted to x-ray and EDS. The amounts of H8 and H14 synthesized were enough for the hydrolysis study. The results indicated that the amount of P released from both Fe-K-P compounds increased in higher solution pH. More P was released from the H14 than the H8 compound. Also, the activity for the orthophosphate ions was higher for the H14 than for the H8 compound. There was a trend to obtain higher activity of the ions orthophosphate with lower ionic strength for both compounds. For the H8 it was obtained higher activity as the solution pH increased when the ionic strength was of $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. For the H14 the trend was for the activity to increase until pH 5 for the $0,05$ and $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ solution and until pH 6 for the $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. After these values the activity tended to decrease most likely due to the formation of the NaHPO_4^- ionic pair. The elemental chemical composition, x-ray and EDS of the precipitates after the hydrolysis study showed composition and xray results similar to the H8 compound attesting low hydrolysis in this situation. For the H14 compound it was found the formation of a new compound, most likely an amorphous strengite. Data obtained in this study indicate that higher amounts of P released from compounds of the type Fe-K-P as the solution pH increases does not necessarily mean higher activity. The results confirm that the H14 compound should be of higher agronomic effectiveness than the H8.

1 INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes fosfatados na agricultura é necessário para garantir a demanda deste elemento e sua absorção pelas plantas, sendo os fertilizantes fosfatados totalmente acidulados (FFTA) os mais utilizados devido a sua elevada solubilidade em água e conseqüentemente, a rápida absorção pelas plantas, e por ser uma fonte de P relativamente de menor custo aos empresários agrícolas.

Rochas fosfáticas utilizadas para a fabricação destes fertilizantes garantem, quando apresentam baixas concentrações de impurezas catiônicas, formas de P que são prontamente absorvidas pelas plantas, porém verifica-se a exaustão deste tipo de rocha no mundo. As rochas fosfáticas brasileiras apresentam, por natureza, baixa pureza, o que por conseqüência levaria a obtenção de FFTA com maior concentração de compostos tidos como impuros, os quais diminuiriam a sua qualidade e também a solubilidade em água que é exigida pela legislação brasileira para este tipo de fertilizante.

Para evitar uma elevada quantidade destas impurezas nestes fertilizantes, a indústria se vê forçada a descartar parte das rochas fosfáticas utilizadas na fabricação do concentrado apatítico que serve como matéria-prima para a obtenção destes fertilizantes e com isso, um maior gasto de energia para a purificação destas rochas é necessário. Vários são os compostos que podem ser formados durante o processo de fabricação destes fertilizantes, como os compostos insolúveis em água que apresentam Fe – K – P em sua composição, sendo as impurezas $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H8) e o $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H14) as mais comuns em superfosfatos. Diversos autores citam através de difratometria de raios-x, a presença destes em superfosfatos simples (SSP) e superfosfatos triplos (TSP), respectivamente.

Alguns trabalhos descrevem processos de obtenção deste tipo de impurezas, bem como suas características morfológicas e dados para identificação através da difratometria de raios-x. Outros autores descrevem o comportamento de plantas que receberam na adubação estes compostos como fonte exclusiva de fósforo, e mostram que estes compostos quando aplicados “*per se*” apresentam eficiência agrônômica inferior quando comparados a plantas que receberam uma fonte de P com elevada solubilidade em água.

Porém estudos recentes mostraram que quando estas impurezas são aplicadas em conjunto com uma fonte solúvel de fósforo, ocorre uma diminuição da solubilidade em água destes fertilizantes, sem que ocorra uma menor eficiência agrônômica quando comparado aos tratamentos que receberam uma fonte de fósforo com elevada solubilidade em água. Portanto, a legislação, que determina que os FFTA necessitam contar sempre com elevada solubilidade em água, poderá ser revista no futuro, a fim de garantir um melhor aproveitamento de nossas reservas fosfáticas.

Um melhor conhecimento e entendimento do comportamento das impurezas catiônicas do tipo Fe – K – P em função de diferentes pHs e forças iônicas seria importante para verificar o comportamento destes compostos quanto à liberação de P, bem como investigar o comportamento da atividade dos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . Estes dados podem trazer bases científicas para uma melhor utilização de fertilizantes que contenham estes compostos tidos como impuros, sendo a sua utilização melhorada quando aplicados em condições de pH de solo que realmente garantam uma maior eficiência agrônômica destes FFTA. Alguns dos resultados já obtidos colocam em dúvida a necessidade de elevada solubilidade em água de FFTA. Assim o trabalho tentará acrescentar dados para um maior conhecimento do comportamento destas impurezas catiônicas, o que poderá ajudar em trabalhos posteriores e por consequência, trazer benefícios a nossas empresas e agricultores.

As hipóteses testadas neste trabalho são as seguintes:

- a atividade dos íons ortofosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}), provenientes dos compostos H8 e H14, em estudo de hidrólise, tende a aumentar com o aumento do pH (3,0 a 7,5)

das soluções de NaCl em diferentes forças iônicas ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

- a atividade de íons ortofosfato oriundos da hidrólise dos compostos H8 e H14 tende a ser maior quanto menor a força iônica da solução de equilíbrio.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O Brasil é um país com alto potencial agrícola, e devido à carência generalizada de fósforo nos solos brasileiros (Raij, 1991) faz-se necessário o uso de fertilizantes fosfatados para uma adequada nutrição e produção das espécies agrícolas. Entre estes fertilizantes há os SSP e TSP, sendo estes os fertilizantes fosfatados mais utilizados na agricultura para aumentar a quantidade de fósforo disponível para as plantas (POTAFOS, 2003).

Estes são FFTA, pois na sua fabricação as rochas fosfáticas recebem um tratamento com ácido. Quando da produção de SSP utiliza-se 0,37 tonelada de H_2SO_4 (100%) para cada 0,64 tonelada de rocha fosfática. Já na produção do TSP a rocha fosfática é tratada com H_3PO_4 , utilizando 0,85 tonelada de ácido fosfórico para cada 0,40 tonelada de rocha fosfática (Serrana, 2003¹). Como produto final temos basicamente $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,5$ ou 2) para o SSP e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para o TSP.

Dados da Potafos (2003) mostram que o consumo geral de fertilizantes fosfatados vem crescendo, sendo que de 1990 a 2000, houve um aumento no consumo aparente destes fertilizantes da ordem de 47%. A utilização de FFTA, no período de janeiro a outubro de 2002 totalizou 4.724.250 toneladas métricas, o que representou 30% do consumo total de fertilizantes no Brasil. As indústrias brasileiras importam apenas 18% deste produto. Verifica-se com estes dados, o elevado consumo de rochas fosfáticas nacionais para a produção de SSP e TSP, a fim de suprir a demanda interna destes produtos.

Em termos de reserva de rocha fosfática, o Brasil ocupa a 9ª colocação, detendo aproximadamente 300 milhões de toneladas de rocha fosfática. As principais reservas

⁽¹⁾ Comunicação pessoal

deste produto são encontradas em Marrocos (21 bilhões de toneladas), China (10 bilhões de toneladas) e Estados Unidos (4,0 bilhões de toneladas), República da África do Sul (2,5 bilhões de toneladas) e Jordânia (1,0 bilhão de toneladas), os quais representam juntos 83,5 % do patrimônio mundial de rocha fosfática (DNPM, 2002). Os principais locais de exploração de rochas fosfáticas no Brasil são jazidas situadas em Catalão e Ouvidor (GO), Araxá e Tapira (MG) e Jacupiranga (SP).

Segundo Lehr (1980) quando rochas fosfáticas de elevada qualidade e baixa concentração de impurezas catiônicas são utilizadas para a fabricação de FFTA, obtêm-se formas de P que apresentam elevada solubilidade em água, as quais são prontamente disponíveis à absorção pelas plantas. Porém, verifica-se que as rochas fosfáticas brasileiras apresentam altos índices de contaminantes, sendo estes principalmente, óxidos de Fe e Al (Malavolta & Alcarde, 1986), os quais diminuem a solubilidade em água destes fertilizantes. Dados da Fosfértil (1993) mostram que o concentrado apatítico utilizado na fabricação dos fertilizantes fosfatados oriundo do complexo de Tapira apresenta 1,2% de Fe_2O_3 e 0,2% de Al_2O_3 . Devido a estes contaminantes, uma quantidade mais elevada de rocha fosfática terá que ser utilizada para a fabricação de FFTA, aumentando os custos de produção para as indústrias, além de maior gasto energético para a purificação das mesmas (Young et al., 1985). Dados da Fosfértil (1993) mostram que a energia requerida para a produção de fertilizantes fosfatados representa uma significativa parte do custo total de produção para as indústrias do setor, sendo responsável por cerca de 8,5% do custo de produção do fertilizante.

Diversos autores citam impurezas que podem estar presentes em fertilizantes fosfatados, sendo os contaminantes mais comuns Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Ca, Mg, Na, K, F e Si (Lehr, 1968; White, 1976; Dillard et al., 1983 e Sullivan et al., 1991). Lehr et al. (1967) e Prochnow et al. (2001) mostram que várias são as impurezas que podem estar presentes nestes fertilizantes e entre estas os compostos H8 e o H14. Segundo Frazier et al. (1967) estes compostos interferem na solubilidade em água e nas características dos superfosfatos.

Estas impurezas são formadas na presença de K^+ , porém na ausência de outras formas poderão precipitar, sendo utilizados íons H^+ ou Na^+ presentes no meio (Frazier et al., 1989). Lehr et al. (1967) mostram também a precipitação de outros compostos em condições específicas, podendo haver troca entre o K^+ , com H^+ , Na^+ ou NH_4^+ , e Al^{3+} substituindo o Fe^{3+} . Estes compostos são conhecidos como análogos e são formados em condições especiais de temperatura e concentração de P, podendo aparecer descritos como $(Fe, Al)_3(K, Na, H)H_8(PO_4)_6 \cdot 6 H_2O$ e $(Fe, Al)_3(K, Na, H)H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4 H_2O$.

Taylor et al. (1960) citam métodos de obtenção e características de diversos compostos fosfáticos. O composto H8 é descrito como um pó fino, de coloração rósea, que apresenta de 20 a 50 μ e 21% de P. Frazier et al. (1989) demonstram o processo de obtenção e a caracterização morfológica de várias impurezas presentes em superfosfatos, entre estas os compostos H8 e H14. Verificaram que ocorre preferência de precipitação de H8 quando a concentração de P_2O_5 varia de 5 a 39% e que a precipitação de H14 é favorecida quando a concentração de P_2O_5 varia de 39 a 70%. Resultados semelhantes foram encontrados por Frazier & Kim (1989), que avaliaram a presença de impurezas em 44 tipos de ácidos fosfóricos utilizados em indústrias de fertilizantes dos EUA. Concluíram que ocorre o aparecimento do composto genérico $(Fe, Al)_3(K, Na, NH_4)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ em ácidos fosfóricos com concentração de P_2O_5 entre 26 e 41 % e nesta porcentagem se mostram insolúveis, sendo que a sua formação é favorecida quando da baixa concentração de SiF_6^{2-} na solução. O composto genérico $(Fe, Al)_3(K, Na, NH_4)H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ foi encontrado quando a concentração de P_2O_5 do ácido fosfórico variava de 42 a 58%.

Cekinski et al. (1992) produziram SSP em escala laboratorial utilizando-se para isto concentrado fosfático oriundos de Catalão e Araxá, a fim de avaliar as reações e os compostos formados durante o processo de síntese deste fertilizante. Para isto, amostras dos fertilizantes sintetizados foram tomadas a 1, 3, 10 e 60 minutos e 1, 3, 8, 15 e 30 dias após o início da produção dos fertilizantes, para posterior análise química e difratometria de raios-x. Verificaram que ocorria a presença do composto $Fe_3(H_3O, K)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ em todas as amostras retiradas 8 dias após o início do experimento,

para o superfosfato oriundo do concentrado fosfático de Catalão e após 1 hora para os fertilizantes oriundos do concentrado fosfático de Araxá.

Prochnow et al. (2001) identificaram através de técnicas de difratometria de raios-x, MEV e EED impurezas presentes em SSP produzidos à partir de concentrados apatíticos oriundos de depósitos de rochas fosfáticas de Araxá. Todas as técnicas citadas confirmaram a presença de H8, e o composto H14 foi identificado em algumas amostras utilizando-se o MEV e o EED.

Vários estudos foram conduzidos em casa de vegetação utilizando-se impurezas catiônicas contendo P, a fim de verificar a liberação de P destes compostos para a planta (Taylor et al., 1960; Bartos et al., 1991; Gilkes & Mangano, 1983). Taylor et al. (1960) avaliaram diversas impurezas de Fe e Al como fonte de P para as plantas, através da produção de massa seca, para a cultura do milho. Verificaram que o composto H8 sintetizado foi uma fonte de baixa eficiência de P às plantas, sendo que a produção de massa seca de plantas que receberam o H8 como fonte de P foi somente 20 % da produção obtida pelas plantas que receberam a aplicação de fosfato monocálcico (FMC), o qual apresenta elevada solubilidade em água e ainda citam o composto H8 como sendo uma fonte de P indesejável às plantas. Utilizando compostos insolúveis em água como fonte de P para a cultura do trigo em casa de vegetação, Gilkes & Mangano (1983) verificaram que estes compostos apresentaram eficiência que variava de 35 a 60% daquela obtida quando utilizado o FMC como fonte de P.

Porém os estudos citados acima mostram que estes compostos foram testados como sendo uma fonte de P exclusiva para as plantas. Estudos seriam necessários para testar o fornecimento de P às culturas utilizando estas impurezas junto com fontes de P que fossem solúveis em água, as quais apresentam o P prontamente disponível para as plantas. Diversos autores desenvolveram trabalhos neste sentido, e mostraram que os FFTA podem tolerar a presença de quantidades razoáveis destas impurezas catiônicas, sem que se tenham efeitos negativos na produção (Bartos et al., 1992; Mullins et al., 1995; Mullins & Sikora, 1995; Prochnow, 2001).

Prochnow (2001) utilizou os compostos H8 e H14, sintetizados em laboratório, como fonte de P, aplicados individualmente em doses de 0, 10, 20, 40 e 80 mg P por kg

de terra ou misturado com FMC, formando algumas combinações (H8 + FMC e H14 + FMC), a fim de garantir uma solubilidade de P em água nas proporções de 0, 25, 50, 75 ou 100 %, utilizando a dose de 40 mg desta combinação à cultura do arroz de sequeiro e arroz inundado. O FMC foi utilizado como fonte padrão de fósforo. O composto H14 mostrou-se uma melhor fonte de P para as plantas quando comparado ao composto H8. Verificou-se também que para se atingir o platô de 90% da produção de massa seca obtida pelo FMC, as porcentagens de solubilidade em água dos fertilizantes preparados com H8 + FMC e H14 + FMC eram, respectivamente, de 66,6% e 70,9% para o arroz de sequeiro. Para a cultura de arroz inundado, 29,3% e 39,1% de PSA foram necessários para se atingir este platô, para respectivamente, as combinações H8 + FMC e H14 + FMC.

Resultados semelhantes foram obtidos por Bartos et al. (1992) que conduziram um estudo em casa de vegetação para determinar a proporção de compostos insolúveis em água que podem estar presentes em fertilizantes fosfatados monoamônios p.a.(MAP) sem que se fossem notadas significantes reduções na produção de massa seca de sorgo. Para isto, as impurezas foram obtidas lavando-se MAP p.a. com água destilada, retirando-se todo o PSA, restando apenas o P insolúvel em água. Após isto, combinações destas impurezas com fertilizantes MAP p.a. foram utilizadas para simular estes fertilizantes contendo 0, 20, 40, 60, 80 e 100 % do P disponível como solúvel em água e aplicando estas combinações na quantidade de 80 mg P kg de solo. Concluíram que os fertilizantes combinados requeriam menos de 68 % do P disponível como solúvel em água para se atingir a máxima produção para a cultura do sorgo.

Os dados obtidos por estes pesquisadores, quanto à solubilidade em água de FFTA são diferentes daqueles estabelecidos pela legislação brasileira, que determina que aproximadamente 90 % do P disponível para estes fertilizantes (CNA + H₂O) seja solúvel em água (Brasil, 1982). Em alguns casos específicos, como citado acima, a porcentagem de PSA pode ser a metade daquela estabelecida pela legislação. Com isso, pergunta-se se a presença destes compostos tidos como impuros em superfosfatos em quantidades conhecidas e em condições determinadas são realmente sempre indesejáveis do ponto de vista agrônomo.

Estudos são necessários para o aprimoramento de técnicas de produção e identificação de impurezas catiônicas que podem estar presentes em superfosfatos.

A verificação do comportamento destes compostos quanto à liberação de P em soluções de equilíbrio através de reações de hidrólise, bem como a atividade de íons ortofosfato oriundos destas impurezas catiônicas ao longo da faixa de pH e em diferentes forças iônicas será importante, pois possibilitaria investigar a diferenciação de tendência de liberação de P entre os compostos H8 e H14 em situações definidas. Estes dados poderão levar a um manejo distinto de fertilizantes que contenham algumas destas impurezas, sendo que a utilização destes poderá ser efetuada em condições específicas sem que ocorram danos à produção agrícola e a sua utilização seja efetuada em condições de pH de solo que garantam uma liberação do fósforo a solução do solo a níveis que possam garantir a demanda deste elemento às plantas.

Através de dados obtidos por outros autores que mostraram que estes compostos não são necessariamente fontes ineficientes de P para as culturas, a produção de novos fertilizantes que contenham a mistura destas impurezas com uma fonte de alta solubilidade em água é uma técnica que não deve ser descartada. Esta poderá trazer inúmeros benefícios, pois ajudaria as indústrias de fertilizantes fosfatados em um melhor manejo de nossas reservas fosfáticas, bem como a um melhor aproveitamento destas em nível industrial. Poderia-se assim, diminuir as perdas de rochas fosfáticas devido à necessidade de purificação das rochas, a fim de se garantir as especificações estabelecidas pela legislação brasileira.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Síntese dos compostos H8 e H14

As impurezas catiônicas H8 e H14 foram sintetizadas em laboratório segundo informações obtidas por Frazier et al. (1991) e Prochnow (2001). Para os compostos H8 e H14 foram efetuadas quatro e três produções, respectivamente.

O composto H8 foi sintetizado utilizando-se 187,85 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 22,30 g de K_2SO_4 ; 371,91 g de H_3PO_4 (85%) e 417,94 g de água destilada. Os reagentes foram combinados em um béquer de 1 L coberto com vidro de relógio e colocado em uma chapa aquecedora com agitação. A solução ficou agitando durante 48 h a temperatura de 80° C. A fim de estabelecer o volume inicial da solução, foi efetuada a adição de água destilada sempre que necessário. Após este período, os precipitados foram coletados em um funil de Buckner em papel de filtro de filtragem lenta, utilizando-se para isto uma bomba a vácuo. O precipitado foi lavado quatro vezes com água destilada e colocado para secar. Para o preparo do composto H14 foram utilizados 102,0 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 11,0 g de K_2SO_4 ; 810,0g de H_3PO_4 (85%) e 77,0 g de água destilada. O procedimento para obtenção dos precipitados sólidos foi o mesmo descrito para o composto H8, sendo que no processo de filtragem foi utilizado um papel de filtro de filtragem lenta.

Durante o processo de síntese dos compostos, os cristais foram observados em um microscópio de luz polarizada, a fim de verificar se a morfologia dos cristais em formação era a desejada para o estudo, sendo cristais cilíndricos alongados para o composto H8 e placas hexagonais para o composto H14 (Frazier et al., 1991).

3.2 Caracterização dos compostos H8 e H14

As quantidades totais de P, Fe, K e S foram determinadas em ambos compostos através de extrato obtido utilizando-se digestão nítrico - perclórica ($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$). Foram determinados os teores de PSA, P solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) pelo método descrito em AOAC (1999) e P solúvel em ácido cítrico (LANARV, 1983).

Para a obtenção do extrato, 1,00 g de cada amostra dos compostos H8 e H14 foi colocada separadamente em um béquer de 250 mL, ao qual foram adicionados 5 mL de HNO_3 e 10 mL de HClO_4 e colocados em uma placa aquecedora até aparecimento de fumaça branca. Removeu-se o béquer e deixou-se esfriar. Após isso, adicionou-se 100 mL de água destilada e novamente transferiu-se o béquer para a placa aquecedora e deixou-se na fervura por 5 minutos. O béquer foi removido da placa e colocado para esfriar. A solução foi filtrada em balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água destilada. Alíquotas deste extrato foram tomadas para as análises dos elementos presentes nas impurezas

A determinação de P total foi realizada utilizando-se o método gravimétrico através da precipitação de P na forma de molibdofosfato de quinolina (LANARV, 1983). Os teores de Fe foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin – Elemer 1100 B. As concentrações de K foram determinados utilizando-se um fotômetro de chama CORNING 400 e as concentrações de S determinadas pelo procedimento gravimétrico com BaSO_4 , descrito em AOAC (1999).

Ambos os compostos foram analisados em um difratômetro de raios-x da marca Philips PW 1830. Amostras dos compostos foram preparadas em lâminas e colocadas para investigação utilizando-se uma faixa de 3,0 a 70,0 graus 2-Theta, com passo de 0,02 graus 2-Theta, tempo de acumulação de 3 segundos, e radiação com Cu (40 kV, 40 mA).

Porções dos compostos foram preparados em amostradores usando fita plástica de colagem dupla e metalizadas com evaporação de filme de carbono e posteriormente investigadas e escaneadas em um MEV JOEL 5600 LV. Acoplado ao MEV, um aparelho Noran - Voyager, operando na fixa de 0 a 20 kV, efetuou uma análise semi-

quantitativa das amostras, através da microanálise de raios-x por EED. O MEV teve por objetivo procurar estruturas com morfologia definida e conhecida como sendo os compostos H8 e H14, sendo que algumas destas estruturas foram fotomicrografadas.

3.3 Estudo de hidrólise dos compostos H8 e H14 em solução de NaCl contendo diferentes forças iônicas e pHs

Soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ contendo valores de pH de 3,0; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 7,5 foram preparadas a partir de soluções de HCl e NaCl p.a. Individualmente, 166 mg de cada composto sintetizado em condição de laboratório e amostra do FR, foram transferidos a frascos tipo "snap cap", aos quais foram adicionados posteriormente 50 mL de cada solução preparada e colocados em uma mesa agitadora circular. O pH das amostras foi diariamente ajustado, de acordo com a necessidade, utilizando-se para isto, soluções 0,01 mol L⁻¹; 0,1 mol L⁻¹ ou 1 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH, a fim de estabelecer o pH de equilíbrio desejado para cada tratamento.

Depois de atingido o equilíbrio, as soluções foram filtradas em papel de filtro de filtragem lenta, e determinadas, como descrito anteriormente, as concentrações de P, Fe, K, S nas soluções de equilíbrio. As concentrações de Na foram determinadas utilizando-se um fotômetro de chama CORNING 400 e os teores de Cl foram determinados através do Método de Mohr, por titulação da solução com AgNO₃ (LANARV, 1983).

Para o cálculo das atividades dos íons ortofosfato em cada situação de pH e força iônica foi utilizado o programa MINTEQ (Allison et al., 1991).

3.4 Avaliação dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise

Análises químicas para a determinação de P, K, Fe, S, Na e Cl, bem como difratometria de raios-x e MEV foram utilizadas para caracterizar os precipitados formados durante o estudo de hidrólise dos compostos H8 e H14, tal como descrito anteriormente.

A fim de produzir quantidade suficiente destes precipitados para estas análises, preparou-se um maior volume de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo valores de pH 5,0 e 7,0, utilizando-se para isto NaCl e HCl p.a. Para a obtenção do precipitado oriundo da hidrólise do composto H8, foram inseridos dentro de um béquer de 2 L, 4,98 g do composto Fe – K – P e 1,5 L da solução preparada anteriormente, contendo o pH desejado. Esta quantidade foi calculada seguindo a proporção utilizada no estudo de hidrólise. O mesmo procedimento foi efetuado para o composto H14. A correção do pH de cada amostra foi efetuada, utilizando-se para isto dados obtidos da quantidade de NaOH adicionada aos mesmos tratamentos quando efetuado o estudo de hidrólise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos compostos H8 e H14

As diferentes produções dos compostos H8 e H14 sintetizados em laboratório forneceram quantidades suficientes dos materiais para posterior análise química, caracterização e estudo de hidrólise destas impurezas catiônicas. Para o composto H8, foram efetuadas quatro produções distintas, que forneceram 206,17g; 154,05 g; 163,15 g e 151,87 g da impureza catiônica, para respectivamente, a primeira, segunda, terceira e quarta produção. Três produções foram efetuadas para o H14 e geraram, na primeira, segunda e terceira produção, respectivamente, 80,06 g; 80,80 g e 107,93 g do composto. As quantidades obtidas seriam suficientes para estudos agronômicos em condições controladas, utilizando estas impurezas catiônicas tanto como fonte única de fósforo para as plantas, como também em mistura com outras fontes de P.

A diferença de quantidade precipitada nas diferentes produções, para ambos os compostos, pode ser devida ao início da precipitação das impurezas em tempos de ocorrência diferentes nas diversas produções. Nas produções onde foram obtidas maiores quantidades dos compostos, pode ter ocorrido um início de precipitação mais adiantado quando comparado a aquelas produções que garantiram menores quantidades de material, sendo que a oscilação de temperatura, pode adiantar ou atrasar o processo de precipitação. A quantidade de material perdido no processo de filtragem pode ter colaborado também para esta diferença observada. Devido à obtenção de diferentes produções, foram escolhidas aleatoriamente para serem utilizadas nos posteriores experimentos efetuados a quarta produção efetuada do compostos H8 e a primeira produção obtida para o composto H14.

Os métodos de síntese dos compostos do tipo Fe – K – P, H8 e H14, demonstraram ser eficazes, no sentido de produzir quantidade suficiente dos diferentes compostos, possibilitando assim, o prosseguimento do estudo.

4.2 Caracterização dos compostos H8 e H14

Análises químicas de P total, Fe e K presentes nos compostos H8 e H14 (Tabela 1) para as produções escolhidas e utilizadas no experimento, mostram que os valores da determinação analítica destes são similares às esperadas através da determinação da composição teórica destes elementos, utilizando para isto a fórmula estrutural de cada composto $[(\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ e } \text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$. A presença de enxofre na determinação analítica dos elementos presentes nos compostos do tipo Fe – K – P pode ser devido à utilização de reagentes que apresentam enxofre em sua composição, como o sulfato de ferro e sulfato de potássio. Este elemento deve estar presente na composição dos compostos do tipo Fe – K – P como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ residual, pois segundo Weast (1989) o reagente K_2SO_4 apresenta uma maior solubilidade quando comparado ao $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e, conseqüentemente, deve ser mais facilmente dissolvido durante o processo de síntese dos compostos. A maior quantidade de enxofre encontrada no composto H8 deve ser devido ao emprego de maior quantidade destes reagentes para a síntese deste composto, quando comparado ao composto H14. Na tabela 1 em anexos observa-se que os resultados analíticos obtidos das demais produções para P, Fe e K são semelhantes a aqueles esperados quando utilizados a fórmula estrutural de cada composto.

Tabela 1. Composição química dos compostos H8 e H14 (%), sintetizados em laboratório e utilizados no experimento de hidrólise, em comparação com determinação teórica destes compostos

Determinação	H8		H14	
	Composição teórica	Determinação analítica	Composição teórica	Determinação analítica
% do elemento em massa				
P total	20,82	19,98	23,55	23,30
P solúvel em CNA	-	19,78	-	21,75
P solúvel em água (PSA)	-	0,03	-	0,77
P disponível (CNA + PSA)	-	19,81	-	22,52
PSA/P disponível * 100	-	0,15	-	3,41
Fe	18,8	17,40	15,95	14,25
K	4,36	4,68	3,70	3,85
S	-	0,98	-	0,12

Os teores de P solúvel em CNA, PSA e P disponível que foram obtidos mostram que 99% e 97% do P total são considerados disponíveis para as plantas, segundo o critério da AOAC (1999), respectivamente para o H8 e H14 e esta alta disponibilidade de P é oriunda quase que exclusivamente do P solúvel em CNA. Prochnow (2001) verificou que a solubilidade em CNA+H₂O dos compostos H8 e H14 é de 19,3 % e de 22,8 %, valores que corresponderam a 95% e 97% do P total como sendo disponível. Frazier et al. (1991) citam o composto H8 como insolúvel em CNA, porém os autores não determinaram analiticamente o P solúvel em CNA, sendo que estas informações foram obtidas devido à baixa produção de massa seca de plantas que foram adubadas com P oriundo do composto H8 em estudo conduzido por Taylor et al. (1960), o qual caracteriza o H8 como sendo uma fonte pobre de P para as plantas. Os resultados

obtidos para o composto H14 corroboram com Frazier et al. (1991) que descrevem esta impureza como apresentando alta solubilidade em CNA.

A difratometria de raios-x mostrou que a localização dos picos e suas intensidades (Figura 1) são similares aos valores publicados por Frazier et al. (1991), para os compostos H8 e H14 puros até 46 e 52 graus 2-Theta, respectivamente. Após esta faixa de localização as intensidades das linhas espectrais são visualmente semelhantes a aquelas encontradas por Prochnow (2001), que trabalhou em uma faixa espectral até 65 graus 2-Theta. Para as demais produções do composto H8 (Figuras 1 e 2 em anexos) e do composto H14 (Figura 3 em anexos), verificou-se que resultados semelhantes foram obtidos quanto à localização dos picos e suas intensidades.

Análises por EED (Figura 2) indicam que os compostos apresentam em sua composição P, Fe, K e O, elementos os quais fazem parte da fórmula estrutural das impurezas catiônicas. O elemento H não aparece na EED devido ao seu baixo peso molecular. Fotomicrografias obtidas através de máquina fotográfica acoplada ao MEV mostram as estruturas de ambos compostos, sendo encontradas características morfológicas para o composto H8 e H14 como observado por Frazier et al. (1989), que descreveram o H8 como cristais cilíndricos alongados (Figura 3) e o H14 como placas pseudohexagonais (Figura 4).

Os resultados obtidos na análise química, difratometria de raios-x, MEV e EED confirmam que em todas as produções efetuadas, ocorreu a precipitação dos compostos H8 e H14.

Figura 1 - Comparação dos difratogramas de raios-x obtidos em amostras de H8 (A) e H14 (B) e linhas espectrais dos compostos puros (Frazier et al., 1991)

Figura 2 - Análise de EED dos compostos H8 (A) e H14 (B)

Figura 3 - Fotomicrografia MEV de amostras do composto H8 mostrando cristais cilíndricos alongados de $\text{Fe}_3\text{KH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Figura 4 - Fotomicrografia MEV de amostras do composto H14 mostrando placas pseudo-hexagonais de $\text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.3 Porcentagem de P liberado e atividade dos íons ortofosfato

Ao atingir o pH desejado ou próximo deste (Tabelas 2, 3 e 4 em anexos) após estudo de hidrólise dos compostos H8, H14 e FR em soluções de NaCl de diferentes forças iônicas, as concentrações de P (Tabelas 5, 6 e 7 em anexos), K (Tabelas 8, 9 e 10 em anexos), Fe (Tabelas 11, 12 e 13 em anexos), S, Na e Cl foram determinadas analiticamente e os resultados obtidos convertidos para unidades a serem usadas no programa MINTEQ. As concentrações de S (Tabelas 14, 15 e 16 em anexos) encontradas após a hidrólise são devidas ao S residual presente nos compostos H8 e H14 e a presença de S no FR, sendo estas concentrações consideradas baixas. Nas tabelas 17, 18 e 19 em anexos observa-se que as concentrações de Na obtidas analiticamente são próximas as concentrações calculadas esperadas deste elemento devido ao uso de NaCl como solução teste e da solução de NaOH usada para corrigir o pH. Observou-se nas tabelas 20, 21 e 22 em anexos resultados semelhantes das concentrações de Cl calculadas esperadas devido ao uso de NaCl e HCl e as concentrações determinadas analiticamente.

As quantidades de NaOH adicionadas as soluções para se atingir o pH de equilíbrio desejado no estudo de hidrólise (Figura 5 e Tabelas 2, 3 e 4 em anexos) mostram que houve uma tendência clara de aumento desta quantidade para os compostos H8 e H14 com o aumento do pH de equilíbrio. A adição de NaOH foi realizada devido a acidificação do meio pela liberação de ácido fosfórico dos compostos durante o processo de agitação, como sugerido por Prochnow (2001), sendo as reações propostas, respectivamente para o composto H8 e H14:

A adição de NaOH às soluções foi maior para o composto H14 do que para o composto H8, o que pode ser explicado pela maior porcentagem de liberação de P oriundo do composto H14 (Figura 6) e também pelas reações citadas anteriormente, as quais demonstram que a liberação de H_3PO_4 é maior para o composto H14 quando em comparação ao H8, o que conseqüentemente levaria a adição de maior quantidade de NaOH para se corrigir o pH quando utilizado o composto H14 em comparação ao H8.

Para os tratamentos que receberam o fosfato de rocha de Catalão, a solução de NaOH foi adicionada somente quando o pH de equilíbrio era de 7,0 e 7,5 (Figura 5). Nos outros valores de pH houve a necessidade de adição de HCl, pois a apatita teve a capacidade de alcalinizar o meio, sendo que a quantidade adicionada decresceu com o aumento do pH até 6,5, para todas as concentrações de NaCl, o que pode ser explicado devido à tendência decrescente de liberação de P ao meio com o aumento do pH (Figura 7). Prochnow (2001) em um estudo de hidrólise dos compostos H8, H14 e FR de Patos de Minas obteve resultados semelhantes e observou que ocorria a necessidade de adição de KOH a solução que recebeu o FR quando o pH de equilíbrio era de 6,5, 7,0 e 7,5, sendo que para os demais valores de pH houve a necessidade de adição de HCl. Vários autores descrevem o fato de que a maior eficiência dos fosfatos naturais a base de apatita dá-se em condições de pH ácido e a performance do FR diminui com o aumento do pH (Chien & Menon, 1995a; Chien & Menon, 1995b; Prochnow, 2001). A reação de dissolução de fosfatos naturais a base de apatita (Horowitz, et al., 2003) pode ser representada segundo a reação a seguir:

Esta reação mostra que a dissolução de P ao meio é dependente da presença de íons H^+ na solução e a maior liberação de P ocorre quanto maior a concentração de H^+ . A diminuição do pH favorece o aparecimento de prótons, que auxiliam na dissolução da estrutura da apatita e por conseqüência ocorre uma maior liberação de P ao meio. Com o

aumento do pH, e conseqüentemente a diminuição de íons H^+ no meio, a reação tende a esquerda, o que levaria a uma menor liberação de P ao meio.

Figura 5 - Quantidade de OH (meq) adicionada como NaOH para se obter o pH final de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

As Figuras 6 e 7 mostram claramente que para os compostos que apresentam Fe em sua composição, a porcentagem de liberação de P para o meio aumenta com o aumento do pH e para o FR de Catalão ocorre o inverso. Para o composto H14 a porcentagem de liberação de P aumentou com o aumento do pH. Para o H8 o efeito existe, porém em menores valores de porcentagem de liberação de P com o aumento do pH. Estes dados corroboram com dados obtidos por Prochnow (2001) que verificou que o composto H14 apresentou maior porcentagem de liberação de P quando comparado ao composto H8.

Figura 6 - P liberado através da reação de hidrólise dos compostos H8 (A) e H14 (B) em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Figura 7 - P liberado através da reação de hidrólise do fosfato de rocha de Catalão em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Para o composto H8 (Figura 6 A) ocorreu a tendência de maior liberação de fósforo ao meio com a diminuição da força iônica. Porém a partir de pH 5,0 observou-se uma inversão na porcentagem de P liberado nas soluções de NaCl com forças iônicas de 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹, sendo que a partir deste ponto não houve tendência a diferença quanto a porcentagem de P liberado, ocorrendo uma equivalência de liberação de P com o aumento do pH para ambas forças iônicas.

Não houve tendência a diferença quanto a porcentagem de P liberado ao meio, para o composto H14 (Figura 6 B) e para o FR (Figura 7) em diferentes forças iônicas de NaCl, o que pode ser devido a porcentagem de liberação de P ao meio de ambos compostos serem de valores mais elevados quando comparados ao H8. Esta maior porcentagem de liberação de P pode ter ultrapassado os limites onde poderia ocorrer efeito da força iônica.

Para todas as concentrações de NaCl utilizadas verificou-se que a porcentagem de P liberado era bem superior para o composto H14 quando comparado ao composto H8 (Figuras 8 e 9). A porcentagem de P liberado do FR mostrou tendência decrescente com o aumento do pH para todas concentrações de NaCl, sendo que para as forças iônicas $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, a partir do pH 6,0 não houve liberação de P ao meio. O mesmo ocorreu na solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a partir do pH 7,0.

Figura 8 - P liberado através da reação de hidrólise dos compostos H8, H14 e fosfato de rocha de Catalão em função do pH de equilíbrio de solução de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 9 - P liberado através da reação de hidrólise dos compostos H8, H14 e fosfato de rocha de Catalão em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (A); 0,1 mol L⁻¹ (B)

Após o uso do programa MINTEQ para os cálculos das atividades dos íons ortofosfatos, gráficos foram montados utilizando a soma das atividades obtidas dos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , por serem estas as formas de P que são absorvidas pelas plantas (Havlin, et al., 1991). A ampla faixa de pH adotada faz com que haja, em pH abaixo de 7,2, a predominância da forma H_2PO_4^- e acima deste pH prevalece a espécie HPO_4^{2-} . Caso a soma das duas formas de P não fosse efetuada, e utilizada apenas a forma H_2PO_4^- , ocorreria um decréscimo da atividade de íons ortofosfato com o aumento do pH, pois a partir do pH 5,0, que é o máximo do aparecimento da espécie H_2PO_4^- , a sua quantidade cairá, pois a partir deste valor de pH começa a ocorrer em maiores porcentagens a espécie HPO_4^{2-} .

A atividade dos íons ortofosfato foi maior para o composto H14 em comparação ao H8, o qual apresentou maior atividade destes íons do que o FR em todas as concentrações de NaCl (Figura 10), o que era esperado, devido a porcentagem de liberação de fósforo destes compostos, como citado anteriormente. Estas diferenças das atividades dos compostos confirmam comentários de Frazier et al. (1991) que citam respectivamente, o composto H8 como sendo uma ineficiente fonte de P para as plantas e o composto H14 uma fonte de maior disponibilidade de P para as plantas. Estes dados sugerem uma melhor eficiência de fertilizantes que contenham o composto H14, quando comparado a aqueles que apresentem o composto H8 em sua composição.

Figura 10 - Atividade dos íons $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ oriundos da reação de hidrólise dos compostos H8, H14 e fosfato de rocha de Catalão em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (A); 0,05 mol L⁻¹ (B) e 0,1 mol L⁻¹ (C)

Para o composto H8 quando utilizado a concentração de NaCl de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ houve uma leve propensão ao aumento da atividade dos íons ortofosfato com o aumento do pH (Figura 11 A), enquanto que para as demais concentrações de NaCl não foi possível verificar qualquer tendência com o aumento do pH. Nas soluções de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,5 e 5,2, respectivamente, houve um aumento na porcentagem do par NaHPO_4^- , o que diminuiu em pequenos valores a atividade dos íons ortofosfato com o aumento do pH (Tabela 2). Para o composto H14 (Figura 11 B) houve tendência do aumento da atividade com o aumento do pH de equilíbrio, porém a partir do pH 5,0, para as soluções de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e do pH 6,0 para NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ocorreu diminuição acentuada na atividade dos íons ortofosfato. Esta atividade decrescente com o aumento do pH pode ser explicada devido à alta porcentagem de formação do par sugerido NaHPO_4^- com o aumento do pH de equilíbrio (Tabela 3). Nota-se nesta tabela que o aumento da porcentagem da forma HPO_4^{2-} é sempre menor que a diminuição da porcentagem da forma H_2PO_4^- , com o aumento do pH, devido a maior porcentagem de formação do par NaHPO_4^- , que retirou o P que poderia estar na solução e por consequência estaria aumentando a atividade dos íons ortofosfato. Porém esta menor concentração de P que resta na solução vai estar sobre efeito da força iônica, o que ajuda de maneira mais intensa na queda de atividade dos íons ortofosfato no meio. Para o FR a atividade dos íons decresceu com o aumento do pH de equilíbrio (Figura 12). Na tabela 4 observa-se que houve também a tendência, com o aumento do pH da solução, de diminuição da forma H_2PO_4^- e aumento da forma HPO_4^{2-} .

No geral houve tendência das atividades dos íons ortofosfatos oriundos do H8, H14 e FR serem mais elevadas quanto menor a força iônica de NaCl, sendo encontrados alguns pontos discrepantes ao longo da faixa de pH para o composto H14 e FR. Segundo Sposito (1989), a atividade de um íon diminui com o aumento da força iônica, o que pode ser notado seguindo as equações a seguir, através das fórmulas para obtenção da força iônica de uma solução:

$$\log f_i = -A \cdot z^2 \cdot \mu \quad (1)$$

na qual A é um parâmetro que depende da constante dielétrica e z é a carga do íon e μ a força iônica, e:

$$a_i = c_i \cdot f_i \quad (2)$$

onde a_i é a atividade de um íon, c_i é a concentração do íon e f_i é o coeficiente de atividade.

Nota-se, utilizando a fórmula 1, que quanto maior for a força iônica (μ), maior será em termos negativos o $\log f_i$, ou seja, menor será o valor de f_i . Plotando este valor f_i na fórmula 2, verifica-se que quanto menor o valor f_i , menor será a atividade a_i para uma mesma concentração c_i . Neste caso, como observado na Figura 11, a atividade dos íons ortofosfato, para os compostos, é maior à medida que a concentração de NaCl diminui.

Como observado, houve tendência de maior liberação de P com o aumento do pH para o composto H14, porém a atividade não acompanhou esta tendência, ocorrendo uma diminuição a partir de pH 5,0 para as soluções de NaCl 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ e de pH 6,0 para a solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹. Como discutido anteriormente a diminuição da atividade deve ter ocorrido em função do aumento da quantidade da espécie NaHPO_4^- . Tal informação é importante na medida em que não se deve interpretar maiores quantidades de P liberado como realmente disponíveis às plantas. É bem verdade que na situação dos solos não existirão normalmente concentrações tão elevadas de Na como no estudo de hidrólise realizado, porém a presença de outros cátions trocáveis (ex.: cálcio) poderá levar a efeitos semelhantes na diminuição da atividade do P liberado dos compostos H8 e H14. Os dados obtidos demonstram a importância de estudos específicos onde se leva em consideração à atividade e não simplesmente a concentração do elemento na solução.

Figura 11 - Atividade dos íons $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ oriundos das reações de hidrólise dos compostos H8 (A) e H14 (B) em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L^{-1} ; 0,05 mol L^{-1} e 0,1 mol L^{-1}

Figura 12 - Atividade dos íons $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ oriundos das reações de hidrólise do composto FR em função do pH de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L^{-1} ; 0,05 mol L^{-1} e 0,1 mol L^{-1}

A porcentagem de liberação de P a solução de equilíbrio oriundo do composto H14 estava entre 48 e 60%, enquanto que para o composto H8 esta liberação atingiu o máximo de 3%. Os valores de atividade apresentaram a mesma tendência, sendo que a atividade de íons ortofosfato oriundos do H14 foi mais elevado quando comparado ao H8. Os dados obtidos neste tópico sugerem que se compararmos dois fertilizantes similares quimicamente e que contenham H8 ou H14 nas mesmas proporções, aqueles que apresentarem o composto H14 poderão apresentar uma maior eficiência agrônômica quando comparado aos que contiverem o composto H8 em sua composição.

Tabela 2. Distribuição percentual de formas de P presentes em solução de equilíbrio resultante da hidrólise de H8 em diferentes concentrações de NaCl¹

H8 – NaCl 0,01 mol L⁻¹								
Composto	pH equilíbrio							
	3,0	3,9	4,7	5,2	6,1	6,5	6,9	7,4
HPO ₄ ²⁻	-	0,066	0,424	1,33	9,633	20,939	39,294	64,941
H ₂ PO ₄ ⁻	87,032	96,713	97,757	97,096	88,522	76,599	57,227	29,909
H ₃ PO ₄	11,01	1,54	0,247	0,077	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	-	0,03	0,086	0,595	1,326	2,546	4,503
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	1,344	1,525	1,448	1,313	1,14	1,011	0,772	0,432
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	-	-	-	-	0,013	0,024
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	-	0,024	0,053	0,1	0,165
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,095	0,092	0,093	0,093	0,073	0,063	0,047	0,024
FeHPO ₄ ⁺	0,486	0,057	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,024	-	-	-	-	-	-	-
H8 – NaCl 0,05 mol L⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,0	3,9	4,9	5,2	6,2	6,5	7,0	7,4
HPO ₄ ²⁻	-	0,083	0,846	1,675	13,984	23,833	45,698	60,283
H ₂ PO ₄ ⁻	83,207	91,487	92,909	92,267	77,014	65,781	39,887	20,947
H ₃ PO ₄	9,494	1,314	0,133	0,066	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,025	0,212	0,399	3,695	5,985	11,473	16,7
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	6,293	6,921	5,815	5,471	5,069	4,115	2,494	1,446
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	-	-	0,091	0,141	0,27	0,433
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	-	0,045	0,069	0,132	0,166
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,046	0,128	0,078	0,103	0,095	0,073	0,045	0,022
FeHPO ₄ ⁺	0,888	0,04	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,059	-	-	-	-	-	-	-
H8 – NaCl 0,1 mol L⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,0	4,0	4,7	5,2	6,0	6,5	6,9	7,4
HPO ₄ ²⁻	0,011	0,119	0,605	1,876	10,398	25,134	41,274	58,037
H ₂ PO ₄ ⁻	81,245	89,045	90,632	88,941	78,116	59,71	39,036	17,358
H ₃ PO ₄	8,718	0,955	0,194	0,06	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,047	0,202	3,692	3,692	8,931	15,101	21,837
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	9,496	9,632	8,24	8,345	7,549	5,774	3,887	1,777
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	-	0,134	0,134	0,325	0,565	0,84
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	0,025	0,025	0,062	0,097	0,13
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,064	0,11	0,09	0,078	0,078	0,062	0,039	0,016
FeHPO ₄ ⁺	0,428	0,088	0,028	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,033	-	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Extraído do programa Visual Minteq.

Tabela 3. Distribuição percentual de formas de P presentes em solução de equilíbrio resultante da hidrólise de H14 em diferentes concentrações de NaCl¹

H14 – NaCl 0,01 mol L⁻¹								
Composto	pH equilíbrio							
	3	4,1	5,0	5,5	6,0	6,6	7,0	7,5
HPO ₄ ²⁻	-	0,104	0,823	2,552	7,538	23,614	41,058	62,081
H ₂ PO ₄ ⁻	85,994	95,209	95,212	93,346	87,722	68,618	47,497	22,711
H ₃ PO ₄	10,878	0,957	0,12	0,037	0,011	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,018	0,141	0,435	1,285	4,559	8,713	13,371
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	2,731	3,395	3,387	3,312	3,098	2,76	2,1	1,019
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	-	-	0,017	0,069	0,145	0,226
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	0,024	0,06	0,194	0,352	0,526
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,324	0,307	0,307	0,288	0,223	0,182	0,131	0,062
FeHPO ₄ ⁺	0,06	-	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
H14 – NaCl 0,05 mol L⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,0	4,1	5,0	5,5	6,0	6,4	7,0	7,4
HPO ₄ ²⁻	-	0,13	1,035	3,165	9,149	19,121	42,354	55,245
H ₂ PO ₄ ⁻	83,11	90,437	90,302	87,356	79,856	66,442	36,968	19,196
H ₃ PO ₄	9,483	0,82	0,103	0,032	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,048	0,363	1,151	3,318	7,389	16,149	22,297
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	7,021	8,206	7,901	7,916	7,213	6,396	3,51	1,93
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	0,012	0,039	0,113	0,267	0,576	0,843
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	0,029	0,078	0,163	0,329	0,427
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,321	0,348	0,273	0,312	0,263	0,218	0,111	0,057
FeHPO ₄ ⁺	0,049	-	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
H14 – NaCl 0,1 mol L⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,1	4,0	5,1	5,5	5,9	6,4	7,0	7,5
HPO ₄ ²⁻	0,014	0,117	1,45	3,528	8,237	20,459	42,61	56,721
H ₂ PO ₄ ⁻	82,393	87,679	86,514	83,812	77,907	61,187	32,011	13,475
H ₃ PO ₄	7,022	0,941	0,074	0,028	0,011	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,053	0,677	1,645	3,745	9,681	19,953	26,403
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	10,238	10,893	10,998	10,637	9,639	7,88	4,079	1,707
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	0,032	0,078	0,174	0,469	0,956	1,257
KHPO ₄ ⁻	-	-	0,01	0,025	0,057	0,142	0,295	0,392
KH ₂ PO ₄ (aq)	0,283	0,301	0,254	0,246	0,229	0,179	0,093	0,039
FeHPO ₄ ⁺	0,041	0,012	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Extraído do programa Visual Minteq.

Tabela 4. Distribuição percentual de formas de P presentes em solução de equilíbrio resultante da hidrólise de FR em diferentes concentrações de NaCl¹

FR – NaCl 0,01 mol L ⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,1	4,2	5,2	5,6	6,1	6,7	7,0	7,5
HPO ₄ ²⁻	-	0,132	1,319	3,243	-	-	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	84,498	96,673	96,272	94,235	-	-	-	-
H ₃ PO ₄	8,491	0,772	0,077	0,03	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,015	0,143	0,352	-	-	-	-
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	1,91	2,341	2,176	2,13	-	-	-	-
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
KH ₂ PO ₄ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-
FeHPO ₄ ⁺	4,89	0,058	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,195	-	-	-	-	-	-	-
FR – NaCl 0,05 mol L ⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,0	4,1	5,0	5,6	5,9	6,5	7,0	7,3
HPO ₄ ²⁻	-	0,132	1,043	4,002	-	-	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	80,585	91,466	90,995	87,732	-	-	-	-
H ₃ PO ₄	9,195	0,829	0,104	0,025	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,044	0,344	1,269	-	-	-	-
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	6,361	7,523	7,485	6,93	-	-	-	-
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	0,011	0,038	-	-	-	-
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
KH ₂ PO ₄ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-
FeHPO ₄ ⁺	3,6	-	0,016	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,239	-	-	-	-	-	-	-
FR – NaCl 0,1 mol L ⁻¹								
Composto	pH de equilíbrio							
	3,0	4,1	5,2	5,6	6,1	6,7	7,0	7,4
HPO ₄ ²⁻	0,011	0,148	1,822	4,389	12,191	31,533	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	79,644	88,178	86,37	82,999	72,75	47,266	-	-
H ₃ PO ₄	8,546	0,752	0,058	0,022	-	-	-	-
NaHPO ₄ ⁻	-	0,067	0,842	2,033	5,663	14,565	-	-
NaH ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	9,315	10,829	10,861	10,441	9,148	5,941	-	-
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	-	0,04	0,096	0,266	0,688	-	-
KHPO ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
KH ₂ PO ₄ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-
FeHPO ₄ ⁺	2,298	0,019	-	-	-	-	-	-
FeH ₂ PO ₄ ²⁺	0,177	-	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Extraído do programa Visual Minteq

4.3 Identificação dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise

Os precipitados formados durante hidrólise dos compostos H8 e H14 apresentaram coloração diferente das impurezas catiônicas originais. Para o composto H14 ocorreu o aparecimento de precipitados com coloração amarela - vermelho, sendo que foram obtidos 4,00 g do precipitado. Para o composto H8 o precipitado se apresentava amarelo-claro e rendeu 4,5 g do material. A correção do pH das soluções foi efetuada conforme a necessidade utilizando-se para isto dados obtidos no estudo de hidrólise quanto a adição de NaOH as soluções de equilíbrio (Tabelas 2, 3 e 4 em anexos), sendo que cálculos foram efetuados para garantir a adição de NaOH em quantidades idênticas as realizadas no estudo de hidrólise.

A análise química destes (Tabela 5), mostrou que a porcentagem dos elementos em massa dos precipitados oriundos da hidrólise do H8 eram semelhantes a da determinação teórica destes elementos obtidos através da fórmula original do composto, tanto no tratamento de NaCl 0,01 mol L⁻¹ com pH 5,0 como para o de pH 7,0. Estes dados estão em concordância aos resultados mostrados nas Figuras 6 (A) que mostram a baixa porcentagem de liberação de P do H8. Devido a esta baixa liberação de P a estrutura do composto manteve-se possivelmente com pouca alteração, e com isso a determinação analítica apresentava pequena diferença aos dados originais, bem como os difratogramas de raios-x, os quais mostraram que os picos e suas intensidades eram idênticos ao do composto H8 original (Figura 13).

Para o composto H14, as análises químicas dos elementos dos precipitados deram resultados diferentes aos elementos obtidos através da fórmula do composto. A Figura 6 (B) mostra a grande porcentagem de liberação de P no estudo de hidrólise. Devido a esta alta porcentagem de liberação de P, a estrutura original do composto não se manteve intacta e com isso ocorreu a precipitação de outros compostos. Os difratogramas de raios-x comprovam esta hipótese, pois os picos do composto original não são idênticos aos picos do composto que precipitou (Figura 14). Para o pH 5 notam-se picos com alguma semelhança aos dos dados originais do composto, porém isto pode ser pequenas quantidades de H14 que restaram do estudo de hidrólise e não se

solubilizaram em solução. Para o pH 7,0 observa-se que os picos não são semelhantes aos dos compostos originais que serviram como comparação. Devido a isto pode ter ocorrido à precipitação de novos compostos a base de Fe, como presença de estrengita amorfa, a qual não poderia ser encontrada nos difratogramas de raios-x efetuados. A mudança na coloração do composto original pode ser devido à formação de novos compostos, sendo que quando verificado os possíveis minerais que poderiam ter precipitados utilizando para isto arquivos no banco de dados do programa e em livros especializados, verificou-se que alguns picos presentes poderiam indicar a presença de estrengita.

Análises de EED dos precipitados obtidos em solução com pH 7,0 (Figura 15) revelam um difratograma muito próximo do obtido para o H8 original (Figura 2 A). No caso do precipitado obtido a partir da hidrólise do composto H14, o difratograma sugere maior relação Fe:P do que no composto original (Figura 2 B), o que é mais um indício favorável à hipótese da formação de estrengita amorfa como um dos precipitados oriundos do H14.

Prochnow (2001) sugeriu a possível precipitação de estrengita durante a hidrólise dos compostos H8 e H14. Porém neste trabalho foi efetuada apenas uma suposição dos possíveis elementos que seriam formados através de reação de hidrólise destes compostos na presença de água. O autor indica que esta proposta foi efetuada devido à baixa % do elemento Fe nas soluções de equilíbrio, e com isso poderia ocorrer à precipitação de algum composto contendo Fe. Os mesmos baixos teores deste elemento podem ser observados na Tabela 11, 12 e 13 em anexos. Na tabela 5, verifica-se a grande porcentagem do elemento que ficou retido como H8 original ou como um novo precipitado a base de Fe para o composto H14.

Tabela 5. Composição química dos precipitados oriundos do estudo de hidrólise

Determinação	% do elemento, em massa					
	Determinação teórica	H8		Determinação teórica	H14	
		Determinação analítica			Determinação analítica	
		pH 5	pH 7		pH 5	pH 7
P total	20,82	19,50	18,66	23,55	13,90	12,45
Fe	18,8	16,80	16,30	15,95	15,30	15,65
K	4,36	4,31	4,31	3,70	2,32	2,15
S	-	0,52	0,60	-	0,03	0,04
Na	-	1,84	2,64	-	1,84	3,56
Cl	-	0,06	0,06	-	0,03	0,02

Figura 13 - Comparação dos difratogramas de raios-x obtidos em amostras de precipitados oriundos da hidrólise do H8 em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ a pH 5,0 (A) e 7,0 (B) e linhas espectrais dos compostos puros (Frazier et al., 1991)

Figura 14 - Comparação dos difratogramas de raios-x obtidos em amostras de precipitados oriundos da hidrólise do H14 em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ a pH 5,0 (A) e 7,0 (B) e linhas espectrais dos compostos puros (Frazier et al., 1991)

Figura 15 – Análise de EED dos precipitados formados durante estudo de hidrólise dos compostos H8 (A) e H14 (B) em valores de pH 7,0

5 CONCLUSÕES

- a) Os métodos de síntese se mostraram eficazes na precipitação dos compostos H8 e H14 com a produção de quantidades suficientes de material para posteriores análises e possíveis estudos agronômicos;
- b) A porcentagem de P liberado tendeu a aumentar para ambos os compostos do tipo Fe – K – P com o aumento do pH. Tendência oposta foi observada para o FR. O composto H14 apresentou porcentagem de P liberado bem superior quando comparado ao H8;
- c) A atividade de íons ortofosfato para o composto H8 tendeu a aumentar com o aumento do pH de equilíbrio para a solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹, enquanto que para as demais soluções tal tendência não foi observada. Para o H14 a atividade de ortofosfato tendeu a aumentar até valores de pH 6,0 para a solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ e 5,0 para as soluções de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹. Após estes valores de pH observou-se tendência a diminuição da atividade de íons ortofosfato, devido provavelmente ao aparecimento do par NaHPO₄⁻;
- d) Para ambos os compostos do tipo Fe – K – P, observou-se tendência de diminuição da atividade de íons ortofosfato com o aumento da força iônica;
- e) Os precipitados retidos no papel de filtro após o estudo de hidrólise se mostraram como sendo basicamente cristais de H8. Para o composto H14 ocorreu a formação de um novo composto a base de Fe, possivelmente estrengita amorfa;

- f) Se compararmos fertilizantes que apresentem composições químicas semelhantes, exceção feita à presença de H8 ou H14 em proporções idênticas, pode-se dizer que aqueles com presença de H14 deverão ser fontes mais eficientes no fornecimento de P para as plantas quando comparados a aqueles que apresentarem H8 em sua composição.

ANEXOS

Tabela 1. Composição química das diferentes produções dos compostos H8 e H14 produzidos em condições de laboratório

Determinação	% do elemento, em massa		
	H8 – Produção 1	H8 – Produção 2	H8 – Produção 3
P total	19,97	19,91	20,22
P solúvel em CNA	19,94	19,83	20,10
P solúvel em água (PSA)	0,02	0,00	0,03
P disponível (CNA + PSA)	19,96	19,83	20,13
PSA/P disponível * 100	0,10	0,00	0,14
Fe	17,53	16,32	16,18
K	4,68	4,66	4,58
S	0,96	1,1	0,89

Determinação	% do elemento, em massa	
	H14 – Produção 2	H14 – Produção 3
P total	23,44	23,23
P solúvel em CNA	22,98	21,21
P solúvel em água (PSA)	0,98	1,01
P disponível (CNA + PSA)	23,96	22,22
PSA/P disponível * 100	4,09	4,54
Fe	14,55	14,10
K	3,85	3,75
S	0,12	0,15

Figura 1 - Difrátogramas de raios-x da produção 1 (A) e produção 2 (B) do composto H8 sintetizado em laboratório

Figura 2 - Difratoograma de raios-x da produção 3 do composto H8 sintetizado em laboratório

Figura 3 - Difratogramas de raios-x da produção 2 (A) e produção 3 (B) do composto H14 sintetizado em laboratório

Tabela 2. Quantidade de OH⁻ e H⁺ (meq) adicionada como NaOH para se obter o pH final de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,01 mol L⁻¹ e 0,01 mol L⁻¹, utilizando-se o composto H8

Fonte	Conc.	pH	pH	Gotas NaOH adic. ⁽³⁾			Gotas HCl adic. ⁽⁴⁾			Volume NaOH adicionado			Volume HCl adicionado			OH adicionado (meq)			H adicionado (meq)			OH	H	Saldo
				0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	total	total	(meq)
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(mol L ⁻¹)			(mol L ⁻¹)			(mL)			(mL)									(meq)	(meq)	
H8	0,01	3	3	5	14	0	7	4	0	0,23	0,64	0,00	0,32	0,18	0,00	0,002	0,064	0,000	0,003	0,018	0,000	0,066	0,021	0,045
H8	0,01	4	3,9	7	6	0	0	1	0	0,32	0,27	0,00	0,00	0,05	0,00	0,003	0,027	0,000	0,000	0,005	0,000	0,030	0,005	0,026
H8	0,01	5	4,7	45	18	1	11	0	0	2,05	0,82	0,05	0,50	0,00	0,00	0,020	0,082	0,045	0,005	0,000	0,000	0,148	0,005	0,143
H8	0,01	5,5	5,2	185	19	1	5	0	0	8,41	0,86	0,05	0,23	0,00	0,00	0,084	0,086	0,045	0,002	0,000	0,000	0,216	0,002	0,214
H8	0,01	6	6,1	167	38	1	0	0	0	7,59	1,73	0,05	0,00	0,00	0,00	0,076	0,173	0,045	0,000	0,000	0,000	0,294	0,000	0,294
H8	0,01	6,5	6,5	162	55	1	0	0	0	7,36	2,50	0,05	0,00	0,00	0,00	0,074	0,250	0,045	0,000	0,000	0,000	0,369	0,000	0,369
H8	0,01	7	6,9	124	60	2	2	0	0	5,64	2,73	0,09	0,09	0,00	0,00	0,056	0,273	0,091	0,001	0,000	0,000	0,420	0,001	0,419
H8	0,01	7,5	7,4	40	87	3	2	0	0	1,82	3,95	0,14	0,09	0,00	0,00	0,018	0,395	0,136	0,001	0,000	0,000	0,550	0,001	0,549
H8	0,05	3	3	2	13	0	0	0	0	0,09	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001	0,059	0,000	0,000	0,000	0,000	0,059	0,000	0,059
H8	0,05	4	3,9	7	18	1	0	0	0	0,32	0,81	0,05	0,00	0,00	0,00	0,003	0,081	0,045	0,000	0,000	0,000	0,129	0,000	0,129
H8	0,05	5	4,9	150	26	2	20	7	0	6,75	1,17	0,09	0,90	0,32	0,00	0,068	0,117	0,090	0,009	0,032	0,000	0,275	0,041	0,234
H8	0,05	5,5	5,2	196	32	2	3	0	0	8,82	1,44	0,09	0,14	0,00	0,00	0,088	0,144	0,090	0,001	0,000	0,000	0,322	0,001	0,321
H8	0,05	6	6,2	126	49	3	0	5	0	5,67	2,21	0,14	0,00	0,23	0,00	0,057	0,221	0,135	0,000	0,023	0,000	0,412	0,023	0,390
H8	0,05	6,5	6,5	161	51	3	0	7	0	7,25	2,30	0,14	0,00	0,32	0,00	0,072	0,230	0,135	0,000	0,032	0,000	0,437	0,032	0,405
H8	0,05	7	7	129	78	3	0	4	0	5,81	3,51	0,14	0,00	0,18	0,00	0,058	0,351	0,135	0,000	0,018	0,000	0,544	0,018	0,526
H8	0,05	7,5	7,4	42	101	2	0	6	0	1,89	4,55	0,09	0,00	0,27	0,00	0,019	0,455	0,090	0,000	0,027	0,000	0,563	0,027	0,536
H8	0,1	3	3	30	11	0	0	0	0	1,35	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,014	0,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,063
H8	0,1	4	4	24	37	0	6	0	0	1,08	1,67	0,00	0,27	0,00	0,00	0,011	0,167	0,000	0,003	0,000	0,000	0,177	0,003	0,175
H8	0,1	5	4,7	153	58	0	24	1	0	6,89	2,61	0,00	1,08	0,05	0,00	0,069	0,261	0,000	0,011	0,005	0,000	0,330	0,015	0,315
H8	0,1	5,5	5,2	145	63	0	25	2	0	6,53	2,84	0,00	1,13	0,09	0,00	0,065	0,284	0,000	0,011	0,009	0,000	0,349	0,020	0,329
H8	0,1	6	6	138	67	0	2	1	0	6,21	3,02	0,00	0,09	0,05	0,00	0,062	0,302	0,000	0,001	0,005	0,000	0,364	0,005	0,358
H8	0,1	6,5	6,5	144	69	2	0	1	0	6,48	3,11	0,09	0,00	0,05	0,00	0,065	0,311	0,090	0,000	0,005	0,000	0,465	0,005	0,461
H8	0,1	7	6,9	99	88	1	0	1	0	4,46	3,96	0,05	0,00	0,05	0,00	0,045	0,396	0,045	0,000	0,005	0,000	0,486	0,005	0,481
H8	0,1	7,5	7,4	74	83	5	11	2	0	3,33	3,74	0,23	0,50	0,09	0,00	0,033	0,374	0,225	0,005	0,009	0,000	0,632	0,014	0,618

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Gotas de NaOH adicionada; ⁽⁴⁾ Gotas de HCl adicionada.

Tabela 3. Quantidade de OH⁻ e H⁺ (meq) adicionada como NaOH para se obter o pH final de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,01 mol L⁻¹ e 0,01 mol L⁻¹, utilizando-se o composto H14

Fonte	Conc.	pH	pH	Gotas NaOH adic. ⁽³⁾			Gotas HCl adic. ⁽⁴⁾			Volume NaOH adicionado			Volume HCl adicionado			OH adionado (meq)			H adicionado (meq)			OH	H	Saldo
				0,01	0,1	1	0,01	0,01	0,1	1	0,1	(meq)	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	total	total	(meq)
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(mol L ⁻¹)			(mol L ⁻¹)			(mL)			(mL)									(meq)	(meq)	
H14	0,01	3	3	0	15	13	0	0	0	0,00	0,68	0,59	0,00	0,00	0,00	0,000	0,068	0,585	0,000	0,000	0,000	0,653	0,000	0,653
H14	0,01	4	4,1	0	21	13	2	0	2	0,00	0,95	0,59	0,09	0,00	0,09	0,000	0,095	0,585	0,001	0,000	0,090	0,680	0,091	0,589
H14	0,01	5	5	0	10	17	0	0	0	0,00	0,45	0,77	0,00	0,00	0,00	0,000	0,045	0,765	0,000	0,000	0,000	0,810	0,000	0,810
H14	0,01	5,5	5,5	0	0	20	0	0	0	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,900	0,000	0,000	0,000	0,900	0,000	0,900
H14	0,01	6	6	0	0	20	0	0	0	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,900	0,000	0,000	0,000	0,900	0,000	0,900
H14	0,01	6,5	6,6	0	5	30	0	0	0	0,00	0,23	1,35	0,00	0,00	0,00	0,000	0,023	1,350	0,000	0,000	0,000	1,373	0,000	1,373
H14	0,01	7	7	0	0	35	0	0	0	0,00	0,00	1,58	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	1,575	0,000	0,000	0,000	1,575	0,000	1,575
H14	0,01	7,5	7,5	0	0	42	0	0	0	0,00	0,00	1,89	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	1,890	0,000	0,000	0,000	1,890	0,000	1,890
H14	0,05	3	3	0	11	15	0	0	0	0,00	0,50	0,68	0,00	0,00	0,00	0,000	0,050	0,675	0,000	0,000	0,000	0,725	0,000	0,725
H14	0,05	4	4,1	0	7	20	3	6	1	0,00	0,32	0,90	0,14	0,27	0,05	0,000	0,032	0,900	0,001	0,027	0,045	0,932	0,073	0,858
H14	0,05	5	5	0	3	17	1	5	0	0,00	0,14	0,77	0,05	0,23	0,00	0,000	0,014	0,765	0,000	0,023	0,000	0,779	0,023	0,756
H14	0,05	5,5	5,5	0	7	19	0	0	0	0,00	0,32	0,86	0,00	0,00	0,00	0,000	0,032	0,855	0,000	0,000	0,000	0,887	0,000	0,887
H14	0,05	6	6	1	8	26	0	0	0	0,05	0,36	1,17	0,00	0,00	0,00	0,000	0,036	1,170	0,000	0,000	0,000	1,206	0,000	1,206
H14	0,05	6,5	6,4	0	12	26	0	0	0	0,00	0,54	1,17	0,00	0,00	0,00	0,000	0,054	1,170	0,000	0,000	0,000	1,224	0,000	1,224
H14	0,05	7	7	0	0	33	0	0	0	0,00	0,00	1,49	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	1,485	0,000	0,000	0,000	1,485	0,000	1,485
H14	0,05	7,5	7,4	0	0	42	0	0	0	0,00	0,00	1,89	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	1,890	0,000	0,000	0,000	1,890	0,000	1,890
H14	0,1	3	3,1	0	2	18	0	0	0	0,00	0,09	0,81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,009	0,810	0,000	0,000	0,000	0,819	0,000	0,819
H14	0,1	4	4	0	0	22	6	8	0	0,00	0,00	0,99	0,27	0,36	0,00	0,000	0,000	0,990	0,003	0,036	0,000	0,990	0,039	0,951
H14	0,1	5	5,1	0	12	16	0	0	0	0,00	0,54	0,72	0,00	0,00	0,00	0,000	0,054	0,720	0,000	0,000	0,000	0,774	0,000	0,774
H14	0,1	5,5	5,5	0	10	22	0	0	0	0,00	0,45	0,99	0,00	0,00	0,00	0,000	0,045	0,990	0,000	0,000	0,000	1,035	0,000	1,035
H14	0,1	6	5,9	1	24	24	0	0	0	0,05	1,08	1,08	0,00	0,00	0,00	0,000	0,108	1,080	0,000	0,000	0,000	1,188	0,000	1,188
H14	0,1	6,5	6,4	0	5	29	0	0	0	0,00	0,23	1,31	0,00	0,00	0,00	0,000	0,023	1,305	0,000	0,000	0,000	1,328	0,000	1,328
H14	0,1	7	7	0	6	37	0	0	0	0,00	0,27	1,67	0,00	0,00	0,00	0,000	0,027	1,665	0,000	0,000	0,000	1,692	0,000	1,692
H14	0,1	7,5	7,5	0	0	47	0	0	0	0,00	0,00	2,12	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	2,115	0,000	0,000	0,000	2,115	0,000	2,115

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Gotas de NaOH adicionada; ⁽⁴⁾ Gotas de HCl adicionada.

Tabela 4. Quantidade de OH⁻ e H⁺ (meq) adicionada como NaOH para se obter o pH final de equilíbrio de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,01 mol L⁻¹ e 0,01 mol L⁻¹, utilizando-se o FR

Fonte	Conc.	pH	pH	Gotas NaOH adic. ⁽³⁾			Gotas HCl adic. ⁽⁴⁾			Volume NaOH adicionado			Volume HCl adicionado			OH adicionado (meq)			H adicionado (meq)			OH	H	Saldo
				0,01	0,1	1	0,01	0,01	0,1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	total	total	(meq)
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(mol L ⁻¹)			(mol L ⁻¹)			(mL)			(mL)									(meq)	(meq)	
FR	0,01	3	3,1	3	3	0	0	32	1	0,14	0,14	0,00	0,00	1,44	0,05	0,001	0,014	0,000	0,000	0,144	0,045	0,015	0,189	-0,18
FR	0,01	4	4,2	0	12	1	5	11	3	0,00	0,54	0,05	0,23	0,50	0,14	0,000	0,054	0,045	0,002	0,050	0,135	0,099	0,187	-0,09
FR	0,01	5	5,2	5	10	4	4	5	4	0,23	0,45	0,18	0,18	0,23	0,18	0,002	0,045	0,180	0,002	0,023	0,180	0,227	0,204	0,02
FR	0,01	5,5	5,6	5	3	1	14	6	2	0,23	0,14	0,05	0,63	0,27	0,09	0,002	0,014	0,045	0,006	0,027	0,090	0,061	0,123	-0,06
FR	0,01	6	6,1	2	2	0	10	3	0	0,09	0,09	0,00	0,45	0,14	0,00	0,001	0,009	0,000	0,005	0,014	0,000	0,010	0,018	-0,01
FR	0,01	6,5	6,7	1	0	0	14	0	3	0,05	0,00	0,00	0,63	0,00	0,14	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,135	0,000	0,141	-0,14
FR	0,01	7	7	10	1	0	1	5	0	0,45	0,05	0,00	0,05	0,23	0,00	0,005	0,005	0,000	0,000	0,023	0,000	0,009	0,023	-0,01
FR	0,01	7,5	7,5	24	12	0	4	2	0	1,08	0,54	0,00	0,18	0,09	0,00	0,011	0,054	0,000	0,002	0,009	0,000	0,065	0,011	0,05
FR	0,05	3	3	10	1	0	0	53	0	0,45	0,05	0,00	0,00	2,39	0,00	0,005	0,005	0,000	0,000	0,239	0,000	0,009	0,239	-0,23
FR	0,05	4	4,1	0	0	0	10	11	1	0,00	0,00	0,00	0,45	0,50	0,05	0,000	0,000	0,000	0,005	0,050	0,045	0,000	0,099	-0,10
FR	0,05	5	5	0	5	4	9	2	4	0,00	0,23	0,18	0,41	0,09	0,18	0,000	0,023	0,180	0,004	0,009	0,180	0,203	0,193	0,01
FR	0,05	5,5	5,6	2	5	0	10	13	0	0,09	0,23	0,00	0,45	0,59	0,00	0,001	0,023	0,000	0,005	0,059	0,000	0,023	0,063	-0,04
FR	0,05	6	5,9	0	0	0	10	2	0	0,00	0,00	0,00	0,45	0,09	0,00	0,000	0,000	0,000	0,005	0,009	0,000	0,000	0,014	-0,01
FR	0,05	6,5	6,5	1	0	0	11	0	0	0,05	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,005	0,00
FR	0,05	7	7	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
FR	0,05	7,5	7,3	19	4	0	0	1	0	0,86	0,18	0,00	0,00	0,05	0,00	0,009	0,018	0,000	0,000	0,005	0,000	0,027	0,005	0,02
FR	0,1	3	3	0	1	0	0	48	0	0,00	0,05	0,00	0,00	2,16	0,00	0,000	0,005	0,000	0,000	0,216	0,000	0,005	0,216	-0,21
FR	0,1	4	4,1	0	20	0	9	12	2	0,00	0,90	0,00	0,41	0,54	0,09	0,000	0,090	0,000	0,004	0,054	0,090	0,090	0,148	-0,06
FR	0,1	5	5,2	0	13	0	20	12	0	0,00	0,59	0,00	0,90	0,54	0,00	0,000	0,059	0,000	0,009	0,054	0,000	0,059	0,063	0,00
FR	0,1	5,5	5,6	13	10	0	13	6	3	0,59	0,45	0,00	0,59	0,27	0,14	0,006	0,045	0,000	0,006	0,027	0,135	0,051	0,168	-0,12
FR	0,1	6	6,1	0	2	0	13	2	0	0,00	0,09	0,00	0,59	0,09	0,00	0,000	0,009	0,000	0,006	0,009	0,000	0,009	0,015	-0,01
FR	0,1	6,5	6,7	1	4	0	6	4	0	0,05	0,18	0,00	0,27	0,18	0,00	0,000	0,018	0,000	0,003	0,018	0,000	0,018	0,021	0,00
FR	0,1	7	7	4	0	0	0	1	0	0,18	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,002	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,002	0,005	0,00
FR	0,1	7,5	7,4	23	0	0	3	0	0	1,04	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,010	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,010	0,001	0,01

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Gotas de NaOH adicionada; ⁽⁴⁾ Gotas de HCl adicionada.

Tabela 5. Resultados analíticos e % de P liberado do composto H8 em solução de hidrólise utilizando-se NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Fonte	% P	Vol. Inic.	Vol. Adic.	Vol. Final	Resíduo	Alíq. ⁽⁶⁾	Conc. P	Qde total	Qde total	% P	Conc. P ₂ O ₅	Conc. PO ₄ ³⁻
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	P (mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	(mL) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(g)	mL	mg/L ⁽⁷⁾	P lib. (mg) ⁽⁸⁾	P ad. (mg) ⁽⁹⁾	liberado	mg/L ⁽¹⁰⁾	mg/L ⁽¹¹⁾
H8	0,01	3	3	166	19,98	50	1,36	51,3635	0,0043	5	12,042055	0,618 5221	33,1668	1,8648833	27,556191	36,870183
H8	0,01	4	3,9	166	19,98	50	0,64	50,6363	0,0051	5	14,282438	0,7232098	33,1668	2,1805233	32,682924	43,729752
H8	0,01	5	4,7	166	19,98	50	3,41	53,40875	0,0055	5	15,402629	0,8226352	33,1668	2,480297	35,246291	47,159537
H8	0,01	5,5	5,2	166	19,98	50	9,54	59,5445	0,0054	5	15,122581	0,9004665	33,1668	2,7149636	34,605449	46,302091
H8	0,01	6	6,1	166	19,98	50	9,36	59,3627	0,0058	5	16,242772	0,9642148	33,1668	2,9071687	37,168816	49,731875
H8	0,01	6,5	6,5	166	19,98	50	9,91	59,9081	0,0059	5	16,52282	0,9898508	33,1668	2,9844627	37,809657	50,589321
H8	0,01	7	6,9	166	19,98	50	8,54	58,5446	0,0067	5	18,763203	1,0984842	33,1668	3,3119993	42,93639	57,44889
H8	0,01	7,5	7,4	166	19,98	50	6,00	55,9994	0,007	5	19,603346	1,0977756	33,1668	3,3098629	44,858915	60,021229
H8	0,05	3	3	166	19,98	50	0,675	50,675	0,0036	5	10,081721	0,5108912	33,1668	1,5403693	23,070299	30,86806
H8	0,05	4	3,9	166	19,98	50	1,17	51,17	0,0037	5	10,361769	0,5302117	33,1668	1,5986218	23,711141	31,725507
H8	0,05	5	4,9	166	19,98	50	9,225	59,225	0,0035	5	9,801673	0,5805041	33,1668	1,7502565	22,429458	30,010614
H8	0,05	5,5	5,2	166	19,98	50	10,485	60,485	0,0036	5	10,081721	0,6097929	33,1668	1,8385641	23,070299	30,86806
H8	0,05	6	6,2	166	19,98	50	8,235	58,235	0,0037	5	10,361769	0,6034176	33,1668	1,8193422	23,711141	31,725507
H8	0,05	6,5	6,5	166	19,98	50	9,99	59,99	0,0038	5	10,641816	0,6384026	33,1668	1,9248241	24,351983	32,582953
H8	0,05	7	7	166	19,98	50	9,63	59,63	0,0045	5	12,602151	0,7514663	33,1668	2,2657183	28,837874	38,585076
H8	0,05	7,5	7,4	166	19,98	50	6,795	56,795	0,0059	5	16,52282	0,9384136	33,1668	2,8293763	37,809657	50,589321
H8	0,1	3	3	166	19,98	50	1,845	51,845	0,0026	5	7,2812428	0,377496	33,1668	1,1381744	16,661883	22,293599
H8	0,1	4	4	166	19,98	50	3,015	53,015	0,0029	5	8,1213862	0,4305553	33,1668	1,2981514	18,584408	24,865938
H8	0,1	5	4,7	166	19,98	50	10,62	60,62	0,0028	5	7,8413384	0,4753419	33,1668	1,433186	17,943566	24,008491
H8	0,1	5,5	5,2	166	19,98	50	10,575	60,575	0,0038	5	10,641816	0,644628	33,1668	1,9435943	24,351983	32,582953
H8	0,1	6	6	166	19,98	50	9,36	59,36	0,0039	5	10,921864	0,6483219	33,1668	1,9547314	24,992824	33,440399
H8	0,1	6,5	6,5	166	19,98	50	9,72	59,72	0,0043	5	12,042055	0,7191515	33,1668	2,1682874	27,556191	36,870183
H8	0,1	7	6,9	166	19,98	50	8,505	58,505	0,0045	5	12,602151	0,7372888	33,1668	2,2229725	28,837874	38,585076
H8	0,1	7,5	7,4	166	19,98	50	7,875	57,875	0,0052	5	14,562486	0,8428039	33,1668	2,5411069	33,323766	44,587198

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final; ⁽⁶⁾ Alíquota; ⁽⁷⁾ Concentração de P;

⁽⁸⁾ Quantidade total de P liberado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de P adicionado; ⁽¹⁰⁾ Concentração de P₂O₅; ⁽¹¹⁾ Concentração de PO₄³⁻.

Tabela 6. Resultados analíticos e % de P liberado do composto H14 em solução de hidrólise utilizando-se NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Fonte	% P	Vol. Inic.	Vol. Adic.	Vol. Final	Resíduo	Alíq. ⁽⁶⁾	Conc. P	Qde total	Qde total	% P	Conc. P ₂ O ₅	Conc. PO ₄ ³⁻
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	P (mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	(mL) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(g)	mL	mg/L ⁽⁷⁾	P lib. (mg) ⁽⁸⁾	P ad. (mg) ⁽⁹⁾	liberado	mg/L ⁽¹⁰⁾	mg/L ⁽¹¹⁾
H14	0,01	3	3	166	23,3	50	1,26	51,26	0,131	5	366,86262	18,805378	38,678	48,620347	839,50256	1123,2544
H14	0,01	4	4,1	166	23,3	50	1,71	51,71	0,1319	5	369,38305	19,100797	38,678	49,384139	845,27013	1130,9714
H14	0,01	5	5	166	23,3	50	1,215	51,215	0,145	5	406,06931	20,79684	38,678	53,76917	929,22039	1243,2969
H14	0,01	5,5	5,5	166	23,3	50	0,9	50,9	0,1528	5	427,91304	21,780774	38,678	56,313081	979,20604	1310,1777
H14	0,01	6	6	166	23,3	50	0,9	50,9	0,1578	5	441,91543	22,493495	38,678	58,155787	1011,2481	1353,05
H14	0,01	6,5	6,6	166	23,3	50	1,575	51,575	0,1598	5	447,51638	23,080658	38,678	59,673865	1024,065	1370,1989
H14	0,01	7	7	166	23,3	50	1,575	51,575	0,16	5	448,07648	23,109544	38,678	59,748551	1025,3466	1371,9138
H14	0,01	7,5	7,5	166	23,3	50	1,89	51,89	0,1641	5	459,55844	23,846487	38,678	61,653879	1051,6211	1407,0691
H14	0,05	3	3	166	23,3	50	1,17	51,17	0,1422	5	398,22797	20,377325	38,678	52,014819	911,27682	1219,2884
H14	0,05	4	4,1	166	23,3	50	1,665	51,665	0,1556	5	435,75438	22,51325	38,678	57,466944	997,1496	1334,1862
H14	0,05	5	5	166	23,3	50	1,17	51,17	0,1538	5	430,71352	22,039611	38,678	56,25794	985,61445	1318,7521
H14	0,05	5,5	5,5	166	23,3	50	1,17	51,17	0,156	5	436,87457	22,354872	38,678	57,06267	999,71297	1337,616
H14	0,05	6	6	166	23,3	50	1,575	51,575	0,1557	5	436,03442	22,488475	38,678	57,403705	997,79045	1335,0436
H14	0,05	6,5	6,4	166	23,3	50	1,71	51,71	0,1562	5	437,43466	22,619746	38,678	57,738785	1000,9947	1339,3308
H14	0,05	7	7	166	23,3	50	1,485	51,485	0,1576	5	441,35533	22,723179	38,678	58,002806	1009,9664	1351,3351
H14	0,05	7,5	7,4	166	23,3	50	1,89	51,89	0,1593	5	446,11615	23,148967	38,678	59,089664	1020,8607	1365,9117
H14	0,1	3	3,1	166	23,3	50	0,9	50,9	0,148	5	414,47074	21,096561	38,678	53,850727	948,44564	1269,0203
H14	0,1	4	4	166	23,3	50	1,62	51,62	0,1519	5	425,39261	21,958766	38,678	56,051579	973,43846	1302,4607
H14	0,1	5	5,1	166	23,3	50	1,26	51,26	0,1547	5	433,23395	22,207572	38,678	56,686676	991,38203	1326,4692
H14	0,1	5,5	5,5	166	23,3	50	1,44	51,44	0,1552	5	434,63419	22,357583	38,678	57,06959	994,58624	1330,7564
H14	0,1	6	5,9	166	23,3	50	2,205	52,205	0,157	5	439,67505	22,953236	38,678	58,590044	1006,1214	1346,1904
H14	0,1	6,5	6,4	166	23,3	50	1,53	51,53	0,1573	5	440,51519	22,699748	38,678	57,942995	1008,0439	1348,7628
H14	0,1	7	7	166	23,3	50	1,935	51,935	0,1593	5	446,11615	23,169042	38,678	59,140908	1020,8607	1365,9117
H14	0,1	7,5	7,5	166	23,3	50	2,115	52,115	0,162	5	453,67744	23,6434	38,678	60,351745	1038,1635	1389,0627

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final; ⁽⁶⁾ Alíquota; ⁽⁷⁾ Concentração de P;

⁽⁸⁾ Quantidade total de P liberado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de P adicionado; ⁽¹⁰⁾ Concentração de P₂O₅; ⁽¹¹⁾ Concentração de PO₄³⁻.

Tabela 7. Resultados analíticos e % de P liberado do FR em solução de hidrólise utilizando-se NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Fonte	% P	Vol. Inic.	Vol. Adic.	Vol. Final	Resíduo	Alíq. ⁽⁶⁾	Conc. P	Qde total	Qde total	% P	Conc. P ₂ O ₅	Conc. PO ₄ ³⁻
P	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	P (mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	(mL) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(g)	mL	mg/L ⁽⁷⁾	P lib. (mg) ⁽⁸⁾	P ad. (mg) ⁽⁹⁾	liberado	mg/L ⁽¹⁰⁾	mg/L ⁽¹¹⁾
FR	0,01	3	3,1	166	14,42	50	0	50	0,0194	5	54,329273	2,7164637	23,9372	11,348293	0,1243233	0,1663445
FR	0,01	4	4,2	166	14,42	50	0	50	0,0076	5	21,283633	1,0641816	23,9372	4,4457231	0,048704	0,0651659
FR	0,01	5	5,2	166	14,42	50	0	50	0,0023	5	6,4410994	0,322055	23,9372	1,3454162	0,0147394	0,0197213
FR	0,01	5,5	5,6	166	14,42	50	0	50	0,0002	5	0,5600956	0,0280048	23,9372	0,1169927	0,0012817	0,0017149
FR	0,01	6	6,1	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,01	6,5	6,7	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,01	7	7	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,01	7,5	7,5	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,05	3	3	166	14,42	50	0	50	0,0213	5	59,650181	2,9825091	23,9372	12,459724	0,1364993	0,182636
FR	0,05	4	4,1	166	14,42	50	0	50	0,0116	5	32,485545	1,6242772	23,9372	6,7855774	0,0743376	0,0994638
FR	0,05	5	5	166	14,42	50	0	50	0,002	5	5,600956	0,2800478	23,9372	1,1699271	0,0128168	0,0171489
FR	0,05	5,5	5,6	166	14,42	50	0	50	0,0009	5	2,5204302	0,1260215	23,9372	0,5264672	0,0057676	0,007717
FR	0,05	6	5,9	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,05	6,5	6,5	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,05	7	7	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,05	7,5	7,3	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,1	3	3	166	14,42	50	0	50	0,0223	5	62,450659	3,122533	23,9372	13,044688	0,1429077	0,1912105
FR	0,1	4	4,1	166	14,42	50	0	50	0,0087	5	24,364159	1,2182079	23,9372	5,0891831	0,0557532	0,0745978
FR	0,1	5	5,2	166	14,42	50	0	50	0,0024	5	6,7211472	0,3360574	23,9372	1,4039126	0,0153802	0,0205787
FR	0,1	5,5	5,6	166	14,42	50	0	50	0,002	5	5,600956	0,2800478	23,9372	1,1699271	0,0128168	0,0171489
FR	0,1	6	6,1	166	14,42	50	0	50	0,0006	5	1,6802868	0,0840143	23,9372	0,3509781	0,003845	0,0051447
FR	0,1	6,5	6,7	166	14,42	50	0	50	0,0004	5	1,1201912	0,0560096	23,9372	0,2339854	0,0025634	0,0034298
FR	0,1	7	7	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0
FR	0,1	7,5	7,4	166	14,42	50	0	50	0	5	0	0	23,9372	0	0	0

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final; ⁽⁶⁾ Alíquota; ⁽⁷⁾ Concentração de P;

⁽⁸⁾ Quantidade total de P liberado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de P adicionado; ⁽¹⁰⁾ Concentração de P₂O₅; ⁽¹¹⁾ Concentração de PO₄³⁻.

Tabela 8. Resultados analíticos das concentrações de potássio das soluções de hidrólise do composto H8 em NaCl 0,01 molL⁻¹; 0,05 molL⁻¹ e 0,1 molL⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Fonte	Vol. Inic.	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Diluição	Conversão	Fator de	Concentração de K ₂ O	Concentração de K
	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(mg)	NaCl (mL) ⁽³⁾	(mL) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾		(mL)	para ppm	diluição	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
H8	0,01	3	3	166	50	1,36	51,36	8	5/100	1,6	20	32	26,56
H8	0,01	4	3,9	166	50	0,64	50,64	7	5/100	1,4	20	28	23,24
H8	0,01	5	4,7	166	50	3,41	53,41	7	5/100	1,4	20	28	23,24
H8	0,01	5,5	5,2	166	50	9,54	59,54	7	5/100	1,4	20	28	23,24
H8	0,01	6	6,1	166	50	9,36	59,36	6	5/100	1,2	20	24	19,92
H8	0,01	6,5	6,5	166	50	9,91	59,91	6	5/100	1,2	20	24	19,92
H8	0,01	7	6,9	166	50	8,54	58,54	6	5/100	1,2	20	24	19,92
H8	0,01	7,5	7,4	166	50	6,00	56,00	6	5/100	1,2	20	24	19,92
H8	0,05	3	3	166	50	0,68	50,68	10	10/100	2	10	20	16,6
H8	0,05	4	3,9	166	50	1,17	51,17	25	10/100	5	10	50	41,5
H8	0,05	5	4,9	166	50	9,23	59,23	15	10/100	3	10	30	24,9
H8	0,05	5,5	5,2	166	50	10,49	60,49	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,05	6	6,2	166	50	8,24	58,24	22	10/100	4,4	10	44	36,52
H8	0,05	6,5	6,5	166	50	9,99	59,99	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,05	7	7	166	50	9,63	59,63	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,05	7,5	7,4	166	50	6,80	56,80	19	10/100	3,8	10	38	31,54
H8	0,1	3	3	166	50	1,85	51,85	16	10/100	3,2	10	32	26,56
H8	0,1	4	4	166	50	3,02	53,02	25	10/100	5	10	50	41,5
H8	0,1	5	4,7	166	50	10,62	60,62	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,1	5,5	5,2	166	50	10,58	60,58	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,1	6	6	166	50	9,36	59,36	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,1	6,5	6,5	166	50	9,72	59,72	21	10/100	4,2	10	42	34,86
H8	0,1	7	6,9	166	50	8,51	58,51	20	10/100	4	10	40	33,2
H8	0,1	7,5	7,4	166	50	7,88	57,88	19	10/100	3,8	10	38	31,54

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final.

Tabela 9. Resultados analíticos das concentrações de potássio das soluções de hidrólise do composto H14 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Fonte	Vol. Inic.	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Diluição	Conversão	Fator de	Concentração de K ₂ O	Concentração de K
	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(mg)	NaCl (mL) ⁽³⁾	(mL) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾		(mL)	para ppm	diluição	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
H14	0,01	3	3	166	50	1,26	51,26	28	5/100	5,6	20	112	92,96
H14	0,01	4	4,1	166	50	1,71	51,71	24	5/100	4,8	20	96	79,68
H14	0,01	5	5	166	50	1,22	51,22	24	5/100	4,8	20	96	79,68
H14	0,01	5,5	5,5	166	50	0,90	50,90	23	5/100	4,6	20	92	76,36
H14	0,01	6	6	166	50	0,90	50,90	19	5/100	3,8	20	76	63,08
H14	0,01	6,5	6,6	166	50	1,58	51,58	20	5/100	4	20	80	66,4
H14	0,01	7	7	166	50	1,58	51,58	21	5/100	4,2	20	84	69,72
H14	0,01	7,5	7,5	166	50	1,89	51,89	21	5/100	4,2	20	84	69,72
H14	0,05	3	3	166	50	1,17	51,17	14	2/100	2,8	50	140	116,2
H14	0,05	4	4,1	166	50	1,67	51,67	14	2/100	2,8	50	140	116,2
H14	0,05	5	5	166	50	1,17	51,17	11	2/100	2,2	50	110	91,3
H14	0,05	5,5	5,5	166	50	1,17	51,17	13	2/100	2,6	50	130	107,9
H14	0,05	6	6	166	50	1,58	51,58	12	2/100	2,4	50	120	99,6
H14	0,05	6,5	6,4	166	50	1,71	51,71	12	2/100	2,4	50	120	99,6
H14	0,05	7	7	166	50	1,49	51,49	11	2/100	2,2	50	110	91,3
H14	0,05	7,5	7,4	166	50	1,89	51,89	11	2/100	2,2	50	110	91,3
H14	0,1	3	3,1	166	50	0,90	50,90	7	1/100	1,4	100	140	116,2
H14	0,1	4	4	166	50	1,62	51,62	7	1/100	1,4	100	140	116,2
H14	0,1	5	5,1	166	50	1,26	51,26	6	1/100	1,2	100	120	99,6
H14	0,1	5,5	5,5	166	50	1,44	51,44	6	1/100	1,2	100	120	99,6
H14	0,1	6	5,9	166	50	2,21	52,21	6	1/100	1,2	100	120	99,6
H14	0,1	6,5	6,4	166	50	1,53	51,53	6	1/100	1,2	100	120	99,6
H14	0,1	7	7	166	50	1,94	51,94	6	1/100	1,2	100	120	99,6
H14	0,1	7,5	7,5	166	50	2,12	52,12	6	1/100	1,2	100	120	99,6

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final.

Tabela 10. Resultados analíticos das concentrações de potássio das soluções de hidrólise do FR em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc. NaCl ⁽¹⁾	pH Des. ⁽²⁾	pH Real	Fonte (mg)	Vol. Inic. NaCl (mL) ⁽³⁾	Vol. Adic. (mL) ⁽⁴⁾	Vol. Final (mL) ⁽⁵⁾	Leitura	Diluição (mL)	Conversão para ppm	Fator de diluição	Concentração de K ₂ O mg L ⁻¹	Concentração de K mg L ⁻¹
FR	0,01	3	3,1	166	50	1,76	51,76	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,01	4	4,2	166	50	1,44	51,44	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,01	5	5,2	166	50	1,44	51,44	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,01	5,5	5,6	166	50	1,40	51,40	10	Direto	2	1	2	1,66
FR	0,01	6	6,1	166	50	0,77	50,77	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,01	6,5	6,7	166	50	0,81	50,81	7	Direto	1,4	1	1,4	1,162
FR	0,01	7	7	166	50	0,77	50,77	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822
FR	0,01	7,5	7,5	166	50	1,89	51,89	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822
FR	0,05	3	3	166	50	2,88	52,88	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822
FR	0,05	4	4,1	166	50	0,99	50,99	10	Direto	2	1	2	1,66
FR	0,05	5	5	166	50	1,08	51,08	5	Direto	1	1	1	0,83
FR	0,05	5,5	5,6	166	50	1,35	51,35	8	Direto	1,6	1	1,6	1,328
FR	0,05	6	5,9	166	50	0,54	50,54	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822
FR	0,05	6,5	6,5	166	50	0,54	50,54	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822
FR	0,05	7	7	166	50	0,00	50,00	14	Direto	2,8	1	2,8	2,324
FR	0,05	7,5	7,3	166	50	1,08	51,08	15	Direto	3	1	3	2,49
FR	0,1	3	3	166	50	2,21	52,21	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,1	4	4,1	166	50	1,94	51,94	12	Direto	2,4	1	2,4	1,992
FR	0,1	5	5,2	166	50	2,03	52,03	15	Direto	3	1	3	2,49
FR	0,1	5,5	5,6	166	50	2,03	52,03	11	Direto	2,2	1	2,2	1,826
FR	0,1	6	6,1	166	50	0,77	50,77	8	Direto	1,6	1	1,6	1,328
FR	0,1	6,5	6,7	166	50	0,68	50,68	10	Direto	2	1	2	1,66
FR	0,1	7	7	166	50	0,23	50,23	16	Direto	3,2	1	3,2	2,656
FR	0,1	7,5	7,4	166	50	1,17	51,17	17	Direto	3,4	1	3,4	2,822

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Volume adicionado; ⁽⁵⁾ Volume final.

Tabela 11. Resultados analíticos da concentração de ferro das soluções de hidrólise do composto H8 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração	pH	pH	Fonte	Volume Inicial	Volume Adicionado	Volume Final	Concentração de Fe
	NaCl (mol L ⁻¹)	Desejado	Real	(mg)	NaCl (mL)	(mL)	(mL)	mg L ⁻¹
H8	0,01	3	3	166	50	1,36	51,3635	0,14
H8	0,01	4	3,9	166	50	0,64	50,6363	0,03
H8	0,01	5	4,7	166	50	3,41	53,40875	0
H8	0,01	5,5	5,2	166	50	9,54	59,5445	0
H8	0,01	6	6,1	166	50	9,36	59,3627	0
H8	0,01	6,5	6,5	166	50	9,91	59,9081	0
H8	0,01	7	6,9	166	50	8,54	58,5446	0,11
H8	0,01	7,5	7,4	166	50	6,00	55,9994	0,2
H8	0,05	3	3	166	50	0,68	50,675	0,24
H8	0,05	4	3,9	166	50	1,17	51,17	0,02
H8	0,05	5	4,9	166	50	9,23	59,225	0
H8	0,05	5,5	5,2	166	50	10,49	60,485	0,03
H8	0,05	6	6,2	166	50	8,24	58,235	0,03
H8	0,05	6,5	6,5	166	50	9,99	59,99	0
H8	0,05	7	7	166	50	9,63	59,63	0,06
H8	0,05	7,5	7,4	166	50	6,80	56,795	0
H8	0,1	3	3	166	50	1,85	51,845	0,1
H8	0,1	4	4	166	50	3,02	53,015	0,05
H8	0,1	5	4,7	166	50	10,62	60,62	0,06
H8	0,1	5,5	5,2	166	50	10,58	60,575	0,1
H8	0,1	6	6	166	50	9,36	59,36	0
H8	0,1	6,5	6,5	166	50	9,72	59,72	0
H8	0,1	7	6,9	166	50	8,51	58,505	0
H8	0,1	7,5	7,4	166	50	7,88	57,875	0,01

Tabela 12. Resultados analíticos da concentração de ferro das soluções de hidrólise do composto H14 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração NaCl (mol L ⁻¹)	pH Desejado	pH Real	Fonte (mg)	Volume Inicial NaCl (mL)	Volume Adicionado (mL)	Volume Final (mL)	Concentração de Fe mg L ⁻¹
H14	0,01	3	3	166	50	1,26	51,26	0,42
H14	0,01	4	4,1	166	50	1,71	51,71	0,07
H14	0,01	5	5	166	50	1,22	51,215	0
H14	0,01	5,5	5,5	166	50	0,90	50,9	0
H14	0,01	6	6	166	50	0,90	50,9	0,06
H14	0,01	6,5	6,6	166	50	1,58	51,575	0,13
H14	0,01	7	7	166	50	1,58	51,575	1,22
H14	0,01	7,5	7,5	166	50	1,89	51,89	2,42
H14	0,05	3	3	166	50	1,17	51,17	0,38
H14	0,05	4	4,1	166	50	1,67	51,665	0,07
H14	0,05	5	5	166	50	1,17	51,17	0,03
H14	0,05	5,5	5,5	166	50	1,17	51,17	0
H14	0,05	6	6	166	50	1,58	51,575	0,02
H14	0,05	6,5	6,4	166	50	1,71	51,71	0
H14	0,05	7	7	166	50	1,49	51,485	0,24
H14	0,05	7,5	7,4	166	50	1,89	51,89	1,91
H14	0,1	3	3,1	166	50	0,90	50,9	0,33
H14	0,1	4	4	166	50	1,62	51,62	0,1
H14	0,1	5	5,1	166	50	1,26	51,26	0,01
H14	0,1	5,5	5,5	166	50	1,44	51,44	0
H14	0,1	6	5,9	166	50	2,21	52,205	0,05
H14	0,1	6,5	6,4	166	50	1,53	51,53	0,02
H14	0,1	7	7	166	50	1,94	51,935	0
H14	0,1	7,5	7,5	166	50	2,12	52,115	0,06

Tabela 13. Resultados analíticos da concentração de ferro das soluções de hidrólise do FR em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração	pH	pH	Fonte	Volume Inicial	Volume Adicionado	Volume Final	Concentração de Fe
	NaCl (mol L ⁻¹)	Desejado	Real	(mg)	NaCl (mL)	(mL)	(mL)	mg L ⁻¹
FR	0,01	3	3,1	166	50	1,76	51,755	0,31
FR	0,01	4	4,2	166	50	1,44	51,44	0,03
FR	0,01	5	5,2	166	50	1,44	51,44	0,02
FR	0,01	5,5	5,6	166	50	1,40	51,395	0
FR	0,01	6	6,1	166	50	0,77	50,765	0
FR	0,01	6,5	6,7	166	50	0,81	50,81	0
FR	0,01	7	7	166	50	0,77	50,765	0
FR	0,01	7,5	7,5	166	50	1,89	51,89	0,02
FR	0,05	3	3	166	50	2,88	52,88	0,27
FR	0,05	4	4,1	166	50	0,99	50,99	0
FR	0,05	5	5	166	50	1,08	51,08	0,06
FR	0,05	5,5	5,6	166	50	1,35	51,35	0
FR	0,05	6	5,9	166	50	0,54	50,54	0,06
FR	0,05	6,5	6,5	166	50	0,54	50,54	0
FR	0,05	7	7	166	50	0,00	50	0
FR	0,05	7,5	7,3	166	50	1,08	51,08	0
FR	0,1	3	3	166	50	2,21	52,205	0,21
FR	0,1	4	4,1	166	50	1,94	51,935	0,01
FR	0,1	5	5,2	166	50	2,03	52,025	0
FR	0,1	5,5	5,6	166	50	2,03	52,025	0,08
FR	0,1	6	6,1	166	50	0,77	50,765	0
FR	0,1	6,5	6,7	166	50	0,68	50,675	0,02
FR	0,1	7	7	166	50	0,23	50,225	0
FR	0,1	7,5	7,4	166	50	1,17	51,17	0

Tabela 14. Resultados analíticos das concentrações de enxofre das soluções de hidrólise do composto H8 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração NaCl (mol L ⁻¹)	pH Desejado	pH Real	Fonte (mg)	Resíduo (g)	Concentração de S mg L ⁻¹	Concentração de SO ₄ mg L ⁻¹
H8	0,01	3	3	166	0,0012	32,976	98,928
H8	0,01	4	3,9	166	0,0015	41,22	123,66
H8	0,01	5	4,7	166	0,0022	60,456	181,368
H8	0,01	5,5	5,2	166	0,0014	38,472	115,416
H8	0,01	6	6,1	166	0,002	54,96	164,88
H8	0,01	6,5	6,5	166	0,0032	87,936	263,808
H8	0,01	7	6,9	166	0,0028	76,944	230,832
H8	0,01	7,5	7,4	166	0,0016	43,968	131,904
H8	0,05	3	3	166	0,0015	41,22	123,66
H8	0,05	4	3,9	166	0,0015	41,22	123,66
H8	0,05	5	4,9	166	0,0016	43,968	131,904
H8	0,05	5,5	5,2	166	0,0014	38,472	115,416
H8	0,05	6	6,2	166	0,0031	85,188	255,564
H8	0,05	6,5	6,5	166	0,0028	76,944	230,832
H8	0,05	7	7	166	0,002	54,96	164,88
H8	0,05	7,5	7,4	166	0,0018	49,464	148,392
H8	0,1	3	3	166	0,0014	38,472	115,416
H8	0,1	4	4	166	0,0008	21,984	65,952
H8	0,1	5	4,7	166	0,0012	32,976	98,928
H8	0,1	5,5	5,2	166	0,0011	30,228	90,684
H8	0,1	6	6	166	0,0013	35,724	107,172
H8	0,1	6,5	6,5	166	0,0012	32,976	98,928
H8	0,1	7	6,9	166	0,0009	24,732	74,196
H8	0,1	7,5	7,4	166	0,001	27,48	82,44

Tabela 15. Resultados analíticos das concentrações de enxofre das soluções de hidrólise do composto H14 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração NaCl (mol L ⁻¹)	pH Desejado	pH Real	Fonte (mg)	Resíduo (g)	Concentração de S mg L ⁻¹	Concentração de SO ₄ mg L ⁻¹
H14	0,01	3	3	166	0,0031	85,188	255,564
H14	0,01	4	4,1	166	0,0023	63,204	189,612
H14	0,01	5	5	166	0,0021	57,70 8	173,124
H14	0,01	5,5	5,5	166	0,0048	131,904	395,712
H14	0,01	6	6	166	0,0027	74,196	222,588
H14	0,01	6,5	6,6	166	0,0072	197,856	593,568
H14	0,01	7	7	166	0,0112	307,776	923,328
H14	0,01	7,5	7,5	166	0,0122	335,256	1005,768
H14	0,05	3	3	166	0,0014	38,472	115,416
H14	0,05	4	4,1	166	0,0034	93,432	280,296
H14	0,05	5	5	166	0,0028	76,944	230,832
H14	0,05	5,5	5,5	166	0,0035	96,18	288,54
H14	0,05	6	6	166	0,0037	101,676	305,028
H14	0,05	6,5	6,4	166	0,0059	162,132	486,396
H14	0,05	7	7	166	0,0077	211,596	634,788
H14	0,05	7,5	7,4	166	0,0098	269,304	807,912
H14	0,1	3	3,1	166	0,0016	43,968	131,904
H14	0,1	4	4	166	0,0009	24,732	74,196
H14	0,1	5	5,1	166	0,0025	68,7	206,1
H14	0,1	5,5	5,5	166	0,002	54,96	164,88
H14	0,1	6	5,9	166	0,002	54,96	164,88
H14	0,1	6,5	6,4	166	0,0063	173,124	519,372
H14	0,1	7	7	166	0,0094	258,312	774,936
H14	0,1	7,5	7,5	166	0,0125	343,5	1030,5

Tabela 16. Resultados analíticos das concentrações de enxofre das soluções de hidrólise do FR em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Concentração NaCl (mol L ⁻¹)	pH Desejado	pH Real	Fonte (mg)	Resíduo (g)	Concentração de S mg L ⁻¹	Concentração de SO ₄ mg L ⁻¹
FR	0,01	3	3,1	166	0,0021	57,708	173,124
FR	0,01	4	4,2	166	0,0058	159,384	478,152
FR	0,01	5	5,2	166	0,0035	96,18	288,54
FR	0,01	5,5	5,6	166	0,0024	65,952	197,856
FR	0,01	6	6,1	166	0,0018	49,464	148,392
FR	0,01	6,5	6,7	166	0,0024	65,952	197,856
FR	0,01	7	7	166	0,0016	43,968	131,904
FR	0,01	7,5	7,5	166	0,0019	52,212	156,636
FR	0,05	3	3	166	0,0012	32,976	98,928
FR	0,05	4	4,1	166	0,002	54,96	164,88
FR	0,05	5	5	166	0,0018	49,464	148,392
FR	0,05	5,5	5,6	166	0,001	27,48	82,44
FR	0,05	6	5,9	166	0,0026	71,448	214,344
FR	0,05	6,5	6,5	166	0,0026	71,448	214,344
FR	0,05	7	7	166	0,0013	35,724	107,172
FR	0,05	7,5	7,3	166	0,0012	32,976	98,928
FR	0,1	3	3	166	0,0016	43,968	131,904
FR	0,1	4	4,1	166	0,0015	41,22	123,66
FR	0,1	5	5,2	166	0,0017	46,716	140,148
FR	0,1	5,5	5,6	166	0,0019	52,212	156,636
FR	0,1	6	6,1	166	0,0014	38,472	115,416
FR	0,1	6,5	6,7	166	0,0013	35,724	107,172
FR	0,1	7	7	166	0,0015	41,22	123,66
FR	0,1	7,5	7,4	166	0,0012	32,976	98,928

Tabela 17. Resultados analíticos das concentrações de sódio das soluções de hidrólise do composto H8 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	Quantidade Na	pH	pH	Fonte	% Na	Vol. Inic.	Qde ini. Na	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Diluição	Conc. Na	Qde Na	Qde total	Qde de Na
	NaCl ⁽¹⁾	(1000 mL)	Des. ⁽²⁾	Real	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾			mg L ⁻¹ ⁽⁷⁾	adic. (mg) ⁽⁸⁾	Na sol (mg) ⁽⁹⁾	(1000 mL) ⁽¹⁰⁾
H8	0,01	0,23	3	3	166	0	50	11,5	1,36	51,36	48	20	220,8	1,5157575	13,0157575	253,4048011
H8	0,01	0,23	4	3,9	166	0	50	11,5	0,64	50,64	49	20	225,4	0,7003845	12,2003845	240,9414689
H8	0,01	0,23	5	4,7	166	0	50	11,5	3,41	53,41	46	20	211,6	3,3973875	14,8973875	278,9315889
H8	0,01	0,23	5,5	5,2	166	0	50	11,5	9,54	59,54	42	20	193,2	4,9654125	16,4654125	276,5228107
H8	0,01	0,23	6	6,1	166	0	50	11,5	9,36	59,36	40	20	184	6,7634145	18,2634145	307,6580833
H8	0,01	0,23	6,5	6,5	166	0	50	11,5	9,91	59,91	41	20	188,6	8,488242	19,988242	333,6484048
H8	0,01	0,23	7	6,9	166	0	50	11,5	8,54	58,54	42	20	193,2	9,659034	21,159034	361,4173468
H8	0,01	0,23	7,5	7,4	166	0	50	11,5	6,00	56,00	45	20	207	12,648735	24,148735	431,2320311
H8	0,05	1,15	3	3	166	0	50	57,5	0,68	50,68	23	250	1322,5	1,3662	58,8662	1161,641835
H8	0,05	1,15	4	3,9	166	0	50	57,5	1,17	51,17	23	250	1322,5	2,97045	60,47045	1181,755912
H8	0,05	1,15	5	4,9	166	0	50	57,5	9,23	59,23	19	250	1092,5	6,3135	63,8135	1077,475728
H8	0,05	1,15	5,5	5,2	166	0	50	57,5	10,49	60,49	18	250	1035	7,4106	64,9106	1073,168554
H8	0,05	1,15	6	6,2	166	0	50	57,5	8,24	58,24	20	250	1150	9,4806	66,9806	1150,177728
H8	0,05	1,15	6,5	6,5	166	0	50	57,5	9,99	59,99	19	250	1092,5	10,04985	67,54985	1126,018503
H8	0,05	1,15	7	7	166	0	50	57,5	9,63	59,63	19	250	1092,5	12,51315	70,01315	1174,126279
H8	0,05	1,15	7,5	7,4	166	0	50	57,5	6,80	56,80	21	250	1207,5	12,9582	70,4582	1240,570473
H8	0,1	2,3	3	3	166	0	50	115	1,85	51,85	40	250	2300	1,449	116,449	2246,098949
H8	0,1	2,3	4	4	166	0	50	115	3,02	53,02	37	250	2127,5	4,0779	119,0779	2246,117137
H8	0,1	2,3	5	4,7	166	0	50	115	10,62	60,62	31	250	1782,5	7,58655	122,58655	2022,212966
H8	0,1	2,3	5,5	5,2	166	0	50	115	10,58	60,58	32	250	1840	8,02125	123,02125	2030,891457
H8	0,1	2,3	6	6	166	0	50	115	9,36	59,36	33	250	1897,5	8,3628	123,3628	2078,214286
H8	0,1	2,3	6,5	6,5	166	0	50	115	9,72	59,72	33	250	1897,5	10,7019	125,7019	2104,85432
H8	0,1	2,3	7	6,9	166	0	50	115	8,51	58,51	34	250	1955	11,16765	126,16765	2156,527647
H8	0,1	2,3	7,5	7,4	166	0	50	115	7,88	57,88	35	250	2012,5	14,5314	129,5314	2238,123542

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Na adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final;

⁽⁷⁾ Concentração de Na; ⁽⁸⁾ Quantidade de Na adicionado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de Na na solução; ⁽¹⁰⁾ Quantidade de Na.

Tabela 18. Resultados analíticos das concentrações de sódio das soluções de hidrólise do composto H14 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	Quantidade Na	pH	pH	Fonte	% Na	Vol. Inic.	Qde ini. Na	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Diluição	Conc. Na	Qde Na	Qde total	Qde de Na
	NaCl ⁽¹⁾	(1000 mL)	Des. ⁽²⁾	Real	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾			mg L ⁻¹ ⁽⁷⁾	adic. (mg) ⁽⁸⁾	Na sol (mg) ⁽⁹⁾	(1000 mL) ⁽¹⁰⁾
H14	0,01	0,23	3	3	166	0	50	11,5	1,26	51,26	40	50	460	15,0075	26,5075	517,118611
H14	0,01	0,23	4	4,1	166	0	50	11,5	1,71	51,71	45	50	517,5	15,6285	27,1285	524,6277316
H14	0,01	0,23	5	5	166	0	50	11,5	1,22	51,22	45	50	517,5	18,63	30,13	588,3042078
H14	0,01	0,23	5,5	5,5	166	0	50	11,5	0,90	50,90	45	50	517,5	20,7	32,2	632,6129666
H14	0,01	0,23	6	6	166	0	50	11,5	0,90	50,90	45	50	517,5	20,7	32,2	632,6129666
H14	0,01	0,23	6,5	6,6	166	0	50	11,5	1,58	51,58	52	50	598	31,5675	43,0675	835,0460494
H14	0,01	0,23	7	7	166	0	50	11,5	1,58	51,58	58	50	667	36,225	47,725	925,35143
H14	0,01	0,23	7,5	7,5	166	0	50	11,5	1,89	51,89	60	50	690	43,47	54,97	1059,356331
H14	0,05	1,15	3	3	166	0	50	57,5	1,17	51,17	26	250	1495	16,6635	74,1635	1449,355091
H14	0,05	1,15	4	4,1	166	0	50	57,5	1,67	51,67	28	250	1610	21,4245	78,9245	1527,620246
H14	0,05	1,15	5	5	166	0	50	57,5	1,17	51,17	27	250	1552,5	17,9055	75,4055	1473,627125
H14	0,05	1,15	5,5	5,5	166	0	50	57,5	1,17	51,17	28	250	1610	20,3895	77,8895	1522,171194
H14	0,05	1,15	6	6	166	0	50	57,5	1,58	51,58	28	250	1610	27,74835	85,24835	1652,90063
H14	0,05	1,15	6,5	6,4	166	0	50	57,5	1,71	51,71	30	250	1725	28,152	85,652	1656,391414
H14	0,05	1,15	7	7	166	0	50	57,5	1,49	51,49	30	250	1725	34,155	91,655	1780,227251
H14	0,05	1,15	7,5	7,4	166	0	50	57,5	1,89	51,89	32	250	1840	43,47	100,97	1945,846984
H14	0,1	2,3	3	3,1	166	0	50	115	0,90	50,90	43	250	2472,5	18,837	133,837	2629,410609
H14	0,1	2,3	4	4	166	0	50	115	1,62	51,62	43	250	2472,5	22,77	137,77	2668,926773
H14	0,1	2,3	5	5,1	166	0	50	115	1,26	51,26	44	250	2530	17,802	132,802	2590,753024
H14	0,1	2,3	5,5	5,5	166	0	50	115	1,44	51,44	44	250	2530	23,805	138,805	2698,38647
H14	0,1	2,3	6	5,9	166	0	50	115	2,21	52,21	43	250	2472,5	27,33435	142,33435	2726,450532
H14	0,1	2,3	6,5	6,4	166	0	50	115	1,53	51,53	45	250	2587,5	30,5325	145,5325	2824,228605
H14	0,1	2,3	7	7	166	0	50	115	1,94	51,94	45	250	2587,5	38,916	153,916	2963,627611
H14	0,1	2,3	7,5	7,5	166	0	50	115	2,12	52,12	45	250	2587,5	48,645	163,645	3140,074835

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Na adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final;

⁽⁷⁾ Concentração de Na; ⁽⁸⁾ Quantidade de Na adicionado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de Na na solução; ⁽¹⁰⁾ Quantidade de Na.

Tabela 19. Resultados analíticos das concentrações de sódio das soluções de hidrólise do FR em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	Quantidade Na	pH	pH	Fonte	% Na	Vol. Inic.	Qde ini. Na	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Diluição	Conc. Na	Qde Na	Qde total	Qde de Na
	NaCl ⁽¹⁾	(1000 mL)	Des. ⁽²⁾	Real	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾			mg L ⁻¹ ⁽⁷⁾	adic. (mg) ⁽⁸⁾	Na sol (mg) ⁽⁹⁾	(1000 mL) ⁽¹⁰⁾
FR	0,01	0,23	3	3,1	166	0	50	11,5	1,76	51,76	14	100	322	0,34155	11,84155	228,7780139
FR	0,01	0,23	4	4,2	166	0	50	11,5	1,44	51,44	15	100	345	2,277	13,777	267,8265941
FR	0,01	0,23	5	5,2	166	0	50	11,5	1,44	51,44	14	100	322	5,22675	16,72675	325,1701011
FR	0,01	0,23	5,5	5,6	166	0	50	11,5	1,40	51,40	14	100	322	1,39725	12,89725	250,9436716
FR	0,01	0,23	6	6,1	166	0	50	11,5	0,77	50,77	14	100	322	0,2277	11,7277	231,0194031
FR	0,01	0,23	6,5	6,7	166	0	50	11,5	0,81	50,81	13	100	299	0,01035	11,51035	226,537099
FR	0,01	0,23	7	7	166	0	50	11,5	0,77	50,77	13	100	299	0,207	11,707	230,6116419
FR	0,01	0,23	7,5	7,5	166	0	50	11,5	1,89	51,89	26	50	299	1,4904	12,9904	250,3449605
FR	0,05	1,15	3	3	166	0	50	57,5	2,88	52,88	24	250	1380	0,207	57,707	1091,282148
FR	0,05	1,15	4	4,1	166	0	50	57,5	0,99	50,99	25	250	1437,5	0	57,5	1127,672093
FR	0,05	1,15	5	5	166	0	50	57,5	1,08	51,08	25	250	1437,5	4,6575	62,1575	1216,865701
FR	0,05	1,15	5,5	5,6	166	0	50	57,5	1,35	51,35	24	250	1380	0,5382	58,0382	1130,247322
FR	0,05	1,15	6	5,9	166	0	50	57,5	0,54	50,54	24	250	1380	0	57,5	1137,712703
FR	0,05	1,15	6,5	6,5	166	0	50	57,5	0,54	50,54	24	250	1380	0,01035	57,51035	1137,917491
FR	0,05	1,15	7	7	166	0	50	57,5	0,00	50,00	24	250	1380	0	57,5	1150
FR	0,05	1,15	7,5	7,3	166	0	50	57,5	1,08	51,08	23	250	1322,5	0,61065	58,11065	1137,639977
FR	0,1	2,3	3	3	166	0	50	115	2,21	52,21	40	250	2300	0,1035	115,1035	2204,836701
FR	0,1	2,3	4	4,1	166	0	50	115	1,94	51,94	42	250	2415	2,07	117,07	2254,163859
FR	0,1	2,3	5	5,2	166	0	50	115	2,03	52,03	43	250	2472,5	1,3455	116,3455	2236,338299
FR	0,1	2,3	5,5	5,6	166	0	50	115	2,03	52,03	43	250	2472,5	1,16955	116,16955	2232,956271
FR	0,1	2,3	6	6,1	166	0	50	115	0,77	50,77	43	250	2472,5	0,207	115,207	2269,417906
FR	0,1	2,3	6,5	6,7	166	0	50	115	0,68	50,68	43	250	2472,5	0,42435	115,42435	2277,737543
FR	0,1	2,3	7	7	166	0	50	115	0,23	50,23	43	250	2472,5	0,0414	115,0414	2290,520657
FR	0,1	2,3	7,5	7,4	166	0	50	115	1,17	51,17	42	250	2415	0,23805	115,23805	2252,062732

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Na adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final;

⁽⁷⁾ Concentração de Na; ⁽⁸⁾ Quantidade de Na adicionado; ⁽⁹⁾ Quantidade total de Na na solução; ⁽¹⁰⁾ Quantidade de Na.

Tabela 20. Resultados analíticos das concentrações de cloro das soluções de hidrólise do composto H8 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Quantidade Cl	Fonte	%Cl	Vol. Inic.	Qde ini. Cl	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Alíq.	Conc. Cl	Qde Cl	Qde total	Qde de Cl
	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(1000 mL)	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾		(mL) ⁽⁷⁾	mg L ⁻¹ ⁽⁸⁾	adic. (mg) ⁽⁹⁾	Cl sol (mg) ⁽¹⁰⁾	(1000 mL) ⁽¹¹⁾
H8	0,01	3	3	0,355	166	0	50	17,75	1,36	51,36	1,25	5	371,325	0,75833325	18,50833325	360,3401881
H8	0,01	4	3,9	0,355	166	0	50	17,75	0,64	50,64	1,1	5	326,766	0,1613475	17,9113475	353,72544
H8	0,01	5	4,7	0,355	166	0	50	17,75	3,41	53,41	1	5	297,06	0,17748225	17,92748225	335,66564
H8	0,01	5,5	5,2	0,355	166	0	50	17,75	9,54	59,54	0,95	5	282,207	0,08067375	17,83067375	299,4512298
H8	0,01	6	6,1	0,355	166	0	50	17,75	9,36	59,36	0,9	5	267,354	0,000000	17,75	299,0093106
H8	0,01	6,5	6,5	0,355	166	0	50	17,75	9,91	59,91	1	5	297,06	0	17,75	296,2871465
H8	0,01	7	6,9	0,355	166	0	50	17,75	8,54	58,54	1,1	5	326,766	0,0322695	17,7822695	303,7388504
H8	0,01	7,5	7,4	0,355	166	0	50	17,75	6,00	56,00	1,05	5	311,913	0,0322695	17,7822695	317,543929
H8	0,05	3	3	1,775	166	0	50	88,75	0,68	50,68	5	5	1485,3	0	88,75	1751,356685
H8	0,05	4	3,9	1,775	166	0	50	88,75	1,17	51,17	4,75	5	1411,04	0	88,75	1734,414696
H8	0,05	5	4,9	1,775	166	0	50	88,75	9,23	59,23	4,05	5	1203,09	1,43775	90,18775	1522,798649
H8	0,05	5,5	5,2	1,775	166	0	50	88,75	10,49	60,49	4	5	1188,24	0,047925	88,797925	1468,098289
H8	0,05	6	6,2	1,775	166	0	50	88,75	8,24	58,24	4,4	5	1307,06	0,79875	89,54875	1537,713574
H8	0,05	6,5	6,5	1,775	166	0	50	88,75	9,99	59,99	4,1	5	1217,95	1,11825	89,86825	1498,053842
H8	0,05	7	7	1,775	166	0	50	88,75	9,63	59,63	4	5	1188,24	0,639	89,389	1499,060875
H8	0,05	7,5	7,4	1,775	166	0	50	88,75	6,80	56,80	4,5	5	1336,77	0,9585	89,7085	1579,514042
H8	0,1	3	3	3,55	166	0	50	177,5	1,85	51,85	4,1	2	3044,87	0	177,5	3423,666699
H8	0,1	4	4	3,55	166	0	50	177,5	3,02	53,02	3,95	2	2933,47	0,09585	177,59585	3349,917005
H8	0,1	5	4,7	3,55	166	0	50	177,5	10,62	60,62	3,15	2	2339,35	0,54315	178,04315	2937,036457
H8	0,1	5,5	5,2	3,55	166	0	50	177,5	10,58	60,58	3,2	2	2376,48	0,718875	178,218875	2942,119274
H8	0,1	6	6	3,55	166	0	50	177,5	9,36	59,36	3,5	2	2599,28	0,1917	177,6917	2993,458558
H8	0,1	6,5	6,5	3,55	166	0	50	177,5	9,72	59,72	3,25	2	2413,61	0,15975	177,65975	2974,8786
H8	0,1	7	6,9	3,55	166	0	50	177,5	8,51	58,51	3,35	2	2487,88	0,15975	177,65975	3036,65926
H8	0,1	7,5	7,4	3,55	166	0	50	177,5	7,88	57,88	3,5	2	2599,28	0,495225	177,995225	3075,511447

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Cl adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final;

⁽⁷⁾ Alíquota; ⁽⁸⁾ Concentração de Cl; ⁽⁹⁾ Quantidade de Cl adicionado; ⁽¹⁰⁾ Quantidade total de Cl na solução; ⁽¹¹⁾ Quantidade de Cl.

Tabela 21. Resultados analíticos das concentrações de cloro das soluções de hidrólise do composto H14 em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Quantidade Cl	Fonte	%Cl	Vol. Inic.	Qde ini. Cl	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Alíq.	Conc. Cl	Qde Cl	Qde total	Qde de Cl
	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(1000 mL)	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾		(mL) ⁽⁷⁾	mg L ⁻¹ ⁽⁸⁾	adic. (mg) ⁽⁹⁾	Cl sol (mg) ⁽¹⁰⁾	(1000 mL) ⁽¹¹⁾
H14	0,01	3	3	0,355	166	0	50	17,75	1,26	51,26	1,4	5	415,884	0	17,75	346,2738978
H14	0,01	4	4,1	0,355	166	0	50	17,75	1,71	51,71	1,45	5	430,737	3,22695	20,97695	405,6652485
H14	0,01	5	5	0,355	166	0	50	17,75	1,22	51,22	1,3	5	386,178	0	17,75	346,5781509
H14	0,01	5,5	5,5	0,355	166	0	50	17,75	0,90	50,90	1,35	5	401,031	0	17,75	348,7229862
H14	0,01	6	6	0,355	166	0	50	17,75	0,90	50,90	1,25	5	371,325	0	17,75	348,7229862
H14	0,01	6,5	6,6	0,355	166	0	50	17,75	1,58	51,58	1,4	5	415,884	0	17,75	344,1589918
H14	0,01	7	7	0,355	166	0	50	17,75	1,58	51,58	1,4	5	415,884	0	17,75	344,1589918
H14	0,01	7,5	7,5	0,355	166	0	50	17,75	1,89	51,89	1,35	5	401,031	0	17,75	342,069763
H14	0,05	3	3	1,775	166	0	50	88,75	1,17	51,17	5,1	5	1515,01	0	88,75	1734,414696
H14	0,05	4	4,1	1,775	166	0	50	88,75	1,67	51,67	5	5	1485,3	2,603925	91,353925	1768,197523
H14	0,05	5	5	1,775	166	0	50	88,75	1,17	51,17	4,75	5	1411,04	0,814725	89,564725	1750,336623
H14	0,05	5,5	5,5	1,775	166	0	50	88,75	1,17	51,17	4,7	5	1396,18	0	88,75	1734,414696
H14	0,05	6	6	1,775	166	0	50	88,75	1,58	51,58	4,65	5	1381,33	0	88,75	1720,794959
H14	0,05	6,5	6,4	1,775	166	0	50	88,75	1,71	51,71	4,6	5	1366,48	0	88,75	1716,302456
H14	0,05	7	7	1,775	166	0	50	88,75	1,49	51,49	4,85	5	1440,74	0	88,75	1723,803049
H14	0,05	7,5	7,4	1,775	166	0	50	88,75	1,89	51,89	5	5	1485,3	0	88,75	1710,348815
H14	0,1	3	3,1	3,55	166	0	50	177,5	0,90	50,90	4,1	2	3044,87	0	177,5	3487,229862
H14	0,1	4	4	3,55	166	0	50	177,5	1,62	51,62	3,8	2	2822,07	1,37385	178,87385	3465,204378
H14	0,1	5	5,1	3,55	166	0	50	177,5	1,26	51,26	3,8	2	2822,07	0	177,5	3462,738978
H14	0,1	5,5	5,5	3,55	166	0	50	177,5	1,44	51,44	3,75	2	2784,94	0	177,5	3450,622084
H14	0,1	6	5,9	3,55	166	0	50	177,5	2,21	52,21	3,8	2	2822,07	0	177,5	3400,057466
H14	0,1	6,5	6,4	3,55	166	0	50	177,5	1,53	51,53	3,8	2	2822,07	0	177,5	3444,595381
H14	0,1	7	7	3,55	166	0	50	177,5	1,94	51,94	3,9	2	2896,34	0	177,5	3417,733706
H14	0,1	7,5	7,5	3,55	166	0	50	177,5	2,12	52,12	3,65	2	2710,67	0	177,5	3405,929195

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Cl adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final; ⁽⁷⁾

Alíquota; ⁽⁸⁾ Concentração de Cl; ⁽⁹⁾ Quantidade de Cl adicionado; ⁽¹⁰⁾ Quantidade total de Cl na solução; ⁽¹¹⁾ Quantidade de Cl.

Tabela 22. Resultados analíticos das concentrações de cloro das soluções de hidrólise do FR em NaCl 0,01 mol L⁻¹; 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹

Fonte	Conc.	pH	pH	Quantidade Cl	Fonte	%Cl	Vol. Inic.	Qde ini. Cl	Vol. Adic.	Vol. Final	Leitura	Alíq.	Conc. Cl	Qde Cl	Qde total	Qde de Cl
	NaCl ⁽¹⁾	Des. ⁽²⁾	Real	(1000 mL)	(mg)	Fonte	NaCl (mL) ⁽³⁾	adic. (mg) ⁽⁴⁾	(mL) ⁽⁵⁾	(mL) ⁽⁶⁾		(mL) ⁽⁷⁾	mg L ⁻¹ ⁽⁸⁾	adic. (mg) ⁽⁹⁾	Cl sol (mg) ⁽¹⁰⁾	(1000 mL) ⁽¹¹⁾
FR	0,01	3	3,1	0,355	166	0	50	17,75	1,76	51,76	1,3	5	386,178	6,7095	24,4595	472,601681
FR	0,01	4	4,2	0,355	166	0	50	17,75	1,44	51,44	1,25	5	371,325	6,629625	24,379625	473,9429432
FR	0,01	5	5,2	0,355	166	0	50	17,75	1,44	51,44	1,25	5	371,325	7,25265	25,00265	486,0546267
FR	0,01	5,5	5,6	0,355	166	0	50	17,75	1,40	51,40	1,15	5	341,619	4,37715	22,12715	430,5311801
FR	0,01	6	6,1	0,355	166	0	50	17,75	0,77	50,77	1,3	5	386,178	0,639	18,389	362,2377622
FR	0,01	6,5	6,7	0,355	166	0	50	17,75	0,81	50,81	1,25	5	371,325	5,01615	22,76615	448,0643574
FR	0,01	7	7	0,355	166	0	50	17,75	0,77	50,77	1,2	5	356,472	0,814725	18,564725	365,6993007
FR	0,01	7,5	7,5	0,355	166	0	50	17,75	1,89	51,89	1,35	5	401,031	0,3834	18,1334	349,4584698
FR	0,05	3	3	1,775	166	0	50	88,75	2,88	52,88	6,1	5	1812,07	8,46675	97,21675	1838,440809
FR	0,05	4	4,1	1,775	166	0	50	88,75	0,99	50,99	5,85	5	1737,8	3,5145	92,2645	1809,46264
FR	0,05	5	5	1,775	166	0	50	88,75	1,08	51,08	5,8	5	1722,95	6,853275	95,603275	1871,638117
FR	0,05	5,5	5,6	1,775	166	0	50	88,75	1,35	51,35	5,6	5	1663,54	2,2365	90,9865	1771,888997
FR	0,05	6	5,9	1,775	166	0	50	88,75	0,54	50,54	5,75	5	1708,1	0,47925	89,22925	1765,517412
FR	0,05	6,5	6,5	1,775	166	0	50	88,75	0,54	50,54	5,45	5	1618,98	0,175725	88,925725	1759,511773
FR	0,05	7	7	1,775	166	0	50	88,75	0,00	50,00	5,6	5	1663,54	0	88,75	1775
FR	0,05	7,5	7,3	1,775	166	0	50	88,75	1,08	51,08		5	0	0,15975	88,90975	1740,598081
FR	0,1	3	3	3,55	166	0	50	177,5	2,21	52,21	4,35	2	3230,53	7,668	185,168	3546,939948
FR	0,1	4	4,1	3,55	166	0	50	177,5	1,94	51,94	4,35	2	3230,53	5,255775	182,755775	3518,932801
FR	0,1	5	5,2	3,55	166	0	50	177,5	2,03	52,03	4,3	2	3193,4	2,2365	179,7365	3454,810187
FR	0,1	5,5	5,6	3,55	166	0	50	177,5	2,03	52,03	4,2	2	3119,13	5,958675	183,458675	3526,356079
FR	0,1	6	6,1	3,55	166	0	50	177,5	0,77	50,77	4,3	2	3193,4	0,527175	178,027175	3506,888112
FR	0,1	6,5	6,7	3,55	166	0	50	177,5	0,68	50,68	4,4	2	3267,66	0,73485	178,23485	3517,214603
FR	0,1	7	7	3,55	166	0	50	177,5	0,23	50,23	4,35	2	3230,53	0,15975	177,65975	3537,277252
FR	0,1	7,5	7,4	3,55	166	0	50	177,5	1,17	51,17	4,35	2	3230,53	0,047925	177,547925	3469,765976

⁽¹⁾ Concentração de NaCl; ⁽²⁾ pH desejado; ⁽³⁾ Volume inicial de NaCl; ⁽⁴⁾ Quantidade inicial de Cl adicionado; ⁽⁵⁾ Volume adicionado; ⁽⁶⁾ Volume final;

⁽⁷⁾ Alíquota; ⁽⁸⁾ Concentração de Cl; ⁽⁹⁾ Quantidade de Cl adicionado; ⁽¹⁰⁾ Quantidade total de Cl na solução; ⁽¹¹⁾ Quantidade de Cl.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA2/PRODEFA2**: ageochemical assessment model for environmental systems, version 3.0 user`s manual. S.L. U.S. Environmental Protection Agency, (EPA/600/3-91/21), 1991. 57p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists International**. 16.ed., Arlington, 1999. v.1, 42p.

BARTOS, J.M; MULLINS, G.L.; SIKORA, F.J.; COPELAND, J.P. Availability of phosphorus in the water-insoluble fraction of monoammonium phosphate fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, p.539-543, 1991.

BARTOS, J.M.; MULLINS, G.L.; WILLIAMS, J.C.; SIKORA, F.J.; COPELAND, J.P. Water-insoluble impurity effects on phosphorus availability in monoammonium phosphate fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.972-976, 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Portaria 01 de 04/83; Portaria 03 de 12/06/86**: inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura; legislação e fiscalização. Brasília, 1982. 88p.

- CEKINSKI, E.; THOMASSIN, J.H. Superphosphates from Brazilian phosphate concentrates. **Fertilizer Research**, v.32, p.125-133, 1992.
- CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Agronomic evaluation of modified phosphate rock products. **Fertilizer Research**, v.41, p.197-209, 1995a.
- CHIEN, S.H.; MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, v.41, p.227-234, 1995b.
- DILLARD, E.F.; FRAZIER, A.W. **Precipitated impurities in monoammonium phosphate and their effect on the chemical and physical properties of suspension fertilizers**. Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, 1983. 57p. (Bulletin, Y-183).
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Fosfato**. http://www.dnpm.gov.br/suma2002/fosfato_revisado_doc. (15/ 04/ 2003).
- FOSFÉRTIL. **Sumário do Projeto Fosfato do Complexo de Mineração de Tapira**. Tapira, 1993. 32p.
- FRAZIER, A.W.; KIM, Y.K. Redistribution of impurities in commercial wet-process acid. **Fertilizer Research**, v.21, p.45-60, 1989.
- FRAZIER, A.W.; LEHR, J.R. Iron and aluminum compounds in commercial superphosphates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.15, p.348-349, 1967.
- FRAZIER, A.W.; WAERSTAD, K.R.; KIM, Y.R.; CRIM, B.G. Phase system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.28, p.225-230, 1989.

- FRAZIER, A.W.; DILLARD, E.F.; THRASHER, R.D.; WAERSTAD, K.R.; HUNTER, S.R.; KOHLER, J.J.; SCHEIB, R.M. **Crystallographic properties of fertilizer compounds**. Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, 1991. 730p. (Bulletin; Y-217).
- GILKES, R.J.; MANGANO, P. Poorly soluble iron-aluminum phosphates in ammonium phosphate fertilizers: their nature and availability to plants. **Australian Journal of Soil Research**, v.21, p.183-194, 1983.
- HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. **Soil fertility and fertilizers**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1999. cap. 5, p.154-195: Phosphorus.
- HOROWITZ, N.; MEURER, E.J. Eficiência agronômica de fosfatos naturais. In: SIMPÓSIO SOBRE P NA AGRICULTURA BRASILEIRA, São Pedro, 2003. **Resumo**. São Pedro: Potafos; Anda, 2003. 24p.
- LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERÊNCIA VEGETAL. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983, 104p.
- LEHR, J.R. Purification of wet-process acid in phosphoric acid. In: SLACK, A.V. (Ed.) **Phosphoric acid**. New York: Marcel Dekker. 1968. v.1, pt 2, p.635-686.
- LEHR, J.R. Phosphate raw materials and fertilizers, part I – a look ahead. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p.81-120.
- LEHR, J.R.; BROWN, E.H.; FRAZIER, A.W.; SMITH, J.P.; THRASHER, R.D. **Crystallographic properties of fertilizers compounds**. Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, 1967. 166p. (Chemical Engineering Bulletin, 6).

- MALAVOLTA, E.; ALCARDE, J.C. Adequação da legislação sobre fosfatos às tecnologias em desenvolvimento. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 3., Brasília, 1986. p.173-204.
- MULLINS, G.L.; SIKORA, F.J. Effect soil pH on the requirement for water-soluble phosphorus in triple superphosphate fertilizers. **Fertilizer Research**, v.40, p.207-214, 1995.
- MULLINS, G.L.; SIKORA, F.J.; WILLIAMS, J.C. Effect of water-insoluble P on the effectiveness of triple superphosphate fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, v.59, p.256-260, 1995.
- POTAFOS. **Estatística do consumo aparente de fósforo no Brasil de 1950 a 2000 e consumo aparente de fertilizantes – 2002.** <http://www.potafos.org> (19/04/2003).
- PROCHNOW, L.I. Eficiência agrônômica de fosfatos acidulados contendo compostos fosfáticos de ferro para arroz de sequeiro e arroz inundado. Piracicaba, 2001. 118p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- PROCHNOW, L.I.; CLEMENTE, C.A.; DILLARD, E.F.; MELFI, A.; KAUWENBERGH, S. Identification of compounds present in single superphosphates produced from brazilian phosphate rocks using sem, edx, and xray techniques. **Soil Science**, v.166, n.5, p.336-344, 2001.
- RAIJ, B van. **Fertilidade do solo e adubação.** Piracicaba: Agronômica Ceres; POTAFOS, 1991. 343p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 277p., 1989.

SULLIVAN, J.M.; FRAZIER, A.W.; GRIFFIN, C.L.; GRINSTEAD JR., J.H.; KIM, Y.K.; KOHLER, J.J. **Chemical behavior of indigenous impurities during the production of filter-grade wet-process phosphoric acid**. Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, 1991. 64p. (Bulletin TVA/NFERC-91/7).

TAYLOR, A.W.; GURNEY, E.L.; LINDSAY, W.L. An evaluation of some iron and aluminum phosphates as source of phosphate for plants. **Soil Science**, v.90, p.25-31, 1960.

WEAST, R.C. **CRC handbook of chemistry and physics**. 70 ed. Boca Raton: CRC Press, 1989. Páginas variadas.

WHITE, M.S. Compounds formed in the manufacture of superphosphates from the phosphates of Christmas and Nauru Islands and Queensland. **New Zealand Journal of Science**, v.19, p.421-431, 1976.

YOUNG, R.D.; WESTFALL, D.G.; COLLIVER, G.W. **Production, marketing, and use of phosphorus fertilizers**. 3. ed. Madison:SSSA, 1985. p.323-376: Fertilizer technology and use.