

SOLUBILIDADE DAS ROCHAS FOSFATADAS NACIONAIS EM DIFERENTES EXTRATORES QUÍMICOS

CARLOS ORLANDO PONCHIO

Orientador: Dr. José Carlos Alcarde

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do Grau de
Mestre em Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Outubro, 1978

DEDICO:

ã Leniara
e ao Leandro

A G R A D E C I M E N T O S

- Aos colegas, professores e todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho e em especial às seguintes Instituições e pessoas:
- Aos Professores da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", junto ao Departamento de Química - Setor de Físico-Química e Química Analítica, pelas facilidades oferecidas para o desenvolvimento desta dissertação;
- A Fundação Faculdade de Agronomia "Luiz Meneghel" - Bandeirantes, Paraná;
- A Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida (março 74 a Dezembro 75);
- Ao Centro de Estudos de Fertilizantes, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., pela oportunidade e incentivos oferecidos para a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. José Carlos Alcarde, pela efetiva orientação;
- Aos técnicos de laboratório: Marcos Antonio de Almeida, Mauro Eduardo Gallani e Antonio Carlos Ferreira, pela dedicação nas análises efetuadas;
- Em especial, ao Dr. Shiro Miyasaka, pelo decisivo apoio, incentivo e orientação profissional.

"CURRICULUM VITAE"

Carlos Orlando Ponchio, filho de Orlando Ponchio e Er
cilia D'Alessandro Ponchio, nasceu em Araraquara, SP, aos 9 de
abril de 1948.

Em 1973 diplomou-se em Engenharia Agronômica pela Es-
cola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Iniciando suas
atividades profissionais em 1973, na Fundação Faculdade de Agro-
nomia "Luiz Meneghel" - Bandeirantes, Paraná, onde permaneceu a
té julho de 1976. Em 1974 iniciou o Curso de Pós-Graduação na
E. S. A. "Luiz de Queiroz".

Em agosto de 1976, ingressou no Centro de Estudos de
Fertilizantes - CEFER - do Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo S.A. - IPT .

Í N D I C E

	Página
1 - RESUMO	1
2 - INTRODUÇÃO	4
3 - REVISÃO DA LITERATURA	8
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1 - Materiais	13
4.2 - Métodos	19
4.2.1 - Fósforo total	19
4.2.2 - Fósforo solúvel em água	19
4.2.3 - Fósforo solúvel em solução de ácido cítrico a 2%	19
4.2.4 - Fósforo solúvel em solução de ácido fórmico a 2%	21
4.2.5 - Fósforo solúvel em solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0)	21
4.2.6 - Fósforo solúvel em solução de citra- to de amônio pH = 5,0 e pH = 3,0	21
4.2.7 - Carbonato ligado à apatita	22
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 - Teor Total e Solúvel em Água dos Materiais Fosfatados	23

5.2 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução Neutra de Citrato de Amônio (pH = 7,0)	26
5.3 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Ácido Cítrico a 2%	38
5.4 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Ácido Fôrmico a 2%	51
5.5 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Citrato de Amônio pH = 3,0 , pH = 5,0 e pH =7,0	59
5.6 - Teor de Carbonato Ligado a Apatita	66
5.7 - Análise Comparativa da Solubilidade do Fósforo dos Materiais Fosfatados na Relação 1:100	67
5.8 - Sugestões para Novas Pesquisas	71
6 - CONCLUSÕES	72
7 - SUMMARY	75
8 - BIBLIOGRAFIA	78
9 - APÊNDICE	84

1 - RESUMO

O objetivo dessa dissertação foi determinar a solubilidade do fósforo contido numa série de rochas fosfatadas brasileiras, e em outros materiais fosfatados como termo de comparação, em vários extratores químicos e em diferentes condições de extração.

Os materiais fosfatados utilizados foram:

- a) rochas fosfatadas de origem sedimentar: Olinda e Hiperfosfato;
- b) rochas fosfatadas de origem sedimentar - metamórfica: Patos de Minas e Abaeté;
- c) rochas fosfatadas de origem ígnea: Araxá, Jacupiranga, Ipamema, Tapira, Alvorada, Catalão;

- d) termofosfato: IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), Yoorin, Bauxita Fosforosa-Maranhão e Fospal-Rhodia;
- e) fosfatos solúveis em água: Superfosfato simples, Superfosfato triplo, Fosfato monoamônio (MAP) e Fosfato diamônio (DAP);
- f) reagentes analíticos p.a.: Fosfato bicálcico, Fosfato tricálcico, Fosfato de ferro e Fosfato de alumínio.

Nos materiais fosfatados foram feitas as seguintes de terminações:

- a) fósforo total;
- b) fósforo solúvel em água;
- c) fósforo solúvel em solução de ácido cítrico a 2% , fósforo solúvel em solução de ácido fórmico a 2% e fósforo solúvel em solução neutra de citrato de amônio, nas relações entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora de 1:100 , 1:250 , 1:500 e 1:1.000
- d) fósforo solúvel em solução de citrato de amônio pH = 3,0 e pH = 5,0 , na relação 1:100.

A solução extratora de citrato de amônio pH = 3,0 foi a mais eficiente na solubilização dos materiais fosfatados de vido a ação complexante das espécies iônicas do ácido cítrico, nesse pH , serem mais eficiente na formação de complexos com cálcio e a ação acidulante dessa solução. Já a solução neutra de citrato de amônio foi a menos eficiente na solubilização dos fosfatos naturais devido a ação complexante das espécies iônicas do ácido cítrico, predominante nesse pH , serem menos efi -

ciente na formação de complexos com cálcio.

As soluções de citrato de amônio mostraram-se eficientes na solubilização do fosfato de ferro p.a. e fosfato de alumínio p.a.. A bauxita fosforosa de Maranhão tratada termicamente apresentou alta solubilidade na solução pH = 3,0 baixa solubilidade na solução de pH = 5,0 e média solubilidade em pH = 7,0.

As soluções de ácido cítrico a 2% e ácido fórmico a 2% , tiveram comportamentos semelhantes na solubilização dos materiais fosfatados, exceto para as rochas fosfatadas de origem sedimentar, que foram mais solúveis na solução de ácido fórmico a 2% , e para os fosfatos solúveis em água, cujos teores de fósforo solúvel em solução de ácido fórmico a 2% foram semelhantes aos teores de fósforo solúvel em água.

Com a diminuição da relação entre peso do material fosfatado e volume da solução extratora houve aumento na solubilidade desses materiais, principalmente para os fosfatos de origem sedimentar; na solução de ácido cítrico a 2% esse aumento foi mais acentuado do que na solução de ácido fórmico a 2% .

2 - INTRODUÇÃO

A recente crise de suprimento de petróleo constituiu-se um dos fatores perturbador do mercado mundial de fertilizantes e os reflexos dessa crise se fizeram sentir no Brasil de forma altamente desfavorável, elevando os preços desse importante insumo agrícola.

O alto preço dos fertilizantes fosfatados deve-se principalmente ao transporte de matérias primas e produtos acabados, que é totalmente dependente do uso de petróleo.

De acordo com CARVALHO (1977) as reservas brasileiras de rochas fosfatadas correspondem a cerca de 1 bilhão 436 milhões de toneladas, contendo cerca de 129 milhões de toneladas de P_2O_5 .

SILVA (1978) relata que o consumo aparente de P_2O_5 no Brasil em 1976 foi de 1,235 milhão de toneladas, sendo que 813 mil toneladas foram fabricadas no país e 422 mil toneladas importadas. Entretanto, estima-se que nos últimos anos cerca de 90% das rochas fosfatadas utilizadas na fabricação de fosfatos prontamente solúveis em água foram importadas, segundo MIYASAKA *et alii* (1975) e SILVA (1978).

Todavia, o aproveitamento dos recursos minerais nacionais está sujeito ao uso do enxofre para a fabricação de fosfatos prontamente solúveis em água, cuja dependência de importação é total, visto que não foram descobertas jazidas desse elemento no país.

CARVALHO (1977) relata que a produção de enxofre nacional está baseada em dois grandes projetos: o da produção de petróleo de folhelho betuminoso e o das piritas contidas no carvão mineral. Esses projetos atenderão em 40% as necessidades de enxofre da indústria nacional.

Considerando algumas características dos solos brasileiros (ácidos e com baixo teor em fósforo disponível aos vegetais) e o clima da região agrícola (tropical e sub-tropical) onde o índice pluviométrico é alto, pode-se usar, como alternativa, rocha fosfatada finamente moída para o suprimento de fósforo aos vegetais.

Vários pesquisadores brasileiros, como BOOCK e FREIRE (1960); COURRY *et alii* (1960); RAMOS *et alii* (1960); VIEGAS *et alii* (1961.a); VIEGAS *et alii* (1961.b); BLANCO *et alii*

(1962) ALVAREZ *et alii* (1963) ROCHA *et alii* (1964) ; ALVA - REZ *et alii* (1965.a) ; ALVARES *et alii* (1965.b) ; NEME e LOVADINI (1967) ; FERRAZ *et alii* (1969) ; BRAGA (1970) ; CASTRO *et alii* (1970) ; MIRANDA *et alii* (1970) ; VIEGAS *et alii* (1970) ; GOEPFERT (1976) , tem estudado a aplicação direta de rocha fosfatada em nossos solos, sob as mais variadas condições, chegando a conclusões contraditórias. Em muitos casos, porém, os ensaios tem revelado resultados compensadores, indicando ser uma alternativa válida para certas rochas fosfatadas.

MIYASAKA *et alii* (1975) lembram algumas conceituações básicas sobre rochas fosfatadas:

- a - Esta consagrada idéia de que a rocha fosfatada raramente ou jamais se iguala ao ortofosfato ou polifosfato como fonte de fósforo para as culturas de curto período vegetativo, mesmo sob as melhores condições para as rochas fosfatada.
- b - Existe apenas um número limitado de prolongadas experiências (mais de cinco anos) comparando a eficiência de aplicação direta de rocha fosfatada com os fosfatos concentrados mais convencionais.
- c - Poucos depósitos de fosfato, em países em desenvolvimento, tem sido adequadamente caracterizados quanto a sua adaptação, tanto para a aplicação direta como para o processamento em fertilizantes fosfatados convencionais.

Nesse particular, as rochas fosfatadas nacionais não estão bem caracterizadas quanto a sua solubilidade nos diferentes extratores químicos para estimar o seu valor agrônômico. Com o objetivo de dar maiores informações e fornecer mais dados sobre a solubilidade das rochas fosfatadas nacionais em diferentes extratores químicos e em várias relações entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora é que foi desenvolvida esta dissertação.

Com os valores de solubilidade dos diferentes materiais fosfatados pretende-se estabelecer critérios de solubilidade para os diferentes fertilizantes fosfatados, para que sejam, posteriormente, correlacionados com os valores de produtividade agrícola, os quais estão sendo obtidos pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias - EMBRAPA - tanto em casa de vegetação, como em campo. Através dessa comparação poder-se-á definir um ou mais critérios de solubilidade para os fertilizantes fosfatados.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

Existem vários critérios de laboratório para avaliar o fósforo contido nos fertilizantes. São eles os seguintes:

- teor total;
- teor solúvel em água;
- teor solúvel em solução neutra de citrato de amônio;
- teor solúvel em solução de ácido cítrico a 2% ;
- teor solúvel em solução de ácido fórmico a 2% ; e
- índice de solubilidade absoluta em citrato (ACS).

O teor total traduz a riqueza estática do fertilizante sem indicar a presença de qualquer composto ou forma de fosfato. Resulta daí a impossibilidade de avaliar a disponibilidade

de do fósforo através do teor total de P_2O_5 , para os vegetais; CATANI (1970) e MALAVOLTA *et alii* (1976).

O teor de fósforo solúvel em água indica a presença de fosfato monocálcico $Ca(H_2PO_4)$, fosfato monoamônio $NH_4(H_2PO_4)$, fosfato diamônio $(NH_4)_2HPO_4$ e fosfato monopotássico KH_2PO_4 SAUCHELLI (1965).

GOEPFERT (1976) relatou que inicialmente os fertilizantes fosfatados foram classificados em dois grupos: solúveis em água e insolúveis em água, devido as idéias de Leibig, em 1847, de que somente os fertilizantes solúveis em água seriam aproveitáveis pelas plantas.

SAUCHELLI (1965) salientou que a distinção entre as formas solúveis e insolúveis em água não poderia ser feita mente em bases de solubilidade em água o que levou Fresenius, Neubauer e Luck a propor, em 1871, o uso da solução neutra de citrato de amônio. Em 1884 esse extrator foi adotado pela sociation of Official Agricultural Chemistry no seu primeiro encontro, e serviu como procedimento dos laboratórios oficiais dos Estados Unidos da América do Norte para determinar a disponibilidade de fosfato insolúvel em água.

O fósforo solúvel em solução neutra de citrato de amônio indica a forma de fosfato bicálcico dos fertilizantes. Esse extrator solubiliza também escórias básicas, metafosfatos de cálcio e potássio, fosfatos defluorizados (fosfatos calcinados e rocha fosfatada fundida), fosfatos de ferro e fosfatos de alu

mínio ; CATANI e NASCIMENTO (1952); CATANI *et alii* (1956); SAUCHELLI (1965) e MALAVOLTA *et alii* (1976).

A solução de ácido cítrico a 2% foi proposta como extratora por Wagner, em 1899 , para avaliar a disponibilidade de fósforo em escórias básicas. Entretanto, a descrição detalhada da técnica de extração só foi feita em 1903 por Wagner e colaboradores conforme citam JACOB e HILL (1953).

CATANI e NASCIMENTO (1952) estudaram a solubilidade de nove tipos de fosfatos em solução de ácido cítrico a 2% e em várias relações, concluindo que esta solução permite estabelecer uma diferença entre os diferentes tipos de fosfatos.

CATANI *et alii* (1956) estudaram a solubilidade de 29 tipos de fosfatos na solução de ácido cítrico a 2% , nas relações 1:100 e 1:200 e na solução neutra de citrato de amônio. Indicaram uma classificação para os fertilizantes fosfatados baseada na solubilidade em ácido cítrico a 2% porque a solução neutra de citrato de amônio não permite distinguir os diferentes tipos de rocha fosfatada.

O uso da solução de ácido fórmico a 2% é relativamente recente, tendo sido adotado pelo governo da Alemanha Ocidental, em 1955 , para avaliar o fósforo contido em rochas fosfatadas para aplicação direta. Em 1971 o Mercado Comum Europeu propôs esta metodologia como procedimento oficial para avaliar o fósforo em rochas fosfatadas.

ALCARDE *et alii* (1975) estudaram a solubilidade de 6 tipos de fosfatos em solução de ácido fórmico a 2% e em ácido

cítrico a 2% , em várias relações, e verificaram que o ácido fórmico tem ação solubilizante semelhante a do ácido cítrico, mas em rocha fosfatada de origem sedimentar essa ação é notadamente superior.

SAUCHELLI (1965) relata que qualquer método químico de laboratório para determinar o valor fertilizante de um fosfato nada mais é que um processo empírico e sua utilidade depende apenas do grau de correlação entre os resultados de laboratórios e a eficiência média do fosfato em promover o crescimento da planta sob uma larga variedade de condições de solo, clima, etc. Assim, trabalhos contínuos tanto no laboratório como no campo são essenciais para o aperfeiçoamento destas correlações.

CARO e HILL (1956) correlacionaram a produção de alfafa com vários critérios de laboratório, tanto físicos como químicos, e obtiveram altas correlações para o teor de carbonato ligado e solubilidade em ácido cítrico a 2% , médias correlações para a solubilidade em citrato de amônio e densidade aparente da partícula e, baixas correlações para a área superficial da partícula e fósforo prontamente trocável.

LEHR e McCLELLAN (1972) trabalhando com uma série de 145 rochas fosfatadas, representando as mais importantes rochas fosfatadas dos EEUU e os depósitos mais importantes de fosfato do mundo, verificaram que a melhor correlação para a produção de matéria seca (gramas/vaso) e absorção de P (mg/vaso) foi a do índice ACS — solubilidade absoluta em citrato. Este índice correlaciona o teor de P_2O_5 solúvel em solução neutra de citrato de

amônio com o teor teórico de P_2O_5 da apatita o qual é determinado por difratometria de raios X . Através de modelo estatístico, correlacionaram o índice ACS diretamente com o comprimento do eixo a da célula unitária do cristal da apatita.

ENGELSTAD *et alii* (1974) trabalhando com arroz inundado obtiveram altas correlações entre a primeira produção e a solubilidade absoluta em citrato, tanto em casa de vegetação como no campo, para uma série de rochas fosfatadas.

O Boletim Y - 81 do TENNESSEE VALLEY AUTHORITY (1974), relata a solubilidade de P_2O_5 em três extratores: solução neutra de citrato de amônio, solução de ácido cítrico a 2% e solução de ácido fórmico a 2%. Correlaciona esses teores com o teor teórico de P_2O_5 de rochas fosfatadas, obtendo assim um índice denominado Índice Absoluto de Solubilidade - ASI. Este Índice foi correlacionado diretamente com o comprimento do eixo a das rochas fosfatadas, obtendo um coeficiente de correlação (r) baixo com um alto erro padrão (S). Entretanto, ao adicionar acetato de alumínio à solução extratora, obteve-se um alto coeficiente de correlação e baixo erro padrão entre os diferentes extratores.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram os mesmos empregados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA — em ensaios de campo no projeto "Avaliação Agronômica de Fosfatos Naturais Brasileiros". Estes materiais, após quarteação, foram enviados ao Instituto Agronômico, Campinas - IAC, e, após nova quarteação, foram enviados ao Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", para as análises químicas do Projeto "Avaliação do Fósforo em Fertilizantes". A esses materiais fosfatados, constituídos de fosfatos insolúveis em água e fosfatos prontamente solúveis em água,

foram acrescentados outros fosfatos como termo de comparação.

Os fosfatos provenientes da EMBRAPA, prontamente solúveis em água foram o Super Triplo Granulado e o Super Triplo Moído (farelado).

Os fosfatos provenientes da EMBRAPA, insolúveis em água, foram: Rocha Fosfatada de Olinda (PE) ; Hiperfosfato CRA (Companhia Riograndense de Adubo) ; Rocha Fosfatada de Abaeté (MG) ; Rocha Fosfatada de Patos de Minas (MG), com várias especificações — grosseio, moído, moído e passado em peneira de 100 "meshes", preparado para venda, concentrado sem moer, Phosnat X ; Rocha Fosfatada Alvorada (SP) ; Rocha Fosfatada Alvorada (SP), proveniente da usina Socal ; Rocha Fosfatada de Ipanema (SP) ; Rocha Fosfatada de Jacupiranga (SP) ; Rocha Fosfatada de Araxá (MG) ; Rocha Fosfatada de Catalão (GO), proveniente da usina da Metago ; Rocha Fosfatada de Tapira (MG) ; Rocha Fosfatada de Maranhão (4) (MA) ; Rocha Fosfatada de Maranhão (14) (MA) ; Fosfato Natural FOSPAL, proveniente da Rhodia ; Termofosfato IPT proveniente do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A , Termofosfato YOORIN, proveniente da Mitsui S/A e Rocha Fosfatada de Catalão (GO), proveniente da Brasimet.

Os materiais fosfatados acrescentados foram:

- a - Fosfato insolúvel em água - Hiperfosfato ITAÚ (ITAÚ Fertilizantes S/A), Farinha de ossos degelatinados, Patos de Minas moído e passado em peneira de 150 "mesh".

- b - Fosfatos prontamente solúveis em água - Super Simples, Fosfato Monoamônio - MAP, Fosfato Diamônio - DAP.
- c - Reagentes analíticos p.a. - Fosfato bicálcico p. a. - marca BAKER'S cuja fórmula é $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Fosfato tricálcico p.a. marca RIEDEL cuja fórmula é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, e Fosfato de ferro p.a., marca BDH cuja fórmula é $\text{FePO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, e Fosfato de alumínio p.a. - amorfo cuja fórmula é AlPO_4 .

As rochas fosfatadas foram concentradas por diferentes processos. O fosfato de Maranhão foi aquecido a 970° e desmagnetizado. Os fosfatos prontamente solúveis em água foram retirados de embalagens comerciais.

De acordo com CARVALHO (1977) as reservas brasileiras de fosfato evidenciam quatro tipos de formação de depósitos:

- a - Jazida sedimentar, sob a forma de fosforito, localizada na costa do Estado de Pernambuco (Olinda) e demais estados do nordeste brasileiro;
- b - Jazida sedimentar-metamórfica, localizada em áreas de distribuição do Grupo Bambuí: Cedro do Abaeté, Quartel de São José, Patos de Minas e Coromandel, no Estado de Minas Gerais.
- c - Jazidas relacionadas com atividades magmáticas, sob a forma de apatita: Anitápolis (SC), Jacupiranga (SP), Ipanema (SP), Juquiã (SP), Barreiro (MG), Tapira (MG), Araxã (MG), Salitre (MG) e Catalão (GO).

d - Jazida de concentração residual e enriquecimento secundário, constituindo as bauxitas fosforosas; Ilha de Trauíra e Morro de Pirocaua (MA).

Com base nesta classificação foi organizada a disposição dos materiais fosfatados nas tabelas. Assim, as rochas fosfatadas de origem sedimentar foram a de Olinda e o Hiperfosfato ; as de origem metassedimentar foram Abaeté e Patos de Minas (com várias especificações) ; as rochas fosfatadas de origem magmática ou ígneas foram as de Alvorada, Ipanema, Jacupiranga, Araxá, Catalão e Tapira. As bauxitas fosforosas foram classificadas junto aos termofosfatos por terem sido aquecidas.

Seguem-se a esta classificação a farinha de ossos de gelatinados, os fosfatos solúveis em água e os reagentes analíticos p.a., tomados como termo de comparação.

Os materiais provenientes da EMBRAPA foram analisados qualitativamente por espectrografia de emissão e os resultados podem ser observados na Tabela 1 . Nesses mesmos materiais foi feita análise da distribuição granulométrica via úmida, conforme se observa na Tabela 2.

TABELA 1 - Análise qualitativa dos materiais fosfatados obtidos por espectrografia de emissão, tendo possivelmente teores decrescentes na sequência relacionada

Olinda	Ca / Si , Fe , Mg , P , Al , Mn , Ti , Na , Cr , Sr , Cu / Pb , K , Co , Ni , Sn , Mo , V .
Hiperfosfato CRA	Ca , Mg , Fe / Si , Al , P , Sr , Na , Cr , Cu , Mn , V , K / Ti , Mo , Ni , Zn , Sn , Ag , Pb .
Abaxaté	Ca / Si , Fe , P , Mn , Cu , Mg , K , Al / Sr , Ti , V , Na , Cr , Co , Ni , Pb , Ag .
Patos de Minas	Fe , Ca , Si , Mg / Na , P , Al , Mn , Sr , K , Cu , Cr , Co , Ni , V , Pb .
Alvorada	Ca , Fe / Si , Mg , Na , Al , Mn , P , Sr , Ba , Cr , Pb , V , Co / Cu , Ti , Zn , Ni , Mo , Ag .
Ipanema	Ca , Fe / Mg , Si , Na , P , Al , Mn , Sr , Cu / K , Ti , Pb , Ag .
Jacupiranga	Ca , Fe / Si , Mg , Na , P , Sr , Al , Mn , Ba , Cu , Pb , V / Cr , Co , Ni , Ti , K , Ag .
Araxá	Ca / Fe , P , Na , Si , Mg , Al , Sr , Ba , Mn , Ti , Cr , V , Cu / Ni , Pb , Co , Ag , Sn .
Catalão - Metago	Ca , Fe / Si , Mg , P , Al , Na , Sr , Mn , Ba , Cu / Ti , Cr , Ni , Co , Sn , Ag , Pb , Zn .
Tapira	Fe , Ca / Si , Mg , P , Na , Ti , Sr , Al , Mn , V , Ba , Cu / Co , Cr , Sn , Ni , Pb .
Maranhão I	Fe / Si , P , Al , Ti , Cu , Ca , V , Mg , Sr / Cr , Zn , Na , Pb , Sn , Mn .
Fospal - Rhodia	Fe , Ca / Si , Mg , P , Na , Al , Sr , Mn , V , Cr , Ti , Cu / Pb , B , Mo , Sn , Ni , Ba , Ag , Sb .
Termofosfato. IPT	Ca / Mg , Fe , Na , Si , Mn , P , Cu , Ti , Pb , Sn , Al , Sr , K / Zn , Cr , Co , V , Ag , Ni .
Termofosfato Yoorin	Mg , Ca , Si / Fe , Al , P , Mn , Na , Ba , Ti , V , Zn / Cr , Sn , Co , Cu , Pb , Ni , Ag , Mo .
Superfosfato triplo	Ca / Si , Mg , Al , P , Fe , Mn , Na , Sr , Cr , Cu , Ti , V / Ni , Mo , Pb .

Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT.

TABELA 2 - Distribuição granulométrica em porcentagem de fosfatos naturais por peneiragem em água (material seco a 110°C)

Fosfato Natural	Tamanho de partículas - microns					
	Fosfato retido					Fosfato não retido
	> 149	> 74	> 53	> 44	> 37	< 37
	--	--	--	--	%	--
Araxá	0,53	2,37	2,86	5,98	7,47	80,79
Jacupiranga	1,47	6,04	7,07	8,98	7,95	68,49
Hiperfosfato	0,23	10,57	12,32	11,95	9,42	55,51
Maranhão	8,25	23,32	10,55	6,21	5,49	46,18
Fosfal	4,43	22,61	15,83	7,65	6,13	43,35
Patos de Minas Fino	0,48	20,48	17,56	11,00	7,22	43,26
Abaeté	48,00	10,60	2,16	2,12	1,72	35,40
Catalão	19,19	32,72	11,62	6,90	5,11	24,46
Olinda	6,30	33,93	21,10	11,90	6,71	20,06
Ipanema	5,71	46,06	15,96	7,82	5,41	19,04
Patos de Minas Grosseiro	62,61	26,74	4,69	2,26	1,69	2,01

FONTE: F. GROHMANN e B. VAN RAIJ. Instituto Agronômico, Campinas. Dados ainda não publicados, comunicação particular.

4.2 - Métodos

Nos materiais fosfatados foram feitas as seguintes de terminações:

4.2.1 - Fósforo Total

Essa determinação foi feita conforme procedimento des crit o no "Official Methods of Analysis" do A.O.A.C. (1975) e adotado pela Legislação Brasileira sobre a Inspeção e Fiscalização do Comércio de Fertilizantes, Corretivos e Inoculantes - Bra sil, Ministério da Agricultura (1975).

4.2.2 - Fósforo Solúvel em Água

Essa determinação também foi feita conforme o procedi mento descrito no "Official Methods of Analysis" do A.O.A.C. (1975) e adotado pela Legislação Brasileira sobre a Inspeção e Fiscalização do Comércio de Fertilizantes, Corretivos e Inoculantes.

4.2.3 - Fósforo Solúvel em Solução de Ácido Cítrico a 2%

Essa determinação foi feita conforme metodologia da Legislação Brasileira sobre a Inspeção e Fiscalização do Comér-

cio de Fertilizantes, Corretivos e Inoculantes - Brasil, Ministério da Agricultura (1975).

As diferentes relações entre a massa de material e o volume da solução extratora foram obtidas usando diferentes massas de amostra e um volume fixo de solução de ácido cítrico a 2% em garrafas de Stohman de 250 ml, conforme mostra a Tabela 3 .

TABELA 3 - Massa de material fosfatado colocado com volume da solução extratora para obter as diferentes relações

Relação	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Massa da amostra (g)	2,500	1,000	0,500	
Volume da Solução extratora (ml)	250	250	250	250

Após a agitação em agitador tipo Wagner o extrato foi retirado da garrafa de Stohman e colocado em tubos de centrífuga de 50 ml e centrifugado ; do sobrenadante foi retirada uma alíquota de 10,0 ml, transferida para balão volumétrico de 50,0 ml e o volume completado com solução de ácido cítrico a 2% ; nessa solução diluída foi feita a determinação do fósforo solúvel nesse extrator.

4.2.4 - Fósforo Solúvel em Solução de Ácido Fórmico a 2%

Essa determinação foi feita conforme a metodologia descrita por PETER (1972) e ALCARDE *et alii* (1975).

As diferentes relações entre o peso de material e volume da solução extratora foram obtidas conforme descrito em 4.2.3 na Tabela 3 .

4.2.5 - Fósforo Solúvel em Solução Neutra de Citrato de Amônio (pH = 7,0)

Essa determinação foi feita conforme procedimento descrito no "Official Methods of Analysis" do A.O.A.C. (1975).

As diferentes relações de peso do material e volume da solução extratora foram obtidas conforme descrito em 4.2.3 na Tabela 3

4.2.6 - Fósforo Solúvel em Solução de Citrato de Amônio pH = 5,0 e pH = 3,0

Essa determinação foi feita conforme procedimento descrito no "Official Methods of Analysis" do A.O.A.C. (1975). As soluções extratoras de citrato de amônio pH = 5,0 e pH = 3,0 foram preparadas colocando-se a quantidade de ácido cítrico recomendada no preparo da solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0) em copo de 1.000 ml. Adicionou-se água destilada até 500 ml

e o pH foi acertado potenciométricamente titulando-se com hidróxido de amônio até o pH desejado. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 1.000 ml, o volume completado com água destilada e o pH foi novamente aferido.

4.2.7 - Carbonato Ligado à Apatita

Essa determinação foi feita seguindo-se a técnica de extração de calcita livre com solução de citrato triamônio, solução de SILVERMAN *et alii* (1952). Após a extração, o resíduo foi centrifugado, lavado com água destilada e novamente centrifugado. No precipitado foi determinado o carbonato, volumetricamente, fazendo-se desprender o CO_2 da amostra com HCl (ácido clorídrico) 6 N, sendo aquecido posteriormente. O CO_2 liberado foi recebido numa quantidade conhecida e em excesso, de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — (hidróxido de bário). O excesso $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi titulado com solução padrão de HCl, SCOTT (1955) e KOLTHOFF e SANDELL (1967).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Teor Total e Solúvel em Água dos Materiais Fosfatados

Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos na análise do teor total e solúvel em água, expressos em teor de P_2O_5 , dos materiais fosfatados.

Pode-se notar pelo teor de P_2O_5 total que todas as rochas fosfatadas brasileiras sofreram processo de concentração. Os reagentes analíticos p.a., fosfato bicálcico e fosfato tricálcico, apresentaram resultados diferentes do teórico.

TABELA 4 - Teor de P_2O_5 total e solúvel em água dos materiais fosfatados

Material	% de P_2O_5 total	% de P_2O_5 solú- vel em água
Olinda	25,58	-
Hiperfosfato CRA	27,42	-
Hiperfosfato ITAÚ	28,34	-
Abaeté	23,93	-
Patos de Minas		
- grosseiro	23,43	-
- moído	24,16	-
- moído e passado em peneira 100 mesh	20,79	-
- moído e passado em peneira 150 mesh	23,57	-
- preparado para venda	21,95	-
- concentrado sem moer	24,33	-
- Phosnat - X	22,04	-
Alvorada	30,04	-
Alvorada - Socal	36,46	-
Ipanema	39,03	-
Jacupiranga	33,25	-
Araxá	36,53	-
Catalão - Metago	37,25	-
Catalão - Brasimet	37,28	-
Tapira	37,14	-

continua ...

TABELA 4 - Continuação

Material	% de P ₂ O ₅ total	% de P ₂ O ₅ solú- vel em água
Maranhão I	29,98	-
Maranhão II	29,89	-
Fospal - Rhodia	32,43	-
Termofosfato IPT	27,82	-
Termofosfato Yoorin	17,72	-
Farinha de ossos degelatinados	31,80	-
Superfosfato simples	20,66	15,04
Superfosfato triplo	45,80	36,58
Superfosfato triplo granulado	45,92	38,27
Fosfato monoamônio	52,13	50,42
Fosfato diamônio	44,55	40,93
Fosfato bicálcico p.a.	45,89	-
Fosfato tricálcico p.a.	39,28	-
Fosfato de ferro p.a.	30,17	-
Fosfato de alumínio p.a.	34,44	-

5.2 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução Neutra de Citrato de Amônio (pH = 7,00)

Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos na solubilização dos materiais fosfatados em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora, e na Tabela 6 encontram-se esses mesmos resultados expressos em função do teor de P_2O_5 total de cada material fosfatado.

Na Tabela 6 pode-se observar que dentre os materiais insolúveis em água e que não sofreram tratamento térmico, os mais solúveis foram: farinha de ossos degelatinados e hiperfosfato; tais resultados estão de acordo com os citados por CATANI e NASCIMENTO (1952) ; CATANI *et alii* (1956) e MALAVOLTA e ROMERO (1975), o mesmo não ocorrendo com a rocha fosfatada de Olinda, a qual apresentou 5,08% de P_2O_5 total solúvel nesse extrator, enquanto MALAVOLTA e ROMERO (1975) citam de 10 a 13% do P_2O_5 total solúvel.

Seguem-se em ordem decrescente de solubilidade as rochas fosfatadas de origem metassedimentar: Patos de Minas e A-baeté, e as rochas ígneas: Alvorada, Araxá, Tapira, Ipanema, Jacupiranga e Catalão. Entre esses materiais fosfatados apenas três são citados na literatura (Araxá, Alvorada e Jacupiranga), conforme mostra a Tabela 7. Nota-se que dentre as rochas fosfatadas, somente o fosfato de Araxá foi concordante com os dados da literatura; já os dados de Alvorada e Jacupiranga fo-

ram discrepantes talvez devido ao estágio de mineração atual ser diferente de 26 anos atrás, quando da coleta do material analisado.

Os materiais tratados termicamente apresentaram solubilidade variada, porém é interessante destacar a alta solubilidade do fosfato do Maranhão (50% de P_2O_5 total) ; CATANI *et alii* (1956) citam que a bauxita fosforosa tratada tem, em média, 46% do P_2O_5 total solúvel em solução neutra de citrato de amônio. O Fospal-Rhodia apresentou também alta solubilidade nesse extrator, indicando que o tratamento térmico da bauxita fosforosa aumenta a solubilidade do fósforo. Outro material que apresentou alta solubilidade foi o termofosfato Yoorin, ficando o termofosfato IPT com solubilidade inferior aos demais.

Dentre os materiais solúveis em água, o super simples apresentou menor solubilização, seguido do super triplo. Tais dados estão de acordo com MALAVOLTA e ROMERO (1975) e parcialmente de acordo com CATANI *et alii* (1956) conforme mostra a Tabela 7. Deve ser lembrado que a esses resultados estão associados os teores de fósforo solúvel em água mas o solúvel em solução neutra de citrato de amônio. A parte do fósforo insolúvel em água, mas solúvel em citrato de amônio, foi de 3,14% para o super simples e 5,75% para o super triplo. Os fosfatos monoamônio e diamônio foram quase totalmente solúveis nesse extrator. A parte do fósforo insolúvel em água, mas solúvel em citrato, foi de 1,66% para o MAP e 3,53% para o DAP.

TABELA 5 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0) em várias relações de peso de material fosfatado e volume da solução extratora

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	1,30	3,44	7,65	11,10
Hiperfosfato CRA	6,02	13,70	20,38	25,26
Hiperfosfato ITAÚ	5,93	12,90	20,44	25,10
Abaetê	1,06	1,03	3,28	3,72
Patos de Minas				
- grosseiro	1,23	1,29	3,05	4,69
- moído	1,77	2,52	3,30	5,52
- moído e passado em peneira 100 mesh	1,07	1,34	1,84	2,41
- moído e passado em peneira 150 mesh	1,07	2,27	3,54	4,72
- preparado para venda	1,48	2,21	2,73	3,29
- concentrado sem moer	2,25	1,81	2,14	2,44
- phosnat X	2,81	4,03	4,34	6,16
Alvorada	2,07	3,47	5,77	7,35
Alvorada - Socal	2,95	3,75	6,22	11,57
Ipanema	1,70	1,94	2,66	3,97
Jacupiranga	0,25	0,53	2,71	5,19
Araxá	1,87	2,39	4,28	6,20
Catalão - Metago	0,11	0,39	0,54	2,76
Catalão - Brasimet	1,47	1,81	2,84	3,49
Tapira	1,67	1,53	2,14	2,63

continua ...

TABELA 5 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	15,48	11,36	10,84	14,22
Maranhão II	14,66	11,87	11,35	13,49
Fospal - Rhodia	6,61	5,09	5,88	7,64
Termofosfato IPT	7,86	8,31	11,30	11,30
Termofosfato Yoorin	13,42	14,92	15,68	16,44
Farinha de ossos degelatinados	17,20	26,71	29,49	30,84
Superfosfato simples	3,14	4,00	4,77	5,62
Superfosfato triplo	9,18	9,22	9,22	9,22
Superfosfato triplo granulado	5,75	7,31	7,40	7,65
Fosfato monoamônio	1,66	1,71	1,71	1,71
Fosfato diamônio	3,53	3,62	3,50	3,62
Fosfato bicálcico p.a.	32,08	40,80	43,73	45,89
Fosfato tricálcico p.a.	15,34	30,38	37,97	39,28
Fosfato de ferro p.a.	30,00	30,17	30,17	30,17
Fosfato de alumínio p.a.	34,44	34,44	34,44	34,44

TABELA 6 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0) em várias relações de peso de material fosfatado e volume da solução extratora, em função do teor total de P_2O_5

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	5,08	13,45	29,90	43,39
Hiperfosfato CRA	21,95	49,96	74,32	92,12
Hiperfosfato ITAÚ	20,92	45,52	72,12	88,57
Abaetê	4,43	4,80	13,71	15,54
Patos de Minas				
- grosseio	5,25	5,51	13,02	20,02
- moído	7,33	10,45	13,66	22,84
- moído e passado em peneira 100 mesh	4,43	6,45	7,62	9,97
- moído e passado em peneira 150 mesh	4,54	9,63	15,02	20,02
- preparado para venda	6,74	10,07	12,43	14,99
- concentrado sem moer	9,24	7,44	8,79	10,03
- phosnat X	12,75	18,28	19,69	27,95
Alvorada	6,89	11,55	19,21	24,47
Alvorada - Socal	8,09	10,29	17,06	31,73
Ipanema	4,25	4,86	6,66	9,94
Jacupiranga	0,75	1,59	8,15	15,61
Araxá	5,12	6,54	11,72	16,97
Catalão - Metago	0,29	1,05	1,45	7,41
Catalão - Brasimet	3,94	4,86	7,62	9,36
Tapira	4,50	4,62	5,76	7,08

continua ...

TABELA 6 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	51,63	37,89	36,16	47,43
Maranhão II	49,05	39,71	37,97	45,13
Fospal - Rhodia	20,39	15,69	18,13	23,56
Termofosfato IPT	28,25	29,87	40,62	40,62
Termofosfato Yoorin	75,73	84,20	88,49	92,78
Farinha de ossos degelatinados	54,09	83,99	92,74	96,98
Superfosfato simples	88,00	92,16	95,86	100,00
Superfosfato triplo	99,91	100,00	100,00	100,00
Superfosfato triplo granulado	95,86	99,26	99,46	100,00
Fosfato monoamônio	99,90	100,00	100,00	100,00
Fosfato diamônio	99,80	100,00	99,73	100,00
Fosfato bicálcico p.a.	68,49	88,91	95,29	100,00
Fosfato tricálcico p.a.	39,05	77,34	96,67	100,00
Fosfato de ferro p.a.	99,44	100,00	100,00	100,00
Fosfato de alumínio p.a.	100,00	100,00	100,00	100,00

TABELA 7 - Teor total (TOT) e solubilidade dos diferentes materiais fosfatados na solução neutra de citrato de amônio, em função do teor total (CA) citado por três autores e comparando com os resultados obtidos

Materiais	CATANI e NAS- CIMENTO (1952)			CATANI (1956)			MALAVOLTA e ROMERO (1975)			Resultados Obtidos		
	TOC	CA	TOT	CA	TOT	CA	TOT	CA	TOT	CA	TOT	CA
Farinha de Ossos	31,0	58,0	29 - 30	57 - 62	28 - 30	60 - 68	31,7	54,9				
Hiperfosfatado	26,2	24,8	26 - 27	22 - 27	30	20 - 24	27,9	21,4				
Olinda	-	-	30 - 31	-	28 - 30	10 - 14	25,5	5,0				
Alvorada	33,7	15,1	30 - 31	-	28 - 30	10 - 14	30,0	6,9				
Araxá	31,8	8,8	31 - 33	6 - 10	28 - 30	7 - 11	36,5	5,0				
Jacupiranga	38,8	6,2	38 - 39	5 - 10	-	-	33,3	0,7				
Super simples	-	-	19 - 21	85 - 100	19 - 21	79 - 85	20,7	88,0				
Super triplo	-	-	45 - 49	90 - 100	42 - 46	75 - 95	45,8	99,9				
Fosfato bicálcico p.a.	-	-	46,90	83,40	-	-	45,9	68,5				
Fosfato tricálcico p.a.	-	-	44,60	22,80	-	-	39,3	39,0				
Fosfato de ferro p.a.	-	-	37,20	97,00	-	-	30,2	99,4				
Fosfato de alumínio p.a.	-	-	34,20	98,80	-	-	34,4	100,0				
Bauxita fosforosa natural	-	-	20 - 21	28 - 35	-	-	-	-				
Bauxita fosforosa tratada	-	-	33 - 34	44 - 48	-	-	29,9	50,3				

Quanto aos reagentes analíticos p.a. o que apresentou menor solubilização foi o fosfato tricálcico p.a., seguido pelo fosfato bicálcico p.a., fosfato de ferro p.a. e pelo fosfato de alumínio p.a., chegando este a 100% de solubilidade. MALAVOLTA *et alii* (1976) citam que esse extrator foi proposto para avaliar o fosfato bicálcico dos superfosfatos ; contudo é eficiente na solubilização de fosfatos de ferro e alumínio. Esses dados também estão de acordo com CATANI *et alii* (1956), conforme pode ser observado na Tabela 7 .

Uma possível explicação para as diferentes solubilidades dos materiais fosfatados em solução neutra de citrato de amônio foi proposta por ALCARDE (1978), com base na ação complexante do anion citrato e na concentração das espécies iônicas do ácido cítrico em função do pH,

Ringbom (1963) citado por ALCARDE (1978) fornece os valores das constantes de estabilidade dos complexos que o ácido cítrico $C_3H_4OH(COOH)_3$ ou simplifcadamente H_3C , pode formar com os principais cations contidos nos materiais fosfatados (cálcio , ferro , alumínio) conforme mostra a Tabela 8.

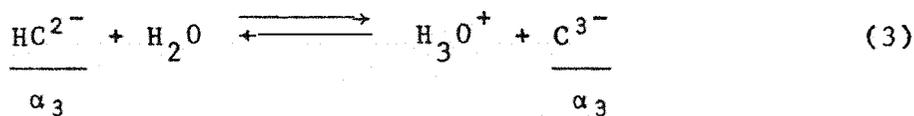
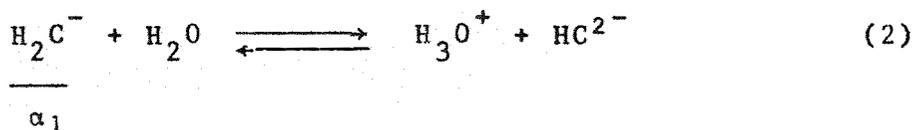
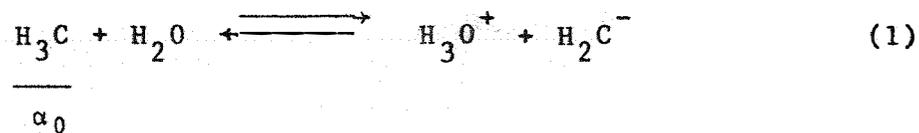
Os valores das concentrações das diferentes espécies iônicas do ácido cítrico, em função do pH, foram calculadas e se encontram na Tabela 9 representadas pelos valores de α_0 , α_1 , α_2 e α_3 , isto é, a fração da concentração de cada espécie em relação a uma concentração analítica unitária (inicial de ácido cítrico). A ionização do ácido cítrico pode ser representada pelas equações (1),(2) e (3).

TABELA 8 - Valores das constantes de estabilidade dos complexos que o ácido cítrico $C_3H_4OH(COOH)_3 = H_3C$ pode formar com alguns cátions, segundo Ringbom (1963) citado por ALCARDE (1978)

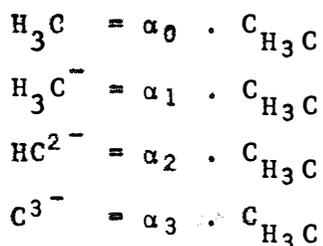
Cátion	Complexos	log K est
Ca^{2+}	CaH_3C	10,9
	CaH_2C	8,4
	$CaHC$	3,5
Fe^{3+}	FeH_2C	12,2
	$FeHC$	10,9
	FeC	25,0
Al^{3+}	$AlHC$	7,0
	AlC	20,0
	$Al(OH)C$	30,6

TABELA 9 - Valores calculados de α para as diferentes espécies de ácido cítrico, em função do pH

pH	$\frac{H_3C}{\alpha_0}$	$\frac{H_2C^-}{\alpha_1}$	$\frac{HC^{2-}}{\alpha_2}$	$\frac{C^{3-}}{\alpha_3}$
2,0	0,92	0,08	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$
3,0	0,53	0,46	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
5,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,28	0,51	0,20
7,0	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,976
8,0	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,997



Denominando de C_{H_3C} a concentração analítica (inicial) de ácido cítrico tem-se as concentrações de cada espécie iônica desse ácido dadas pelas expressões:



A solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0), apresenta predominantemente as espécies C^{3-} e HC^{2-} conforme se observa na Tabela 9. Essas espécies podem formar complexos mais intensamente com alumínio e ferro do que com cálcio, conforme se pode observar na Tabela 8. Assim, pode-se explicar a maior solubilização dos materiais fosfatados contendo alumínio e ferro, como pode ser observado na Tabela 6 através dos reagentes analíticos p.a.: o fosfato de alumínio p.a. foi 100,0% solubilizado e o fosfato de ferro p.a. teve 99,44% do P_2O_5 total solubilizado. Já para os fosfatos de cálcio essa solubilização foi menor: o fosfato bicálcico p.a. teve 68,5% do P_2O_5 total solubilizado, enquanto o fosfato tricálcico p.a. foi solubilizado apenas em 39,05% do total; tais tendências de solubilização estão de acordo com CATANI (1956), conforme pode ser visto na Tabela 7. Da mesma maneira pode-se justificar a alta solubilidade dos fosfatos de Maranhão e da Fospal-Rhodia.

A elevada solubilidade, em solução neutra de citrato de amônio, do resíduo insolúvel em água dos fosfatos solúveis, principalmente a do superfosfato triplo, pode ser explicada devido a solubilização dos fosfatos de ferro, alumínio e cálcio

nele contidos.

Com a diminuição da relação entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora, ocorreram aumentos distintos na solubilidade de quase todos os materiais fosfatados conforme mostram as Figuras 1 , 2 , 3 , 4 e 5 e Tabela 6. Pode-se observar também que os maiores aumentos na solubilidade foram das rochas fosfatadas de origem sedimentar (Hiperfosfato e Olinda), farinha de ossos, fosfato tricálcico p.a., fosfato-bicálcico p.a. e super simples. Os menores aumentos foram as rochas fosfatadas de origem metassedimentar e ígnea.

Como se observa nas Figuras 1 e 2 , dentre os materiais insolúveis em água e não tratados termicamente, a farinha de ossos apresentou a maior solubilização na relação 1:1.000 , seguindo-se o Hiperfosfato e Olinda ; com média solubilidade o Patos de Minas (phosnat x) e Alvorada ; com baixa solubilidade: Araxá, Jacupiranga, Ipanema, Catalão e Tapira.

Mostra a Figura 3 que nos materiais tratados termicamente houve aumento para o termofosfato Yoorin, passando de 75,7% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:100 para 92,78% na relação 1:1.000. Com o termofosfato IPT a solubilização e o aumento foram bem menores, passando de 28,25% na relação 1:100 para 40,62% na relação 1:1.000. Tais aumentos não se verificaram para os fosfatos de Maranhão, que com a diminuição da relação 1:100 até 1:500 houve diminuição na solubilidade, e na relação 1:1.000 houve aumento. Com o Fospal-Rhodia houve semelhante diminuição na solubilidade ; diminuiu da relação 1:100 para

1:250 e aumentou nas relações 1:500 e 1:1.000. Tais tendências não foram verificadas para o fosfato de alumínio p.a. que foi totalmente solúvel em todas as relações.

Para os reagentes analíticos p.a. houve acentuado aumento na solubilidade do fosfato tricálcico, passando de 39% para 100% de P_2O_5 total solubilizado na relação 1:1.000 ; para o fosfato bicálcico também houve aumento, mas um pouco menor, de 68,5% para 100% de P_2O_5 total solúvel na relação 1:1.000. Para os fosfatos de ferro p.a. e alumínio p.a. não houve aumentos , pois já foram totalmente solubilizados na relação 1:100 , conforme mostra a Figura 4

E, finalmente, para os fosfatos solúveis em água os maiores aumentos de solubilidade, na parte insolúvel, foram verificados para o super simples, de 88% para 100% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:1.000. A parte do fósforo insolúvel em água do fosfato monoamônio, fosfato diamônio e super triplo, foi

totalmente solúvel em citrato de amônio já na relação 1:100 , conforme se observa na Figura 5 .

5.3 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Ácido Cítrico a 2%

Na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos na solubilização dos materiais fosfatados em solução de ácido cítrico a 2% em várias relações entre peso de material fosfatado e

volume da solução extratora, e na Tabela 11 encontram-se esses mesmos resultados expressos em função do teor de P_2O_5 total de cada material fosfatado.

Na Tabela 11 pode-se observar que dentre os materiais insolúveis em água e que não sofreram tratamento térmico, os mais solúveis foram: farinha de ossos degelatinados, Hiperfosfato e Olinda. Tais resultados estão de acordo com os citados por CATANI e NASCIMENTO (1952) ; CATANI *et alii* (1956) ; BRASIL SOBRINHO et alii (1965) ; MALAVOLTA e ROMERO (1975) e ALCARDE *et alii* (1976) conforme se observa na Tabela 12.

Seguem-se em ordem decrescente as rochas fosfatadas de origem metassedimentar: Patos de Minas, Abaeté e as rochas ígneas de Alvorada, Araxá, Jacupiranga, Catalão, Tapira e Ipanema

ma. Dentre esses materiais fosfatados apenas tres são citados na literatura (Alvorada, Araxá e Jacupiranga) conforme ilustram os dados da Tabela 12. Nota-se nesta tabela que os dados de Alvorada e Araxá são concordantes com a literatura, o mesmo não acontecendo com Jacupiranga.

Os materiais tratados termicamente apresentaram solubilidade variada. O termofosfato Yoorin foi quase totalmente solúvel nesse extrator, o termofosfato IPT apresentou solubilidade média e os fosfatos de Maranhão e Fospal-Rhodia foram quase totalmente insolúveis (2,8% do P_2O_5 total), o mesmo acontecendo com o fosfato de alumínio p.a. Isto indica que a solução de ácido cítrico a 2% não solubiliza fosfatos de alumínio, conforme mostram as Tabelas 11 e 12.

TABELA 10 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de ácido cítrico a 2% em várias relações de peso de material fosfatado e volume da solução extratora

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	5,25	11,22	17,18	21,36
Hiperfosfato CRA	11,97	22,09	26,75	26,77
Hiperfosfato ITAÚ		21,52	27,44	28,07
Abaeté	4,14	6,58	8,80	9,34
Patos de Minas				
- grosseiro	3,70	5,55	6,87	7,37
- moído	4,75	8,64	10,68	12,67
- moído e passado em peneira 100 mesh	3,03	3,65	4,16	4,83
- moído e passado em peneira 150 mesh	4,84	9,15	10,67	12,54
- preparado para venda	4,12	5,91	7,05	7,98
- concentrado sem moer	3,77	5,63	5,87	7,45
- Phosnat x	5,07	9,01	12,45	13,81
Alvorada	6,59	10,85	13,74	17,28
Alvorada - Socal	5,52	9,97	12,92	16,31
Ipanema	2,91	4,05	4,93	5,20
Jacupiranga	1,85	5,50	7,57	10,65
Araxá	4,53	8,66	11,33	15,79
Catalão - Metago	2,48	3,95	4,62	6,31
Catalão - Brasimet	2,45	4,28	5,84	6,89
Tapira	2,55	3,65	4,67	5,66

continua ...

TABELA 10 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	0,98	1,13	1,05	1,22
Maranhão II	0,73	0,68	0,68	0,97
Fospal - Rhodia	0,67	0,65	0,61	0,76
Termofosfato IPT	8,38	10,35	11,78	13,71
Termofosfato Yoorin	16,25	17,67	17,72	17,72
Farinha de ossos degelatinados	25,10	29,40	29,76	30,00
Superfosfato simples	17,71	19,21	19,41	19,80
Superfosfato triplo	39,14	39,64	39,55	39,88
Superfosfato triplo granulado	40,84	42,59	43,17	43,71
Fosfato monoamônio	51,61	51,72	51,70	51,46
Fosfato diamônio	43,20	43,30	43,60	43,76
Fosfato bicálcico p.a.	38,45	43,62	43,90	44,13
Fosfato tricálcico p.a.	36,67	39,21	39,28	39,28
Fosfato de ferro p.a.	5,34	8,52	10,85	11,27
Fosfato de alumínio p.a.	0,81	0,92	1,33	1,25

TABELA 11 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de ácido cítrico a 2% , em várias relações, calculadas em função do teor total de P_2O_5

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	20,52	43,86	67,17	83,50
Hiperfosfato CRA	43,65	80,56	97,56	97,63
Hiperfosfato ITAÚ	42,91	75,94	96,82	99,05
Abaeté	17,30	27,50	36,77	39,03
Patos de Minas				
- grosseiro	15,79	23,69	29,32	31,45
- moído	19,66	35,76	44,20	52,44
- moído e passado em peneira 100 mesh	14,57	17,56	20,01	23,23
- moído e passado em peneira 150 mesh	20,53	38,82	45,27	53,20
- preparado para venda	18,77	26,92	32,11	36,35
- concentrado sem moer	15,49	23,14	24,13	30,62
- Phosnat x	23,00	40,88	56,49	62,66
Alvorada	21,94	36,12	45,74	57,52
Alvorada - Social	15,14	27,34	35,44	44,73
Ipanema	7,29	10,14	12,35	13,02
Jacupiranga	5,56	16,54	22,77	32,03
Araxá	12,40	23,70	31,02	43,23
Catalão - Metago	6,66	10,60	12,40	16,94
Catalão - Brasimet	6,57	11,48	15,66	18,48
Tapira	6,87	9,83	12,57	15,24

continua ...

TABELA 11 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	3,27	3,77	3,50	4,07
Maranhão II	2,44	2,27	2,27	3,24
Fospal - Rhodia	2,07	2,00	1,88	2,34
Termofosfato IPT	30,12	37,20	42,34	49,28
Termofosfato Yoorin	91,70	99,72	100,00	100,00
Farinha de ossos degelatinados	78,93	92,45	93,58	94,34
Superfosfato simples	85,72	92,98	93,95	95,84
Superfosfato triplo	85,46	86,55	86,35	87,07
Superfosfato triplo granulado	88,94	92,75	94,01	95,19
Fosfato monoamônio	99,00	99,21	99,15	98,71
Fosfato diamônio	96,97	97,19	97,37	98,22
Fosfato bicálcico p.a.	83,79	95,05	95,66	96,16
Fosfato tricálcico p.a.	93,35	99,82	100,00	100,00
Fosfato de ferro p.a.	17,70	28,24	35,96	37,35
Fosfato de alumínio p.a.	2,35	2,67	3,86	3,63

TABELA 12 - Teor total (TOT) e solubilidade dos diferentes materiais fosfatados na solução de ácido cítrico a 2% , em função do teor total (AC) , na relação 1:100 , obtidos por cinco autores e comparados com os resultados obtidos.

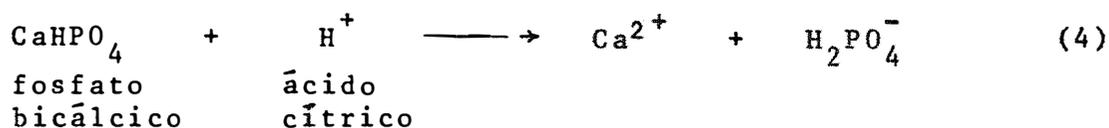
Materiais	CATANI e NAS-CIMENTO (1952)		CATANI et alii (1956)		BRASIL SOBÓ et alii (1975)		MALAVOLTA e ROMERO (1975)		ALCARDE et alii (1976)		Resultados Obtidos	
	TOT	AC	TOT	AC	TOT	AC	TOT	AC	TOT	AC	TOT	AC
Farinha de ossos	31,0	89,7	29 - 30	90 - 46	-	-	28 - 30	73 - 82	29,9	92,4	31,8	78,9
Hiperfosfato	26,2	47,8	26 - 27	41 - 46	30,0	45,1	30	40 - 46	28,2	43,6	27,9	43,3
Olinda	-	-	30 - 31	19 - 23	30,3	20,9	28 - 30	20 - 28	32,0	18,5	25,6	20,5
Alvorada	33,7	22,6	30 - 31	19 - 23	28,7	23,3	28 - 30	17 - 25	33,6	19,3	30,0	21,9
Araxá	31,8	16,7	31 - 33	15 - 19	33,5	17,0	-	-	25,4	16,4	36,5	12,4
Jacupiranga	38,8	11,8	38 - 39	10 - 13	-	-	-	-	-	-	33,2	5,6
Super simples	-	-	-	-	-	-	19 - 21	76 - 94	-	-	20,7	85,7
Super triplo	-	-	-	-	-	-	42 - 46	86 - 100	-	-	45,8	88,9
Fosfato monocamônio	-	-	-	-	-	-	50 - 54	88 - 100	-	-	52,1	99,0
Fosfato diamônio	-	-	-	-	-	-	42 - 46	89 - 100	-	-	44,6	97,0
Fosfato bicálcico p.a.	-	-	46,9	92,2	-	-	-	-	-	-	45,9	83,8
Fosfato tricálcico p.a.	-	-	44,6	67,3	-	-	-	-	-	-	39,3	93,4
Fosfato de ferro p.a.	-	-	37,2	19,1	-	-	-	-	-	-	30,2	17,7
Fosfato de alumínio p.a.	-	-	34,2	17,2	-	-	-	-	-	-	34,5	2,4
Bauxita (tratamento)	-	-	33 - 34	23 - 26	-	-	-	-	-	-	29,9	2,8
Termofosfato	-	-	-	-	22,2	94,5	19 -	84 -	-	-	17,7	91,7

Dentre os materiais solúveis em água o super simples apresentou menor solubilidade em função do teor total, seguido do super triplo, fosfato diamônio e fosfato monoamônio. Esses dados estão de acordo com MALAVOLTA e ROMERO (1975), conforme mostra a Tabela 12. Deve ser lembrado que o fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% , conforme a técnica de extração adotada pela Legislação Brasileira, extrai o fósforo solúvel em água ao mesmo tempo em que solubiliza parcialmente o fósforo insolúvel em água.

Quanto aos reagentes analíticos p.a. aquele que apresentou maior solubilização foi o fosfato tricálcico p.a., seguido pelo bicálcico p.a., fosfato de ferro p.a. e fosfato de alumínio. Tais dados não estão de acordo com CATANI *et alii* (1956) e MALAVOLTA e ROMERO (1975) principalmente quanto ao fosfato bicálcico p.a. e tricálcico p.a. conforme se pode observar na Tabela 12.

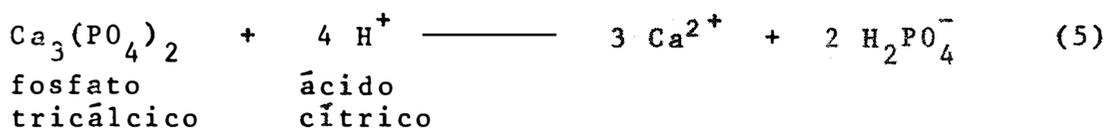
Uma possível explicação para as diferentes solubilidades dos materiais fosfatados em solução de ácido cítrico a 2% foi proposta por ALCARDE (1978) com base na ação acidificante dessa solução e na ação complexante das espécies iônicas de ácido cítrico em função do pH.

A ação solubilizante da solução de ácido cítrico a 2% sobre as formas de fósforo insolúveis em água contida nos materiais fosfatados em função da sua ação acidificante, pode ser analisada conforme as reações esquematizadas pelas equações (4), (5), (6), (7), (8) e (9), com os respectivos equivalentes.



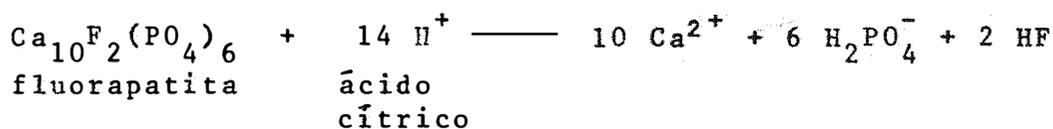
$$E = \frac{136}{1} = 136$$

portanto 1,000 g de CaHPO_4 contém 7,353 m.eq.



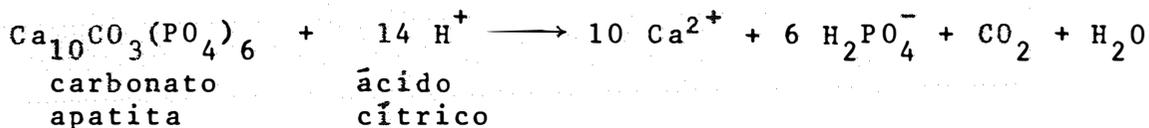
$$E = \frac{310}{4} = 77,5$$

portanto 1,000 g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ contém 12,903 m.eq.



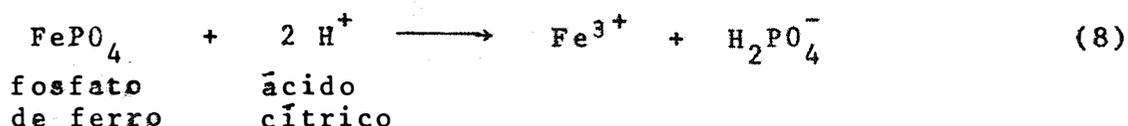
$$E = \frac{1.008}{14} = 72$$

portanto 1,000 g de $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ contém 13,889 m.eq.



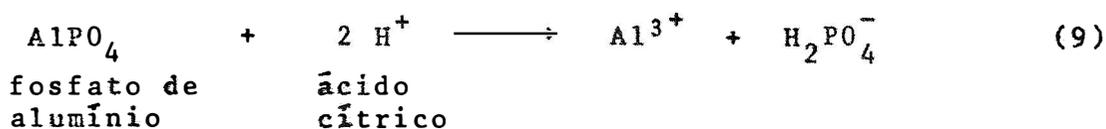
$$E = \frac{1.030}{14} = 73,57$$

portanto 1,000 g de $\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6$ contém 13,592 m.eq.



$$E = \frac{151}{2} = 75,5$$

portanto 1,000 g de FePO_4 contém 13,245 m.eq.



$$E = \frac{122}{2} = 61$$

portanto 1,000 g de AlPO_4 contém 16,393 m eq.

O ácido cítrico é um ácido triprótico, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$, cuja fórmula peso do monohidratado é 210,15 e cujas constantes de ionização são:

$$K_{ac1} = 8,7 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad K_{ac2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{e} \quad K_{ac3} = 4,0 \cdot 10^{-6} .$$

A solução de ácido cítrico a 2% é 0,095 molar e pode ser normal, considerando apenas dois hidrogênios ionizáveis. 0,19

O pH dessa solução é 2,30 segundo CATANI (1970) e ALCARDE (1978).

Assim um volume de 100 ml da solução de ácido cítrico a 2% contém 19,0 mili-equipalentes (m.eq.) de hidrogênio. Teoricamente, esse volume de solução seria suficiente para solubilizar completamente 1.000 g de qualquer das formas de

consideradas nas equações (4) a (9). Na prática isso não ocorre, pois os materiais fosfatados, insolúveis em água, são parcialmente solubilizados devido às características físicas, químicas, físico-químicas e mineralógicas que impedem a solubilização total desses materiais.

Quanto a ação complexante do ácido cítrico sobre as formas de fósforo insolúvel em água, esta pode ser analisada através das Tabelas 8 e 9. Pode-se observar na Tabela 9 que no pH da solução extratora (2,30) as espécies de ácido cítrico predominantes são H_3C e H_2C^- .

Na Tabela 8 pode-se notar que essas espécies formam complexos com cálcio e ferro mais facilmente do que com alumínio.

A ação acidificante e complexante da solução de ácido cítrico a 2% pode explicar a elevada solubilidade dos fosfatos de cálcio: farinha de ossos (78,9% do total); seguido pelas rochas fosfatadas de origem sedimentar: Hiperfosfato (43,3% do total) e Olinda (20,5% do total); pelas rochas fosfatadas de origem metassedimentar e ígneas: Alvorada (21,9% do total), Araxá (12,4% do total) e Jacupiranga (5,6% do total) conforme se observa na Tabela 11.

Pode-se explicar também a alta solubilidade do termo fosfato Yoorin (91,7% do total), a média solubilidade do termo fosfato IPT (30,1% do total) e do fosfato de ferro p.a. (17,7% do total) e a baixa solubilidade dos fosfatos de Maranhão (2,8% do total), Fospal Rhodia (21,% do total) e do fosfato de alumínio p.a. (2,3% do total).

A baixa solubilidade dos fosfatos solúveis em água, principalmente do super simples (81,2% do total) e super triplo (82,5% do total) pode ser explicada pela baixa solubilidade dos fosfatos de ferro e de alumínio contidos nesses materiais.

Com a diminuição da relação entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora, houve aumento na solubilidade de quase todos os materiais fosfatados, conforme mostram as Figuras 12 , 13 , 14 , 15 e 16.

Conforme se observa nas Figuras 12 e 13 , dentre os materiais insolúveis em água e não tratados termicamente, o Hipofosfato apresentou a maior solubilização passando de 43% do P_2O_5 total solúvel 1:100 para 78% na relação 1:250 , 97% na relação 1:500 e 98% na relação 1:1.000. Segue-se a farinha de ossos que teve 78,9% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:100, 92,5% na relação 1:250 e 94% na relação 1:1.000 . Para a fosforita de Olinda os aumentos foram bastantes significativos; dos 20,5% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:100 passou a 43,8% na relação 1:250 , 67,2% na relação 1:500 e 83,5% na relação 1:1.000. Com média solubilidade situam-se: Patos de Minas (Phonat x) , Alvorada, Araxã e Abaeté. Com baixa solubilidade, situam-se Jacupiranga, Catalão, Tapira e Ipanema.

Conforme mostra a Figura 14 , nos materiais tratados termicamente houve solubilização distinta dos materiais fosfatados . Enquanto o termofosfato Yoorin foi totalmente solubilizado já na relação 1:250 , o termofosfato IPT foi parcialmente so

lubilizado, com 49,3% do P_2O_5 total, sendo solubilizado na rela

ção 1:1.000. Já os fosfatos de Maranhão e Fospal-Rhodia não sofreram acréscimo na solubilidade, permanecendo praticamente a mesma em todas as relações (3,5% do total), o que ocorreu também com o fosfato de alumínio p.a., mostrando a não formação de complexos das espécies de ácido cítrico com o cátion alumínio, e também a não ação acidificante da solução de ácido cítrico a

Com os reagentes analíticos p.a. o fosfato tricálcico apresentou maior solubilidade, chegando a 100% solúvel já na relação 1:250; o fosfato bicálcico mostrou a mesma tendência, tendo solubilizado 95% do P_2O_5 total já na relação 1:250 e aí permanecendo até a relação 1:1.000, conforme mostra a Figura 16. Para o fosfato de ferro p.a. houve aumento gradativo com a diminuição da relação, fato que mostra a parcial ação complexante das espécies de ácido cítrico com o cátion ferro.

Para os fosfatos solúveis em água houve acentuado aumento para o super simples, passando de 85,7% na relação 1:100 para 95,8% do total na relação 1:1.000, e para o super triplo granulado: passando de 88,9% para 92,5% do total na relação 1:1.000. Com os fosfatos monoamônio e diamônio não houve aumento, pois foram quase totalmente solúveis já na relação 1:100 conforme mostra a Figura 16.

5.4 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Ácido Fórmico a 2%

Na Tabela 13 encontram-se os resultados obtidos na solubilização dos materiais fosfatados em solução de ácido fórmico a 2% , em várias relações entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora, e na Tabela 14 encontram-se esses mesmos resultados expressos em função do teor de P_2O_5 total de cada material fosfatado.

Na Tabela 14 , pode-se observar que dentre os materiais insolúveis em água e que não sofreram tratamento térmico, os mais solúveis foram: farinha de ossos degelatinados, Hiperfosfato e Olinda. Tais tendências de solubilidade estão de acordo com as citadas por ALCARDE *et alii* (1976).

Seguem-se, em ordem decrescente de solubilidade, as rochas fosfatadas de origem metassedimentar: Patos de Minas e Abaeté e as rochas ígneas: Alvorada, Araxá, Ipanema, Jacupiranga, Tapira e Catalão.

Os materiais tratados termicamente apresentaram solubilidade variada, sendo o termofosfato Yoorin o mais solúvel nesse extrator ; com média solubilidade, o termofosfato IPT e com baixíssima solubilidade os fosfatos de Maranhão e Fospal-Rhodia.

Dentre os materiais solúveis em água, o super simples e o super triplo apresentaram menores níveis de solubilização , seguidos do fosfato diamônio e fosfato monoamônio.

TABELA 13 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de ácido fórmico a 2% em várias relações de peso de material fosfatado e volume da solução extratora

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	7,54	14,69	24,75	24,89
Hiperfosfato CRA	20,70	25,80	26,95	27,18
Hiperfosfato ITAÚ	21,06	27,15	28,35	28,64
Abaetê	4,23	8,30	10,98	11,00
Patos de Minas				
- grosseiro	3,94	7,37	8,92	10,81
- moído	4,30	9,64	14,85	17,61
- moído e passado em peneira 100 mesh	3,38	5,64	7,30	8,84
- moído e passado em peneira 150 mesh	5,34	9,20	14,32	15,23
- preparado para venda	3,69	7,00	9,66	10,22
- concentrado sem moer	4,07	6,68	9,21	10,76
- Phosnat - x	4,22	9,11	13,78	16,48
Alvorada	6,59	10,85	16,58	21,06
Alvorada - Socal	5,39	9,47	15,62	22,11
Ipanema	3,83	7,51	10,87	12,05
Jacupiranga	2,55	7,00	12,32	17,74
Araxá	3,96	7,57	12,12	17,74
Catalão - Metago	2,24	4,42	6,67	8,55
Catalão - Brasimet	2,29	4,82	7,54	10,36
Tapira	3,06	5,80	8,34	10,32

continua ...

TABELA 13 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	1,28	1,33	1,20	1,35
Maranhão II	0,97	1,14	1,15	1,16
Fospal - Rhodia	0,81	1,04	0,88	0,96
Termofosfato IPT	7,79	9,64	13,66	16,29
Termofosfato Yoorin	11,25	11,98	13,69	13,78
Farinha de ossos degelatinados	28,20	31,40	31,80	31,79
Superfosfato simples	16,78	18,55	19,54	20,24
Superfosfato triplo	37,34	40,04	42,44	42,95
Superfosfato triplo granulado	37,87	41,60	43,73	45,69
Fosfato monoamônio	49,79	50,28	51,47	51,69
Fosfato diamônio	40,94	42,17	43,00	43,73
Fosfato bicálcico p.a.	43,17	43,32	44,22	44,12
Fosfato tricálcico p.a.	38,45	39,12	39,22	38,92
Fosfato de ferro p.a.	0,34	0,82	2,01	3,29
Fosfato de alumínio p.a.	0,26	3,37	3,55	4,46

TABELA 14 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de ácido fórmico a 2% , em várias relações, calculadas em função do teor total de P_2O_5

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Olinda	29,48	57,43	96,76	97,30
Hiperfosfato CRA	75,49	94,09	98,29	99,12
Hiperfosfato ITAÚ	74,31	95,80	100,00	100,00
Abaeté	17,68	34,68	45,88	45,97
Patos de Minas				
- grosseiro	16,02	31,45	30,07	46,56
- moído	17,80	39,90	61,46	72,89
- moído e passado em peneira 100 mesh	16,26	27,13	35,11	42,52
- moído e passado em peneira 150 mesh	22,65	39,03	60,76	64,62
- preparado para venda	16,81	31,89	44,00	46,56
- concentrado sem moer	16,73	27,45	37,84	44,22
- Phosnat x	19,15	41,33	62,52	74,77
Alvorada	22,44	37,22	55,23	70,11
Alvorada - Socal	14,78	25,94	42,84	60,64
Ipanema	9,51	18,81	27,22	30,18
Jacupiranga	7,67	21,05	37,05	53,35
Araxá	10,84	20,72	33,18	48,56
Catalão - Metago	6,01	11,87	17,90	22,95
Catalão - Brasimet	6,14	12,93	20,22	27,79
Tapira	8,24	15,62	22,46	27,79

continua ...

TABELA 14 - Continuação

Material	Relação			
	1:100	1:250	1:500	1:1.000
Maranhão I	4,27	4,43	4,00	4,50
Maranhão II	3,24	4,18	3,85	3,88
Fospal - Rhodia	2,50	3,21	2,70	2,96
Termofosfato IPT	28,00	34,65	49,10	58,56
Termofosfato Yoorin	63,49	67,61	77,25	77,77
Farinha de ossos degelatinados	88,68	98,74	100,00	100,00
Superfosfato simples	81,22	89,79	94,58	97,97
Superfosfato triplo	81,53	87,24	92,66	93,78
Superfosfato triplo granulado	82,47	90,59	95,23	99,50
Fosfato monoamônio	95,51	96,45	98,73	99,67
Fosfato diamônio	91,90	94,66	96,52	98,16
Fosfato bicálcico p.a.	94,07	94,40	96,36	96,14
Fosfato tricálcico p.a.	97,89	99,59	99,85	99,08
Fosfato de ferro p.a.	1,13	2,72	6,66	10,90
Fosfato de alumínio p.a.	9,46	9,78	10,33	12,95

Quanto aos reagentes analíticos p.a., a solução de ácido fórmico a 2% extraiu quase todo o fósforo contido nos fosfatos tricálcico p.a. e fosfato bicálcico p.a., solubilizou parcialmente o fosfato de alumínio p.a. mas não solubilizou o fosfato de ferro p.a.

O ácido fórmico é um ácido monoprótico, HCOOH , cuja constante de ionização é $K_{ac} = 2,0 \cdot 10^{-2}$. Uma solução de ácido fórmico a 2% é 0,43% molar ou normal e apresenta $\text{pH} = 2,20$.

A ação solubilizante sobre os fosfatos insolúveis em água deve ser função da acidez dessa solução. Não se conseguiu encontrar, na literatura, dados que mostrem a possibilidade desse ácido formar complexos com os principais cations conntidos nos fertilizantes fosfatados. A ação solubilizante desse extrator, em função da acidez deve ser semelhante a do ácido cítri - co, já discutida em 5.3.

Um volume de 100 ml da solução de ácido fórmico a 2% contém 43 mili equivalente (m.eq.) de hidrogênio. Teoricamente esse volume de solução seria suficiente para solubilizar qual-quer das formas consideradas nas equações de (4) a (9), discu-tidas em 5.3. No entanto, isso não ocorre devido principal - mente as características químicas, físicas, físico-químicas e mineralógicas, dos materiais fosfatados.

Nota-se porém, que esta solução solubilizou mais os fosfatos de cálcio p.a.: fosfato tricálcico p.a. (97,89% do total), fosfato bicálcico p.a. (94,07% do total) ; da farinha de

ossos degelatinados (88,68% do total), e as rochas fosfatadas de origem sedimentar: Hiperfosfato (74,9% do total) e Olinda (29,4% do total).

Comparando-se as Tabelas 4 e 13, para os fosfatos solúveis em água, pode-se notar que a solução de ácido fórmico a 2% praticamente não solubiliza, na relação 1:100, outras formas de fósforo senão aquelas solúveis em água, conforme mostra a Tabela 15.

TABELA 15 - Solubilidade de diferentes fosfatos solúveis em solução de ácido fórmico a 2% na relação 1:100, comparando com o teor de P_2O_5 solúvel em água, em função do teor total

Materiais	Teor de P_2O_5 solúvel em água	Teor de P_2O_5 solúvel em á- cido fórmico 2%
Super simples	72,80	81,22
Super triplo (média)	81,60	82,00
Fosfato monoamônio	96,72	95,51
Fosfato diamônio	91,87	91,90
Fosfato de ferro p.a.	-	1,47
Fosfato de alumínio p.a.	-	9,46

Com a diminuição da relação entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora, houve aumento na solubilidade de quase todos os materiais fosfatados, conforme mostram as Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 e a Tabela 14.

Conforme se observa nas Figuras 17 e 18, dentre os materiais fosfatados insolúveis em água e não tratados termicamente, a farinha de ossos e Hiperfosfato foram totalmente solúveis já na relação 1:500 , sendo seguidos pela Fosforita de Olinda com 97,30% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:1.000 ; Patos de Minas (Phosnat x), Alvorada, Jacupiranga, Araxá, Abaeté, Ipanema, Tapira e Catalão.

Na Figura 19 pode-se observar que dentre os materiais tratados termicamente houve solubilização distinta dos materiais. O termofosfato Yoorin teve 77,78% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:1.000. O termofosfato IPT foi parcialmente solúvel com 58,56% do P_2O_5 total solubilizados na relação 1:1.000. Já os fosfatos de Maranhão e Fospal-Rhodia não sofreram aumento na solubilidade, tendo cerca de 4% do seu P_2O_5 total solúvel na relação 1:1.000.

Quanto aos reagentes analíticos p.a. o fosfato tricálcico apresentou maior solubilidade chegando a quase 100% já na relação 1:250. O fosfato bicálcico manteve-se praticamente constante em todas as relações e apresentou 96,14% do P_2O_5 solúvel na relação 1:1.000. Para o fosfato de ferro p.a. houve pequeno aumento, passando de 1,13% do P_2O_5 total solúvel na relação 1:100 para 10,90% solúvel na relação 1:1.000 ; e o fosfato de alumínio p.a., manteve praticamente a mesma solubilidade passando de 9,46% do P_2O_5 solúvel na relação 1:100 para 12,95% na relação 1:1.000 , conforme mostra a Figura 20 .

Na Figura 21 pode-se observar que para os fosfatos solúveis em água houve acentuado aumento na solubilidade do super simples passando de 81,22% na relação 1:100 para 97,98% de P_2O_5 solúvel na relação 1:1.000 ; e na solubilidade do super triplo, passando de 82,47% para 99,50%. Houve também aumento para o fosfato monoamônio, que passou de 95% para 99,67% , e para o fosfato diamônio, que passou de 91,90% na relação 1:100 para 98,16% de P_2O_5 solúvel na relação 1:1.000.

5.5 - Solubilidade dos Materiais Fosfatados em Solução de Citrato de Amônio pH = 3,0 , pH = 5,0 e pH = 7,0

Na Tabela 16 encontram-se os resultados obtidos na solubilização dos materiais fosfatados em solução de citrato de amônio em pH = 3,0 , pH = 5,0 e pH = 7,0 na relação 1:100 entre peso de material fosfatado e volume da solução extratora e na Tabela 17 encontram-se esses mesmos resultados expressos em função do teor total de P_2O_5 de cada material fosfatado.

Na Tabela 17 pode-se verificar que para todos os materiais fosfatados cálcicos houve diminuição na solubilidade quando se aumentou o pH da solução extratora ; esse decréscimo não ocorreu no fosfato de ferro, fosfato monoamônio e diamônio, que foram totalmente solúveis nos diferentes pH e para os fosfatos de alumínio ; Maranhão, Fospal-Rhodia os quais apresentaram alta solubilidade em pH = 3,0 , baixa solubilidade em pH = 5,0 e voltando a apresentar média solubilidade em pH = 7,0 .

TABELA 16 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de citrato de amônio na relação 1:100 em diferentes pH

Material	pH		
	3,0	5,0	7,0
Olinda	11,48	7,96	1,30
Hiperfosfato CRA	23,53	21,50	6,02
Hiperfosfato ITAÚ	22,88	20,63	5,93
Abaeté	7,81	4,36	1,06
Patos de Minas			
- grosseiro	8,11	3,93	1,23
- moído	10,51	6,00	1,77
- moído e passado em peneira 100 mesh	7,86	3,24	1,07
- moído e passado em peneira 150 mesh	10,50	5,33	1,07
- preparado para venda	9,44	4,72	1,48
- concentrado sem moer	9,57	4,39	2,25
- Phosnat x	11,51	6,84	2,81
Alvorada	11,95	7,37	2,07
Alvorada - Social	18,29	13,74	2,95
Ipanema	6,23	4,15	1,70
Jacupiranga	4,23	2,53	0,25
Araxá	8,87	6,03	1,87
Catalão - Metago	4,40	3,57	0,11
Catalão - Brasimet	6,05	3,62	1,47
Tapira	6,87	4,13	2,15

continua ...

TABELA 16 - Continuação

Material	pH		
	3,0	5,0	7,0
Maranhão I	21,47	10,85	15,48
Maranhão II	22,17	7,69	14,66
Fospal - Rhodia	21,42	5,37	6,61
Termofosfato IPT	11,83	9,73	7,86
Termofosfato Yoorin	15,97	15,76	13,42
Farinha de ossos degelatinados	31,50	31,49	17,20
Superfosfato simples	5,53	5,29	3,14
Superfosfato triplo	9,18	9,21	9,18
Superfosfato triplo granulado	7,61	7,63	5,75
Fosfato monoamônio	1,69	1,70	1,66
Fosfato diamônio	3,60	3,61	3,53
Fosfato bicálcico p.a.	45,93	45,50	32,08
Fosfato tricálcico p.a.	39,19	38,95	15,34
Fosfato de ferro p.a.	30,01	30,16	30,00
Fosfato de alumínio p.a.	34,44	32,42	34,44

TABELA 17 - Porcentagem de P_2O_5 solubilizado pela solução de citrato de amônio na relação 1:100 em diferentes pH , em função do teor total de P_2O_5

Material	pH		
	3,0	5,0	7,0
Olinda	44,88	31,12	5,08
Hiperfosfato CRA	85,81	78,40	21,95
Hiperfosfato ITA	80,73	72,79	20,92
Abaeté	32,62	18,22	4,43
Patos de Minas			
- grosseiro	34,61	16,77	5,25
- moído	43,50	24,83	7,33
- moído e passado em peneira 100 mesh	37,80	15,58	5,15
- moído e passado em peneira 150 mesh	44,55	22,61	4,54
- preparado para venda	43,01	21,50	6,74
- concentrado sem moer	39,33	18,04	9,25
- Phosnat x	52,22	31,03	12,75
Alvorada	39,78	24,53	6,89
Alvorada - Social	50,16	37,68	8,09
Ipanema	15,60	10,39	4,25
Jacupiranga	12,85	7,61	0,75
Araxá	24,28	16,50	5,12
Catalão - Metago	11,81	9,58	0,30
Catalão - Brasimet	16,23	9,71	3,94
Tapira	18,50	11,12	5,79

continua ...

TABELA 17 - Continuação

Material	pH		
	3,0	5,0	7,0
Maranhão I	71,61	36,19	51,63
Maranhão II	74,17	25,73	49,05
Fospal - Rhodia	66,05	16,56	20,39
Termofosfato IPT	42,52	34,97	28,25
Termofosfato Yoorin	90,12	88,94	75,73
Farinha de ossos degelatinados	99,06	99,02	54,09
Superfosfato simples	99,56	98,40	88,00
Superfosfato triplo	99,91	100,00	99,91
Superfosfato triplo granulado	99,91	100,00	95,86
Fosfato monoamônio	99,96	100,00	99,90
Fosfato diamônio	99,95	100,00	99,80
Fosfato bicálcico p.a.	100,00	99,15	68,49
Fosfato tricálcico p.a.	99,77	99,16	39,05
Fosfato de ferro p.a.	99,47	100,00	99,44
Fosfato de alumínio p.a.	100,00	94,13	100,00

Uma possível explicação para esses comportamentos esta baseada na ação complexante do ácido cítrico, já discutido em 5.2 e na sua ação acidificante, já discutido em 5.3 . Em pH = 3,0 as espécies iônicas predominantes são: H_3C e H_2C^- , e na Tabela 8 nota-se que essas espécies formam complexos mais intensamente com cálcio e ferro. Isto pode justificar a alta solubilidade dos fosfatos de cálcio e de ferro nessa solução extratora, mas não justifica a alta solubilidade dos fosfatos de alumínio, mesmo porque a solubilidade desses fosfatos é baixa em solução de ácido cítrico a 2%. Em pH = 5,0 as espécies predominantes de ácido cítrico, conforme mostra a Tabela 9 , são: HC^{2-} , H_2C^- e C^{3-} e na Tabela 8 observa-se que essas espécies formam complexos mais intensamente com ferro e alumínio e menos com cálcio ; isso justifica a alta solubilidade do fosfato de ferro p.a., a diminuição da solubilidade dos fosfatos de cálcio e, mais uma vez, não justifica a queda na solubilidade dos fosfatos de alumínio. Em pH = 7,0 as espécies iônicas predominantes são: C^{3-} e HC^{2-} que formam complexos mais intensamente com ferro e alumínio e muito pouco com cálcio ; isto pode explicar a alta solubilidade dos fosfatos de ferro e alumínio e a baixíssima solubilidade dos fosfatos cálcicos.

Conforme se observa nas Figuras 6 , 7 e 8 as rochas fosfatadas de origem sedimentar tiveram as maiores diminuições no teor de P_2O_5 solúvel quando se aumentou o pH da solução extratora ; o Hiperfosfato passou de 83,5% do P_2O_5 total solúvel

em pH = 3,0 para 21,4% do P_2O_5 total solúvel em pH = 7,0 e a fosforita de Olinda passou de 44,9% do P_2O_5 total solúvel em pH = 3,0 para 5,1% do P_2O_5 total solúvel em pH = 7,0. As rochas fosfatadas de origem metassedimentar tiveram diminuição bastante acentuada, porém menor que as sedimentares ; Patos de Minas (phosnat x) passou de 52,2% do P_2O_5 total solúvel em pH = 3,0 para 12,7% do P_2O_5 total em pH = 7,0 e Abaeté passou de 32,6% para 4,4% do P_2O_5 total solúvel em pH = 7,0. Dentre os fosfatos de origem ígnea houve maior diminuição para o Alvorada e Araxá, que passaram de 39,8% para 6,9% e 24,3% para 5,1% respectivamente ; as menores diminuições ficaram com os fosfatos de Jacupiranga , Tapira, Catalão e Ipanema.

Para os materiais fosfatados tratados termicamente houve comportamento distinto dependendo da natureza do fosfato. Enquanto que para os fosfatos de cálcio houve diminuição na solubilidade: o termofosfato Yoorin passou de 90,1% do P_2O_5 total solúvel em pH = 3,0 para 75,7% em pH = 7,0 e o termofosfato IPT passou de 42,5% para 28,3% respectivamente ; para os fosfatos de alumínio houve diminuição e posterior aumento ou seja: em pH = 3,0 o Maranhão teve 81,2% do P_2O_5 total solúvel, em pH = 5,0 teve 36,3% do P_2O_5 total solúvel e em pH = 7,0 voltou a apresentar alta solubilidade tendo 50,3% de P_2O_5 total solúvel. Essa tendência de diminuição na solubilidade em pH = 5,0 foi verificada para o Fospal-Rhodia e fosfato de alumínio p.a. conforme se observa na Figura 9 . A alta solubilidade dos fosfatos de

alumínio tratados termicamente em pH = 3,0 não pode ser justificado até o momento.

Para o fosfato bicálcico p.a. e fosfato tricálcico p.a. houve diminuição na solubilidade a partir do pH = 5,0 , pois em pH = 3,0 e pH = 5,0 esses reagentes foram totalmente solúveis e em pH = 7,0 o fosfato bicálcico p.a. apresentou 68,5% de solubilidade, sendo mais solúvel que o tricálcico p.a. que teve 39,1% de solubilidade. Tal fato não ocorreu para o fosfato de ferro p.a. que foi totalmente solúvel nos três extratores, conforme se observa na Figura 10.

Os fosfatos solúveis em água foram totalmente solúveis em pH = 3,0 , pH = 5,0 e pH = 7,0 , com exceção do super fosfato triplo granulado que apresentou 95,9% de solubilidade em pH = 7,0 e do superfosfato simples, que apresentou 88,0% de solubilidade nesse mesmo pH.

5.6 - Teor de Carbonato Ligado a Apatita

LEHR e McCLELLAN (1972) mostraram que o teor de carbono ligado a apatita tem correlações positivas com a reatividade das rochas fosfatadas, isto é, quanto maior o teor de carbono ligado (substituições mais intensas) maior é a reatividade. CARO e HILL (1956) já haviam descrito que o teor de carbono ligado (e solubilidade em solução ou ácido cítrico a 2% , relação 1:100) foi o que melhor correlacionou com a produtividade

de alfafa em três tipos de solo.

Os fosfatos naturais de origem sedimentar apresentaram altos teores de carbonato ligado, conforme se pode observar na Tabela 18, segue-se os de origem metassedimentar e ígneos, porém, dentre esses, destacam-se os fosfatos de Alvorada e Jacupiranga pelo alto teor encontrado.

O método de determinação do teor de carbonato ligado apresentou baixa precisão e os resultados apresentados podem ser considerados como uma indicação do teor de carbonato ligado.

5.7 - Análise Comparativa da Solubilidade do Fósforo dos Materiais Fosfatados na Relação 1:100

A solução neutra de citrato de amônio (pH = 7,0) foi a menos eficiente na solubilização das rochas fosfatadas de origem sedimentar, metassedimentar e ígneas. Segue-se a solubilidade do fósforo no fosfato tricálcico p.a., farinha de ossos e fosfato bicálcico p.a. Nos termofosfatos, as maiores solubilidades foram verificadas para os fosfatos de alumínio: Maranhão e Rhodia. Altos teores de fósforo solúvel também podem ser observado nos reagentes analíticos: fosfato de alumínio p.a. e fosfato de ferro p.a.

TABELA 18 - Porcentagem de carbonato ligado a apatita segundo a técnica de SILVERMAN *et alii* (1952), média de três repetições

Material	% de carbonato ligado
Olinda	1,91
Hiperfosfato CRA	6,41
Hiperfosfato ITAÚ	6,42
Abaeté	2,65
Patos de Minas	
- grosseiro	0,30
- moído	0,13
- moído e passado em peneira 100 mesh	0,25
- moído e passado em peneira 150 mesh	0,92
- preparado para venda	0,57
- concentrado sem moer	1,19
Alvorada	3,03
Alvorada - Social	3,58
Ipanema	0,53
Jacupiranga	2,93
Araxá	1,17
Catalão - Metago	1,04
Catalão - Brasimet	0,93
Tapira	0,69

continua ...

TABELA 18 - Continuação

Material	% de carbonato ligado
Maranhão I	0,67
Maranhão II	0,43
Fospal - Rhodia	0,24
Termofosfato IPT	0,87
Termofosfato Yoorin	1,16
Farinha de ossos degelatinados	2,00
Superfosfato simples	0,00
Superfosfato triplo	0,00
Superfosfato triplo granulado	0,00
Fosfato monoamônio	0,00
Fosfato diamônio	0,00
Fosfato bicálcico p.a.	0,00
Fosfato tricálcico p.a.	0,00
Fosfato de ferro p.a.	0,00
Fosfato de alumínio p.a.	0,00

As soluções de ácido cítrico a 2%, ácido fórmico a 2% e citrato de amônio pH = 5,0 apresentaram solubilidades de fósforo semelhante nas rochas fosfatadas de origem metassedimentar. Para as rochas fosfatadas de origem sedimentar a solubilidade foi semelhante somente nas soluções de ácido fórmico a 2% e citrato de amônio pH = 5,0 . A solução de ácido cítrico a 2% apresentou solubilidade bastante inferior. Os termofosfatos de alumínio apresentaram solubilidade baixíssima nas soluções de ácido cítrico a 2% e ácido fórmico a 2% , o mesmo acontecendo com os fosfatos de ferro p.a. e alumínio p.a. Entretanto, o termofosfato Yoorin apresentou alta solubilidade na solução de ácido cítrico e média solubilidade na solução de ácido fórmico.

A alta solubilidade dos fosfatos bicálcico p.a. e tricálcico p.a. nas soluções de ácido cítrico a 2% e ácido fórmico a 2% , e a baixa solubilidade dos fosfatos de ferro p.a. e alumínio p.a. nesses dois extratores, quando comparada com a solubilidade dos fertilizantes solúveis em água, sugere que o resíduo insolúvel em água dos fertilizantes solúveis seja constituído principalmente de fosfatos de ferro e alumínio os quais são totalmente solúveis na solução de citrato de amônio.

A solução de citrato de amônio pH = 3,0 foi a mais eficiente na solubilidade dos materiais fosfatados na relação 1:100.

Com o aumento do pH da solução extratora de citrato de amônio (pH = 3,0 , pH = 5,0 e pH = 7,0) houve queda acentuada

na solubilidade dos materiais fosfatados, exceto para: fosfato de ferro p.a. , fosfato de alumínio p.a. , superfosfato triplo, fosfato monoamônio e fosfato diamônio. Houve também comportamento estranho para os fosfatos de alumínio de Maranhão e Fospal-Rhodia que em pH = 3,0 apresentaram alta solubilidade, em pH = 5,0 baixa solubilidade e em pH = 7,0 alta solubilidade, e que até o momento não se encontraram justificativas para tais comportamentos.

5.8 - Sugestão para Novas Pesquisas

Com base nos resultados obtidos de solubilidade dos materiais fosfatados nos diferentes extratores químico pode-se sugerir novas pesquisas visando esclarecer pontos duvidosos que poderão contribuir para orientação na escolha de um ou mais critérios de laboratórios para avaliar o conteúdo do fósforo nos materiais fosfatados, e são:

- a - necessidade de se distinguir e quantificar o efeito da acidez e da ação complexante dos diferentes extratores químicos;
- b - cinética de dissolução nos diferentes extratores (tempo, temperatura e concentração das soluções extratoras);
- c - efeito do íon comum (fosfato) e da força iônica nos diferentes equilíbrios das dissoluções.

TABELA 19 - Solubilidade do fósforo (P_2O_5) dos materiais fosfatados em solução de ácido cítrico a 2% (AC), solução de ácido fórmico a 2% (AF), solução neutra de citrato de amônio (CA), solução de citrato de amônio pH = 3,0 e pH = 5,0, calculados em função do teor total de P_2O_5 , juntamente com os teores totais, so nível em água e carbonato ligado.

	1:1.000										Total	Água	CO ₃					
	1:250					1:500												
	AC	AF	CA	AF	CA	AC	AF	CA	AF	CA								
Olinda	20,5	29,5	5,1	43,9	57,4	13,5	67,2	96,8	29,9	83,5	97,3	43,1	44,1	33,1	5,1	25,6	1,9	
Hiperfosfato CRA	43,6	75,6	21,9	80,6	94,1	49,9	97,6	98,3	74,3	97,6	99,1	92,1	85,8	78,4	21,9	27,4	6,4	
Hiperfosfato IMAO	42,9	74,3	20,9	75,9	95,8	45,5	96,8	100,0	72,1	99,1	100,0	88,6	80,7	72,8	20,9	28,3	6,4	
Absetê	17,3	17,7	4,4	27,5	34,7	4,8	36,8	45,9	13,7	39,0	46,0	15,5	32,6	18,2	4,4	23,9	2,6	
Patos de Minas																		
- grosseiro	15,8	16,0	5,3	23,7	31,5	5,5	29,3	30,1	13,0	31,5	46,6	20,0	34,6	16,8	5,3	23,4	0,3	
- moído	19,7	17,8	7,3	35,8	39,9	10,4	44,2	61,5	13,7	52,4	72,9	22,8	43,5	24,8	7,3	24,2	0,1	
- moído e passado em peneira 100 mesh	14,6	16,3	4,4	17,6	27,1	6,5	20,0	35,1	7,6	23,2	42,5	10,0	37,8	15,6	5,1	20,8	0,3	
- moído e passado em peneira 150 mesh	20,5	22,6	4,5	38,8	39,0	9,6	45,3	60,8	15,0	53,2	64,6	20,0	44,5	22,6	4,5	23,6	0,9	
- preparado para venda	18,7	16,8	6,7	26,9	31,9	10,0	32,1	44,0	12,4	36,5	46,6	15,0	43,0	21,5	6,7	21,9	0,6	
- concentrado sem. moer	15,5	16,7	9,2	23,1	27,1	7,4	24,1	37,8	8,8	30,6	44,2	10,0	39,3	18,0	9,2	24,3	1,2	
- phosnat x	23,0	19,2	12,7	40,9	41,3	19,3	56,5	62,5	19,7	62,7	74,8	28,0	52,2	31,0	12,7	22,0	-	
Alvorada	21,3	22,4	6,9	36,1	37,2	11,6	45,7	55,2	19,2	57,5	70,1	24,5	39,8	24,5	6,9	30,0	3,0	
Alvorada - Social	15,1	14,8	8,1	27,3	25,9	10,3	35,4	42,8	17,6	44,7	60,6	31,7	50,2	37,2	8,1	36,5	3,6	
Ipanema	7,3	9,5	4,3	10,1	18,8	4,9	12,4	27,2	6,7	13,0	30,2	9,9	15,6	10,1	4,3	39,9	0,5	
Jacupiranga	5,6	7,8	0,8	16,5	21,1	1,6	28,8	37,1	8,1	32,1	53,4	15,6	12,8	7,6	0,8	33,3	2,9	
Araxá	12,4	10,8	5,1	23,7	20,7	6,5	31,0	33,2	11,7	43,2	48,6	17,0	24,3	16,5	5,1	36,5	1,2	
Catalão - Metago	6,7	6,0	0,3	10,6	11,9	1,1	12,4	17,9	1,4	16,7	23,0	7,4	11,8	9,6	0,3	37,3	1,0	
Catalão - Brasimet	6,6	6,1	3,9	11,5	12,9	4,9	15,7	20,2	7,6	18,5	27,8	9,4	16,2	9,7	3,9	37,3	0,9	
Tapira	6,9	8,2	4,5	9,8	15,6	4,6	12,6	22,5	5,8	15,2	27,8	7,0	18,5	11,1	5,8	37,1	0,7	
Maramunão I	3,3	4,3	51,6	3,7	4,4	37,9	3,5	4,0	36,2	4,1	4,5	47,4	71,6	36,2	51,6	30,0	0,7	
Maramunão II	2,4	3,2	49,1	2,3	4,2	39,7	2,3	3,9	37,9	3,2	3,9	45,1	74,2	25,7	49,1	29,9	0,4	
Wespal - Rhodia	2,1	2,5	20,4	2,0	3,2	15,7	1,9	2,7	18,1	2,3	3,0	23,6	66,1	16,6	20,4	32,4	0,2	
Termofosfato IPT	30,1	28,0	28,2	37,2	34,7	29,2	42,3	49,1	40,6	49,3	58,6	40,6	42,5	35,0	28,2	27,8	0,9	
Termofosfato Yoorin	91,7	63,5	75,7	99,7	67,6	84,2	100,0	77,8	88,5	100,0	77,8	92,8	90,1	88,9	75,7	17,7	1,2	
Farinha de ossos degelatinados	78,9	88,7	54,1	92,5	98,7	84,0	93,6	100,0	92,7	94,3	100,0	97,0	99,0	99,0	54,1	31,8	2,0	
Superfosfato simples	85,7	81,2	88,0	93,0	89,8	92,2	94,0	94,6	95,8	95,8	98,0	100,0	99,5	98,4	88,0	20,7	15,0	0,0
Superfosfato triplo	85,5	81,5	99,9	86,6	87,2	100,0	86,4	92,7	100,0	87,1	92,6	100,0	99,9	100,0	99,9	45,8	36,6	0,0
Superfosfato triplo granulado	88,9	82,5	95,8	92,8	90,6	99,3	94,0	95,2	99,4	95,2	99,5	100,0	99,9	100,0	95,9	45,9	38,3	0,0
Fosfato monomônico	99,0	95,5	99,9	99,2	96,5	100,0	99,1	98,7	100,0	99,1	99,7	100,0	99,9	100,0	99,9	52,1	50,4	0,0
Fosfato diamônio	97,0	91,9	99,8	97,2	94,7	100,0	97,4	96,5	99,7	98,2	98,2	100,0	99,9	100,0	99,8	44,6	40,9	0,0
Fosfato bicálcico p.a.	83,8	94,1	68,5	95,0	94,4	88,9	95,4	96,4	95,3	96,2	96,2	100,0	100,0	99,1	68,5	45,9	0,0	
Fosfato tricálcico p.a.	93,4	97,9	39,0	99,8	99,6	77,3	100,0	99,8	96,6	100,0	99,1	100,0	99,8	99,2	39,0	39,3	0,0	
Fosfato de ferro p.a.	17,7	1,1	99,4	28,2	2,7	100,0	36,0	6,7	100,0	37,4	10,9	100,0	99,5	100,0	99,4	30,2	0,0	
Fosfato de alumínio p.a.	2,4	9,5	100,0	2,7	9,8	100,0	3,9	10,3	100,0	9,6	13,0	100,0	100,0	94,1	100,0	34,4	-	

6 - CONCLUSÕES

Do presente estudo podem ser tiradas as seguintes con
clusões:

- a - Apesar dos clássicos extratores químicos empregados na ava
liação do fósforo contido nos diferentes materiais fosfatados terem sido sugeridos e utilizados desde o século passado, a ação extratora e as condições de extração carecem ainda de vários conhecimentos básicos (sugestões para novas pesquisas discutidos em 5.8).
- b - A solução neutra de citrato de amônio forma complexos mais intensamente com alumínio e ferro do que com cálcio, isso justifica a alta solubilidade dos fosfatos de alumínio (Ma

ranhão, Fospal e Fosfato de alumínio p.a. amorfo) e ferro (fosfato de ferro p.a.) , e a baixa solubilidade das rochas fosfatadas.

- c - Com a diminuição do pH da solução extratora de citrato de amônio houve aumento na solubilidade do fósforo dos materiais fosfatados.
- d - A solução de ácido cítrico a 2% apresenta espécies iônicas desse ácido, que forma complexos mais intensamente com cálcio e ferro do que com alumínio. Isto justifica a maior solubilidade dos fosfatos cálcicos quando comparado com os fosfatos de alumínio.
- e - A solução de ácido fórmico a 2% foi a mais eficiente na solubilização dos fosfatos bicálcico p.a. e tricálcico p.a.; não solubilizou os fosfatos de ferro p.a. e alumínio p.a. Como os teores de fósforo solúvel em água e fósforo solúvel na solução de ácido fórmico a 2% foram semelhantes para os fertilizantes solúveis em água, isto sugere que a maior parte da fração insolúvel em água dos fertilizantes solúveis seja constituído de fosfatos de ferro e alumínio. Nota-se que essa fração foi totalmente solúvel na solução neutra de citrato de amônio.
- f - Os fosfatos naturais brasileiros que se mostraram com razoável solubilidade de fósforo e aparentemente úteis para a aplicação direta foram Olinda , Patos de Minas , Abaeté, Alvorada e Araxá.

- g - Embora a bauxita fosforosa de Maranhão, tratada termicamente, apresentasse média solubilidade na solução neutra de citrato de amônio, a sua indicação para aplicação está na dependência dos resultados dos ensaios de campo que a EMBRAPA vem realizando no país. Caso seja viável a aplicação, a solução de ácido cítrico a 2% não serve para avaliar o fósforo contido nesse fertilizante.
- h - Alternativas tecnológicas devem ser procuradas para tornar o fósforo, contido nas rochas fosfatadas que apresentaram baixíssima solubilidade nos diferentes extratores, mais solúveis.
- i - Com esses resultados de solubilidade poder-se-á definir um ou mais critérios de avaliação do fósforo contido nos fertilizantes fosfatados, quando comparados com os resultados dos ensaios agrônômicos, que estão sendo desenvolvidos em todos o país, já por alguns anos, sendo coordenado pela EMBRAPA.

7 - SUMMARY

The objective of this study was to determine the phosphorus solubility of a group of Brazilian Phosphate Rock and of other phosphate materials for comparison purposes. Three solvents were used under different extraction conditions.

The phosphate materials used were:

- a - Sedimentary phosphate rock: Olinda (PE) and Hyperphosphate.
- b - Sedimentary - metamorphic phosphate rock: Patos de Minas (MG) and Abaeté (MG).
- c - Igneous phosphate rock: Araxá (MG), Jacupiranga (SP), Catalão (GO), Ipanema (SP), Tapira (MG), Alvorada (SP).

- d - Thermophosphate: fused magnesium phosphate - Yoorin ; sintering phosphate - IPT ; calcined phosphate, aluminium phosphate from Maranhão and Phospal-Rhodia.
- e - Water soluble phosphate: ordinary superphosphate, triple superphosphate (TS) monoammonium phosphate (MAP) and diammonium phosphate (DAP).
- f - Analytical grade: dicalcium phosphate, tricalcium phosphate, aluminium phosphate and iron phosphate.

The following determinations were done in the phosphate materials:

- a - Total phosphorus.
- b - Water soluble phosphorus.
- c - Soluble phosphorus in: 2% citric acid solvent, 2% formic acid solvent and neutral solution of ammonium citrate. This determination was done for the relationship between weight of phosphate material (g) and solvent volume (ml) of: 1:100 , 1:250 , 1:500 and 1:1.000.
- d - Soluble phosphorus in ammonium citrate solution pH = 3,0 and pH = 5,0 , both in the relationship 1:100.

The ammonium citrate pH = 3,0 solution was more efficient in the solubilization of the phosphate materials due to the complexant action of the ionic species of citric acid in this pH being more efficient in the formation of calcium complex compounds, and due to the acidification action of this solutions.

The neutral ammonium citrate solution was the least efficient in the solubilization of phosphate materials due to the complexant action of ionic species of citric acid in this pH being the less efficient in the formation of calcium complex compounds.

The ammonium citrate solutions (pH = 3,0 , pH = 5,0 and pH = 7,0) were efficient in the solubilization of iron phosphates and aluminium phosphate. The Maranhão phosphate rock (aluminium phosphate), treated thermally, showed high solubility in the ammonium citrate pH = 3,0 solution, low solubility at pH = 5,0 and medium solubility at pH = 7,0.

The 2% citric acid and 2% formic acid solvents had similar results with respect to the solubility of phosphate materials, except the sedimentary phosphate rock which was found to be more soluble in the 2% formic acid solvent. The water soluble phosphates also presented similar results. The amounts of soluble phosphorus in 2% formic acid solvent were found to be the same as those obtained with water as a solvent.

With the decrease in the relationship between weight of phosphate material (g) and solvent volume (ml) an increase was found in the solubility of these materials. This increase was more evident with respect to sedimentary rock phosphates. In 2% citric acid solvent this increase was even more evident than that with the 2% formic acid solvent.

8 - BIBLIOGRAFIA

ALCARDE, J. C. , R. A. CATANI e A. S. ALCARDE, 1975. Solubili-
dade de Fosfatos Naturais em Solução de Ácido Fórmico a 2%.
Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, XXXII:
(no prelo).

ALCARDE, J. C., 1978. Determinação do Fósforo em Fertilizan-
tes. Ed. Associação Nacional para Difusão de Adubos. São
Paulo. 43 pp.

ALVAREZ, R. , A. L. SEGALLA e H. V. ARRUDA, 1963. Fertilizan-
tes Fosfatados na Cultura de Cana de Açúcar em Terra Roxa
Misturada. Bragantia. Campinas, 22: I-II.

ALVARFZ, R. , H. V. ARRUDA , A. C. P. WUTKE e E. S. FREIRE,
1965.a. Adubação de Cana de Açúcar - Experiência com Diver-
sos Fosfatos. Bragantia. Campinas, 24: 1-8.

- ALVAREZ, R. , J. C. OMETTO , A. C. P. WUTKE , H. V. ARRUDA e E. S. FREIRE, 1965.b. Adubação da Cana de Açúcar. Experiência com Diversos Fosfatados. Bragantia. Campinas, 24: 97-107.
- BLANCO, H. G. , K. IGUE , H. GARGANTINI e A. C. P. WUTKE, 1962. Competição de Fertilizantes Fosfatados para o Trigo. Bragantia. Campinas, 21: 867-874.
- BOOCK, O. J. e E. S. FREIRE, 1960. Adubação de Batatinha - Experiência com alguns Fosfatos. Bragantia. Campinas, 19: 627-637.
- BRAGA, J. M., 1970. Resultados Experimentais com uso de Fosfato de Araxá e outras Fontes de Fósforo. (Revisão de Literatura). Universidade Federal de Viçosa. Série Técnica , Boletim 21. Viçosa, Minas Gerais. 61 p.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, 1975. Legislação da Inspeção e Fiscalização do Comércio de Fertilizantes, Corretivos e Inoculantes. Brasília. Departamento Nacional de Produção Vegetal. Divisão de Corretivo e Fertilizantes (DICOF), 87 p.
- BRASIL SOBRINHO, M. O. C. , F. A. F. DE MELLO e T. COURY, 1965. Estudo sobre a Solubilidade de Fosfatos em Ácido Cítrico a 2%. Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, XXII: 103-109.
- CARO, J. H. e W. L. HILL, 1956. Characteristics and Fertilizer Value of Phosphate Rock from Different Fields. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Easton, 4: 684-687.

- CARVALHO, Y. B., 1977. Recursos Minerais Brasileiros na Área de Fertilizantes. Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM), 64 p.
- CASTRO, G. A. P. , D. CIARAMELLO , W. R. VENTURINI e L. C. P. TOLEDO, 1970. Reação do Fórmio a Diferentes Fertilizantes Fosfatados. Bragantia. Campinas, 29: 135-167.
- CATANI, R. A. e A. C. NASCIMENTO, 1952. Solubilidade de Alguns Fosfatos Naturais. Revista da Agricultura. Piracicaba, 27: 149-168.
- CATANI, R. A. , A. C. NASCIMENTO e N. A. COSTA, 1956. Fertilizantes Fosfatados, Classificação e Interpretação dos Resultados Analíticos. Anais da Quarta Reunião Brasileira de Ciência do Solo, 49-64.
- CATANI, R. A., 1970. A Solubilidade de Fosfatos Naturais em Solução de Ácido Cítrico a 2% na Proporção 1:200. Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, XXIII: 1-14.
- COURY, T. , E. MALAVOLTA e M. O. C. BRASIL SOBRINHO, 1960. Ensaio de Adubação em Cana de Açúcar, Variedade CB 4176 , com Fosforita de Olinda e em Solo Arenoso. Boletim nº 16 da E.S. A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba.
- ENGELSTED, O. P. , A. JUGSUJUNDA e S. K. DATTA, 1974. Response by Flooded Rice to Phosphate Rocks Varying in Citrate Solubility. Soil Sci. Soc. Am. Proceeding. Madison, 38: 524-529.

FERRAZ, C. A. M. , M. G. FUZATO e N. M. SILVA, 1969. Efeito da Fosforita de Olinda e do Super Fosfato Simples na Produção do Algodoeiro em Diferentes Solos do Estado de São Paulo. Bragantia. Campinas, 28: 181-193.

GOEPFERT, C. F., 1976. A Eficiência de Diversos Fertilizantes Fosfatados na Cultura da Soja. (Revisão Bibliográfica). Ipagro Informa, Porto Alegre, 13: 35-50.

JACOB, K. D. e W. L. HILL, 1953. Laboratory Evaluation of Phosphate Fertilizers. In: Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition. New York, W. H. Pierre e A. G. Norman (Coord.) Academic Press Inc. Publishers. 299-345.

KOLTHOFF, I. M. e E. B. SANDELL, 1967. Textbook of Inorganic Analysis, 3th ed. New York, The Macmillan Company. 759 pp.

LEHR, J. R. e G. H. McCLELLAN, 1972. A Revised Laboratory Reactivity Scale for Evaluating Phosphate Rock for Direct Applitation. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama, Bulletin Y-43. 36 p.

MALAVOLTA, E. e J. P. ROMERO, Coord., 1975. Manual de Adubação. 2.^a ed. São Paulo, Ed. Associação Nacional para Difusão de Adubos. 346 p.

MALAVOLTA, E. , J. C. ALCARDE e C. O. PONCHIO, 1976. Em Tor- no da Solubilidade dos Fosfatos Naturais. Mesa Redonda so- bre Fosfatos Naturais, Brasília, DF. 39 pp.

- MIRANDA, L. T. , G. P. VIEGAS , E. S. FREIRE e T. IGUE, 1970. Adubação do Milho - Ensaio com Diversos Fosfatos (10.^a Série). Bragantia. Campinas, 88: 301-308.
- MIYASAKA, S. , A. A. ROCHA , A. H. LEAL , M. M. CHAVES e P. C. V. NOVAIS, 1975. Programa de Pesquisa e Desenvolvimento de Fertilizantes no Brasil. São Paulo. Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). 78 p.
- NEME, N. A. e L. A. C. LOVADINI, 1967. Efeito de Adubos Fosfatados e de Calcário na Produção de Forragem de Soja Perene. Bragantia. Campinas, 26: 365-371.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1975. 12th. ed. Published by the Ass. Off. Anal. Chem. Washington. D. C.
- PETER, A., 1972. Solubilité des Phosphates de Calcium Naturelle. Centre D'Etudes et de Recherches des Phosphates: Mineraux - CERPHOS. Abervilliers, France, 30 p.
- RAMOS, I. , W. SCHIMIDT , P. A. CAVALERI e O. S. NEVES, 1960. Adubação do Algodoeiro - Ensaio com Diversos Adubos Fosfatados, (3.^a Série). Bragantia. Campinas, 19: 101-127.
- ROCHA, J. V. L. , V. CANECCHIO FILHO e E. S. FREIRE, 1964. Adubação da Mamoeira - Experiência com Vários Fosfatos em Solo de Arenito Botucatu. Bragantia. Campinas, 23: 191-297.
- SAUCHELLI, V., 1965. Phosphate in Agriculture. New York, ed. Reinhold Publishing Corporation. 277 pp.
- SCOTT, W. W. (Coord.), 1955. Standart Methods of Chemical Analysis. 5.^a Edição, New York, D. Van Nostrand Company, Inc. Vol. 2. 2.617 pp.

- SILVA, G. A., 1978. Produção Nacional de Fertilizantes em 1976. Revista Brasileira de Engenharia Química. São Paulo, 2: 61-69.
- SILVERMAN, R. S. , R. K. FUYAT e J. D. WEISER, 1952. Quantitative Determination of Calcite Associated with Carbonate Bearing Apatites. American Mineralogist. Washington D.C. 37: 211-222.
- TENNESSEE VALLEY AUTHORITY - National Fertilizer Developmenter, 1974. 10th Demonstration of New Development in Fertilizer Thecnology, Muscle Shoals, Alabama, Bulletin Y-81. 72 P.
- VIEGAS, G. P. , E. S. FREIRE e W. R. VENTURINI, 1960. Adubação do Milho - Ensaio com Diversos Fosfatos (2.^a Série). Bragantia. Campinas, 19: 997-1009.
- VIEGAS, G. P. , E. S. FREIRE e N. C. SCHIMIDT, 1961.a. Adubação do Milho - Ensaio com Diversos Fosfatos (8.^a Série). Bragantia. Campinas, 20: 537-545.
- VIEGAS, G. P. , E. S. FREIRE e W. R. VENTURINI, 1961.b. Adubaçã do Milho - Ensaio com Diversos Fosfatos (6.^a Série). Bragantia. Campinas, 20: 389-402.
- VIEGAS, G. P. , L. T. MIRANDA e E. S. FREIRE, 1970. Adubaçã do Milho - Ensaio com Diversos Fosfatados (9.^a Série). Bragantia. Campinas, 29: 191-198.

9 - APÉNDICE

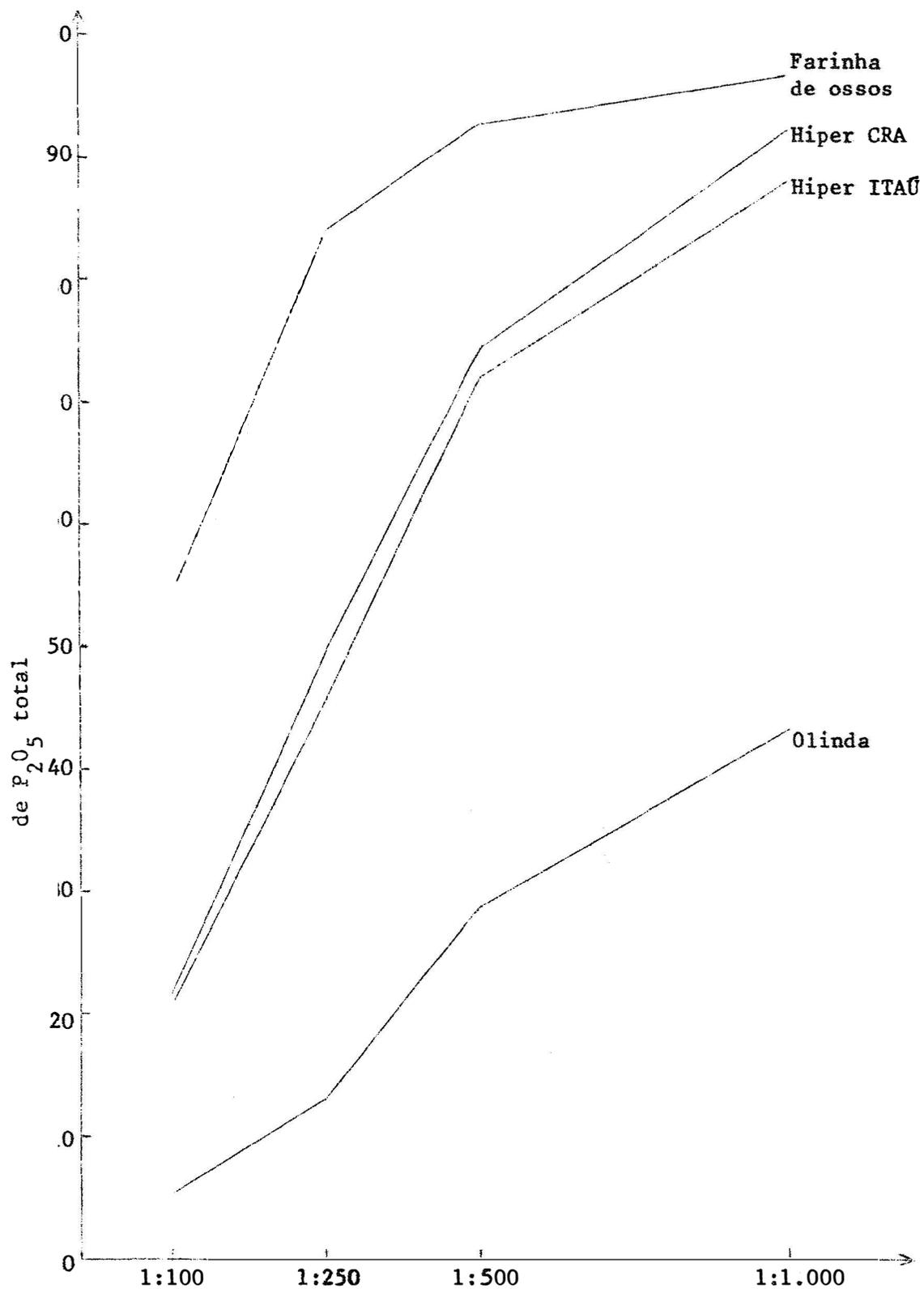


Fig. 1 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem sedimentar e farinha de ossos em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações e em função do teor total.

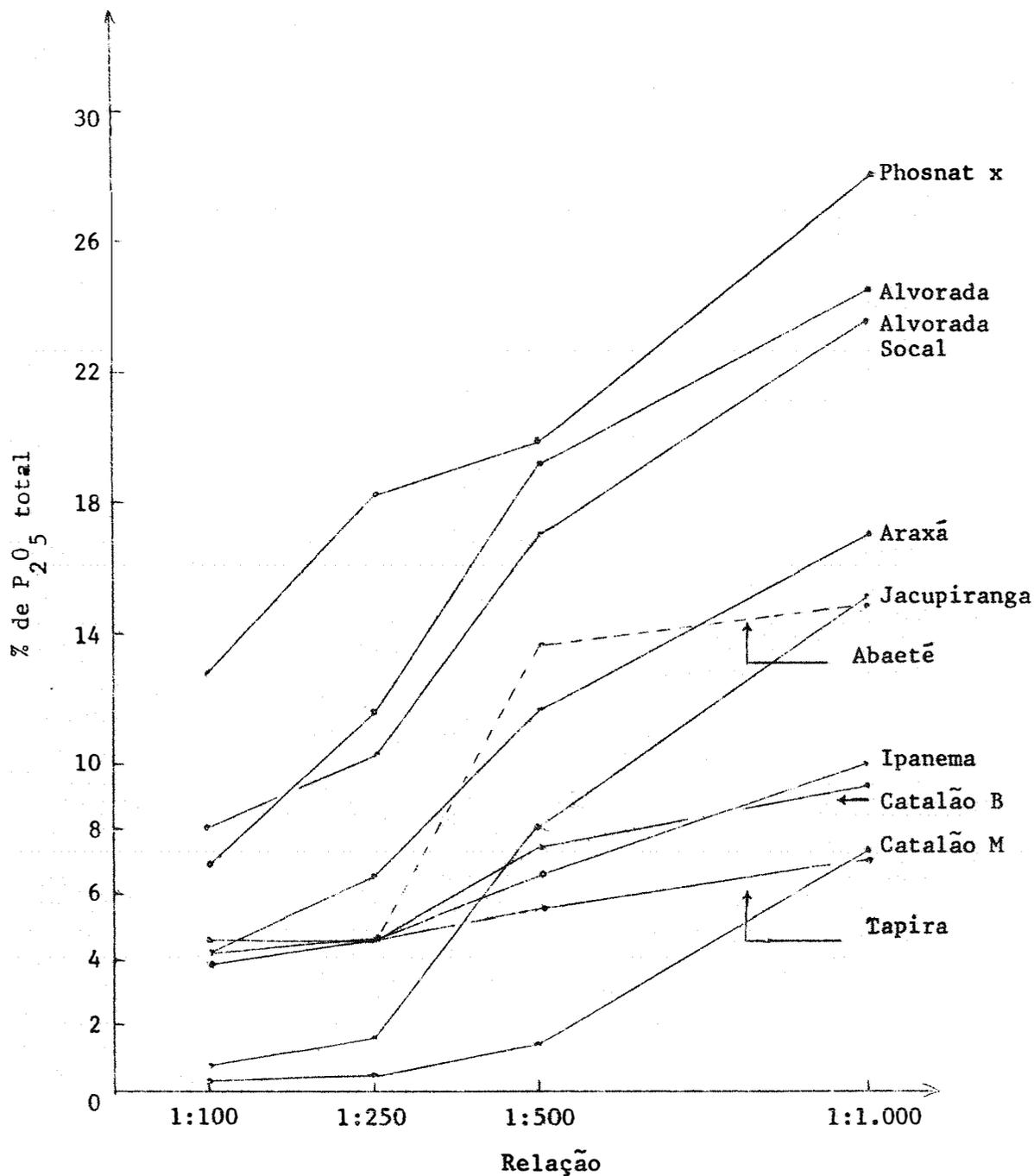


Fig. 2 - Solubilidade do fósforo de várias rochas fosfatadas em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

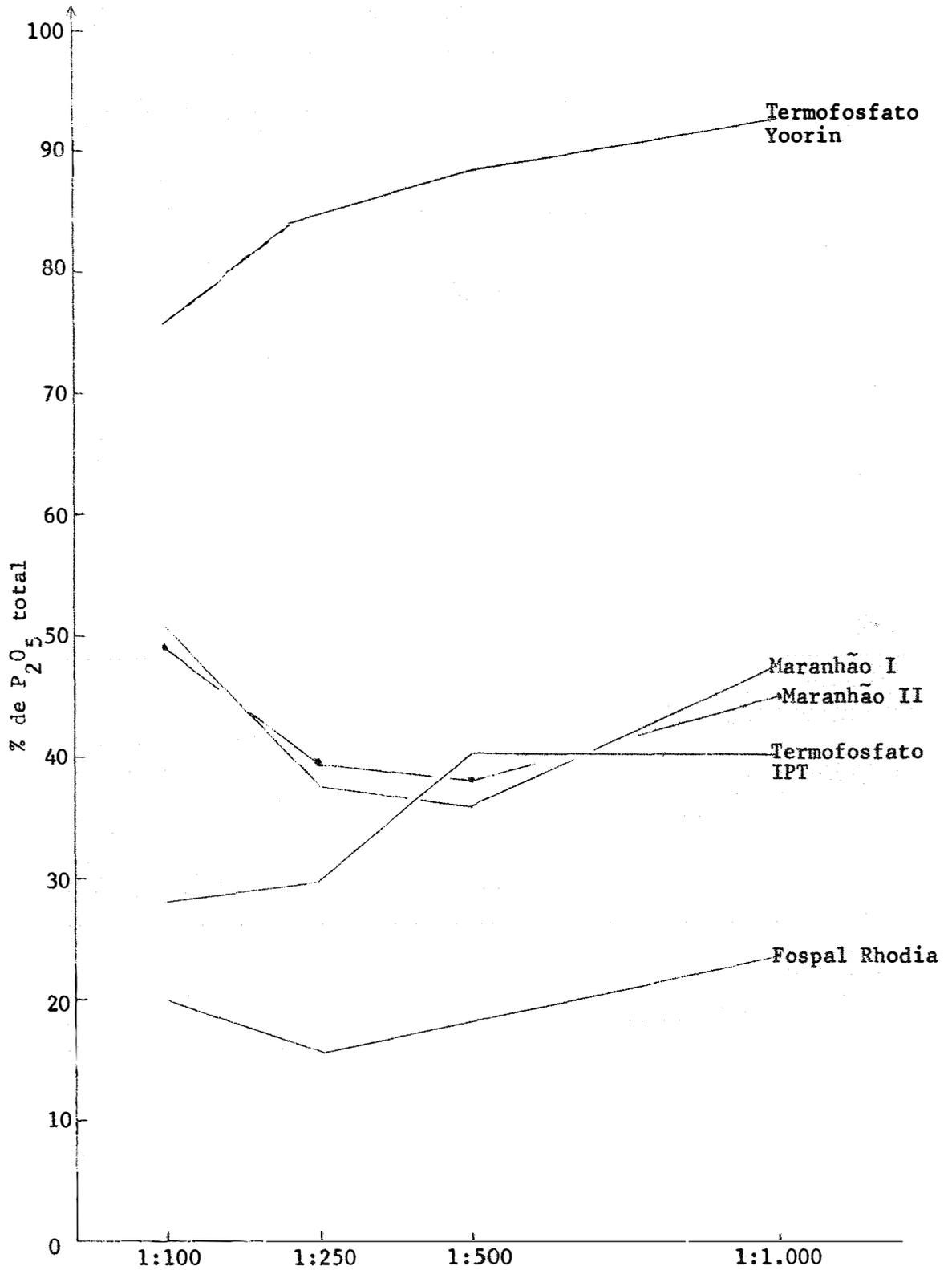


Fig. 3 - Solubilidade do fósforo dos termofosfatos em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações, e em função do teor total de P_2O_5

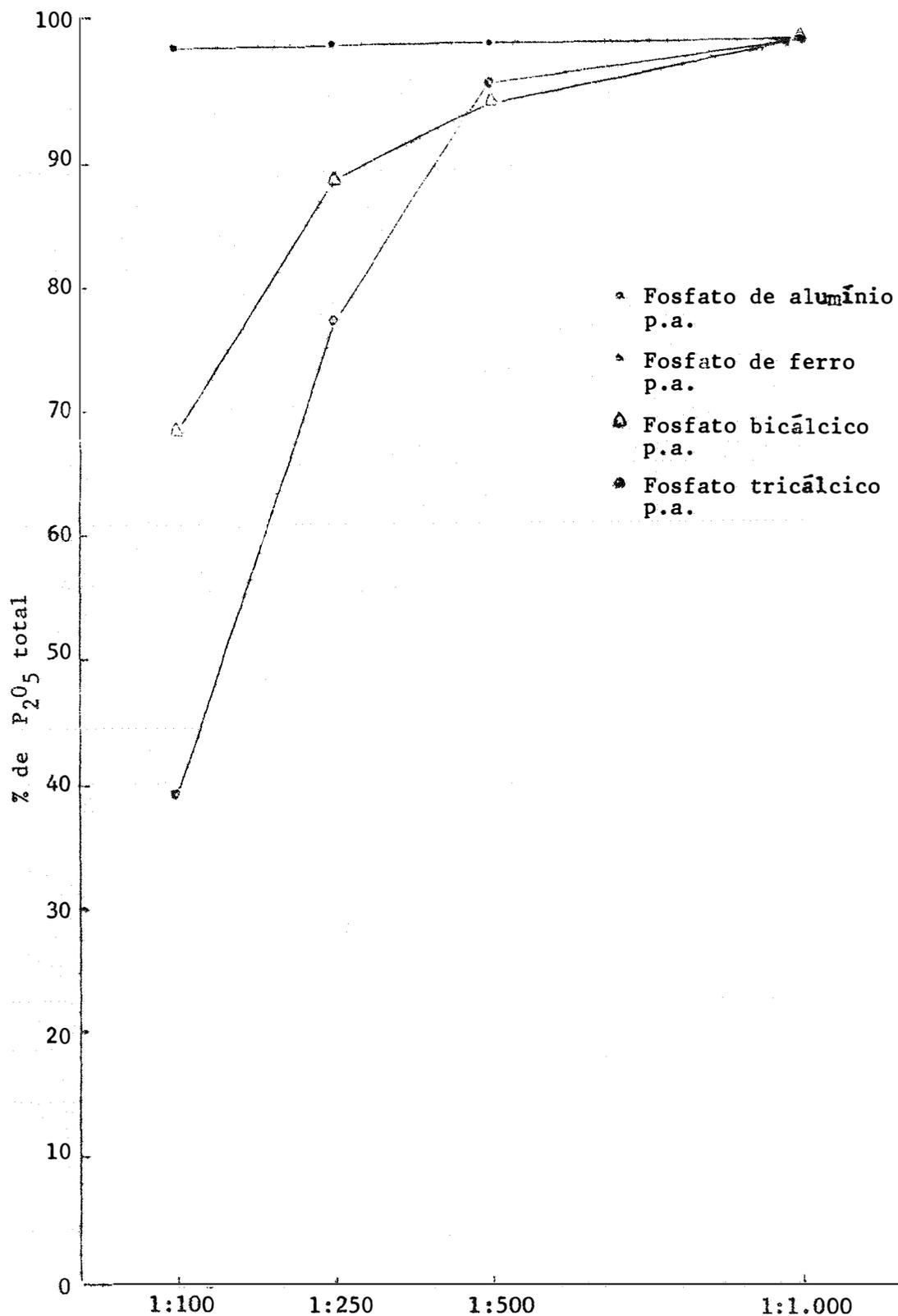


Fig. 4 - Solubilidade do fósforo dos reagentes analíticos fosfatados p.a. em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

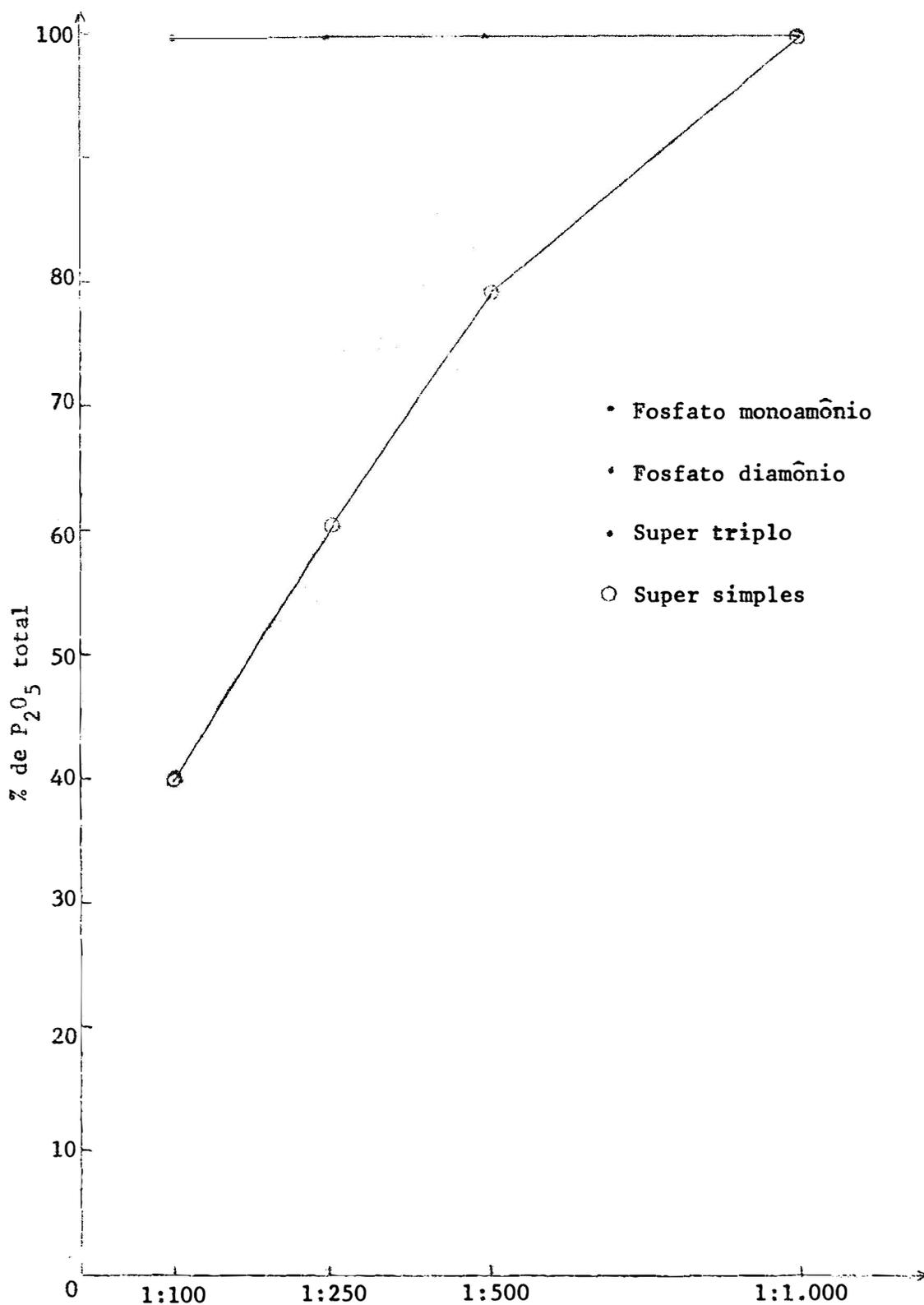


Fig. 5 - Solubilidade do fósforo dos fosfatos solúveis em água mais a solubilidade em solução neutra de citrato de amônio, em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

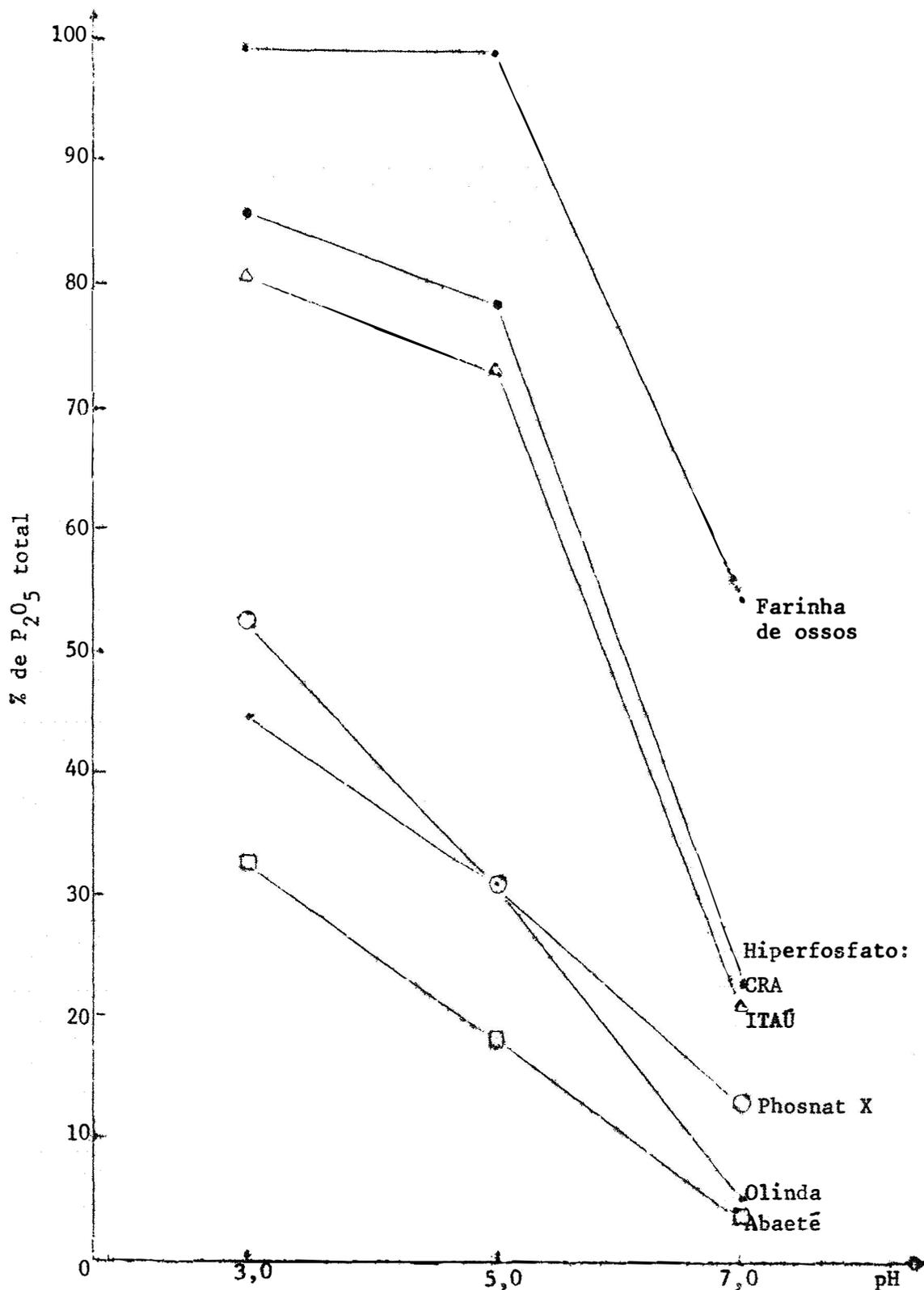


Fig. 6 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem sedimentar, metassedimentar e farinha de ossos na solução de citrato de amônio, em diferentes pH da solução extratora e em função do teor de P_2O_5 total na relação 1:100.

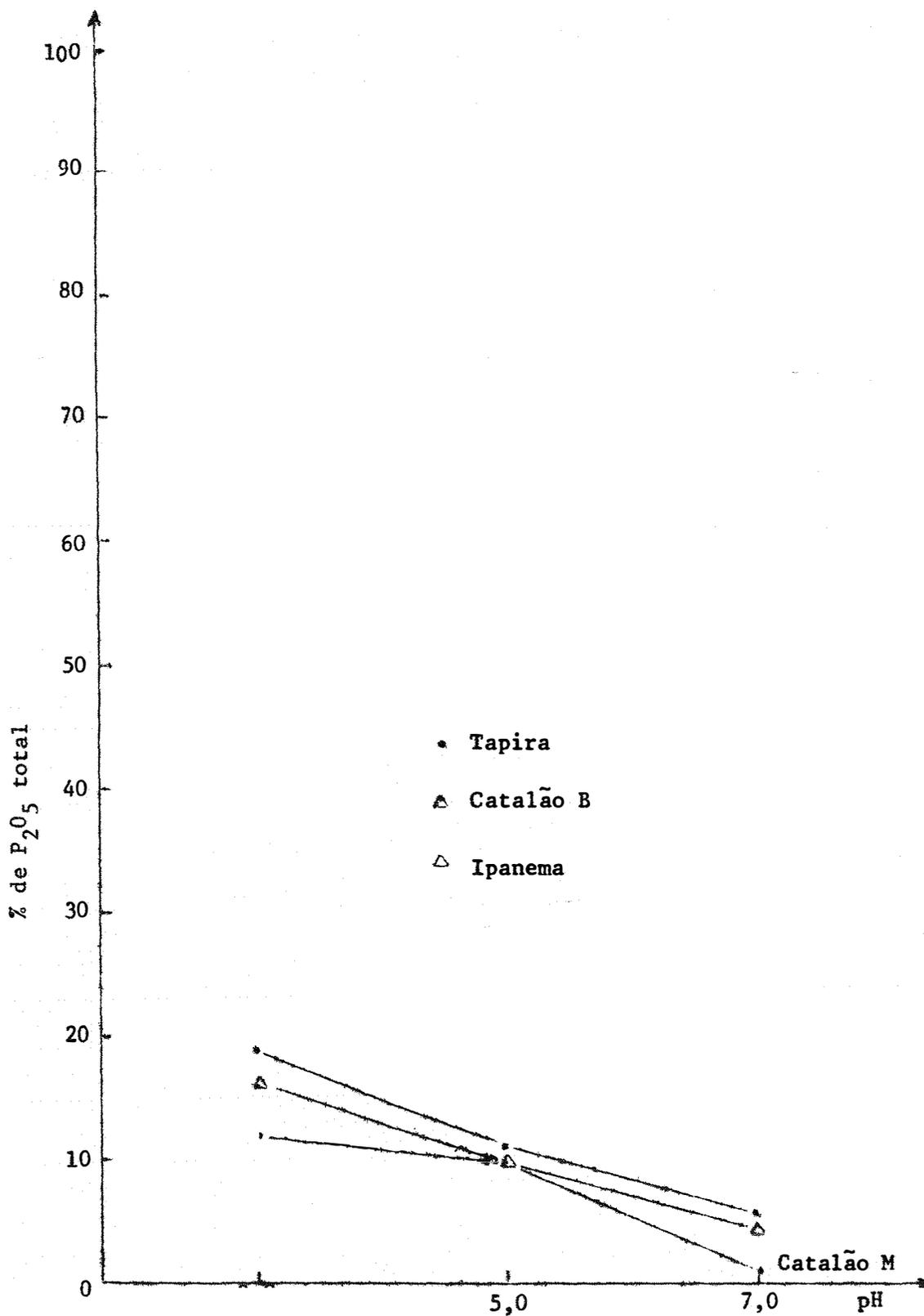


Fig. 7 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem ígnea na solução de citrato de amônio, em vários pH da solução extratora e em função do teor de P_2O_5 total na relação 1:100.

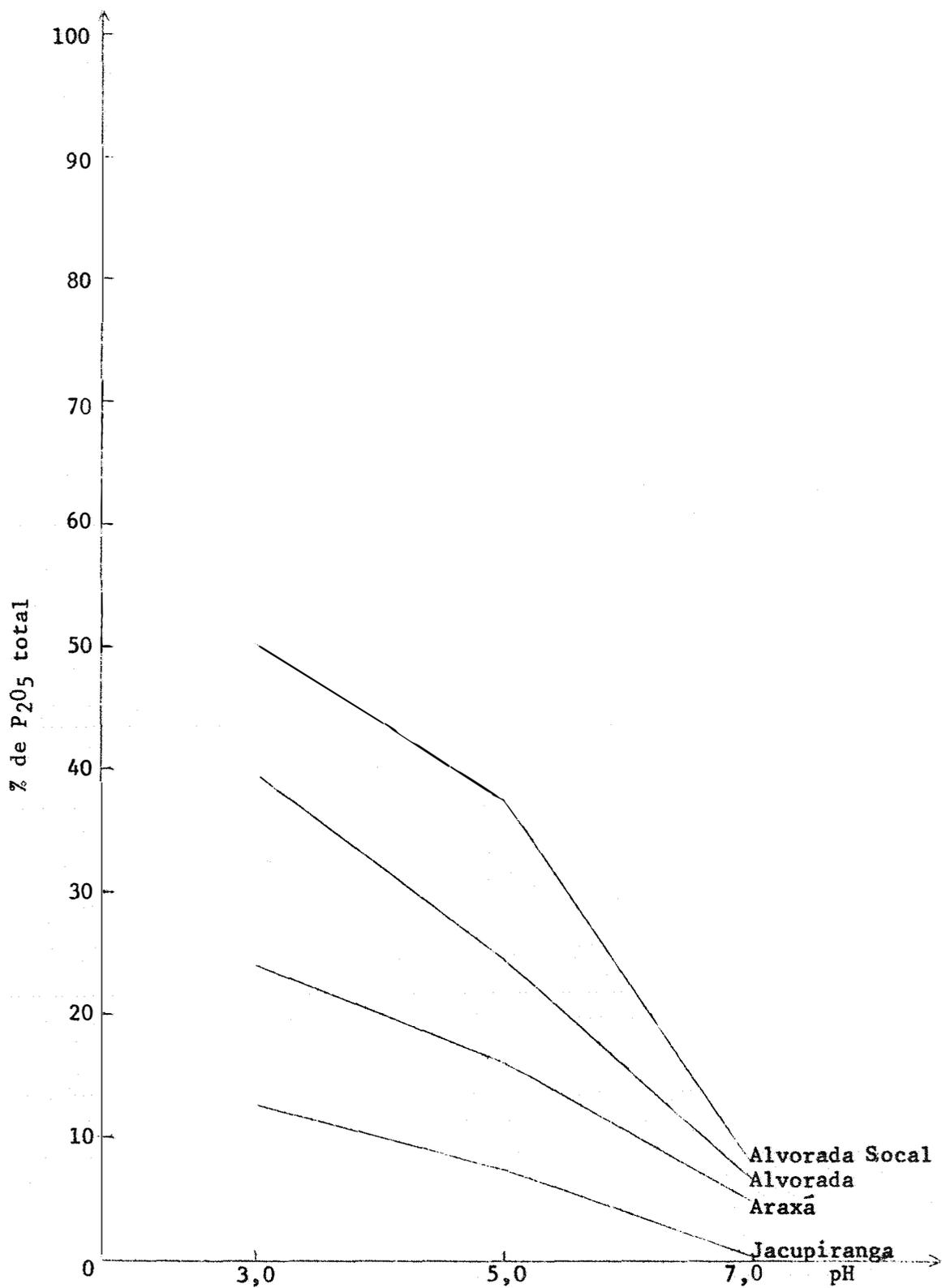


Fig. 8 - Solubidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem ígnea nos diferentes pH da solução extratora de citrato de amônio e em função do teor de P_2O_5 total na relação 1:100.

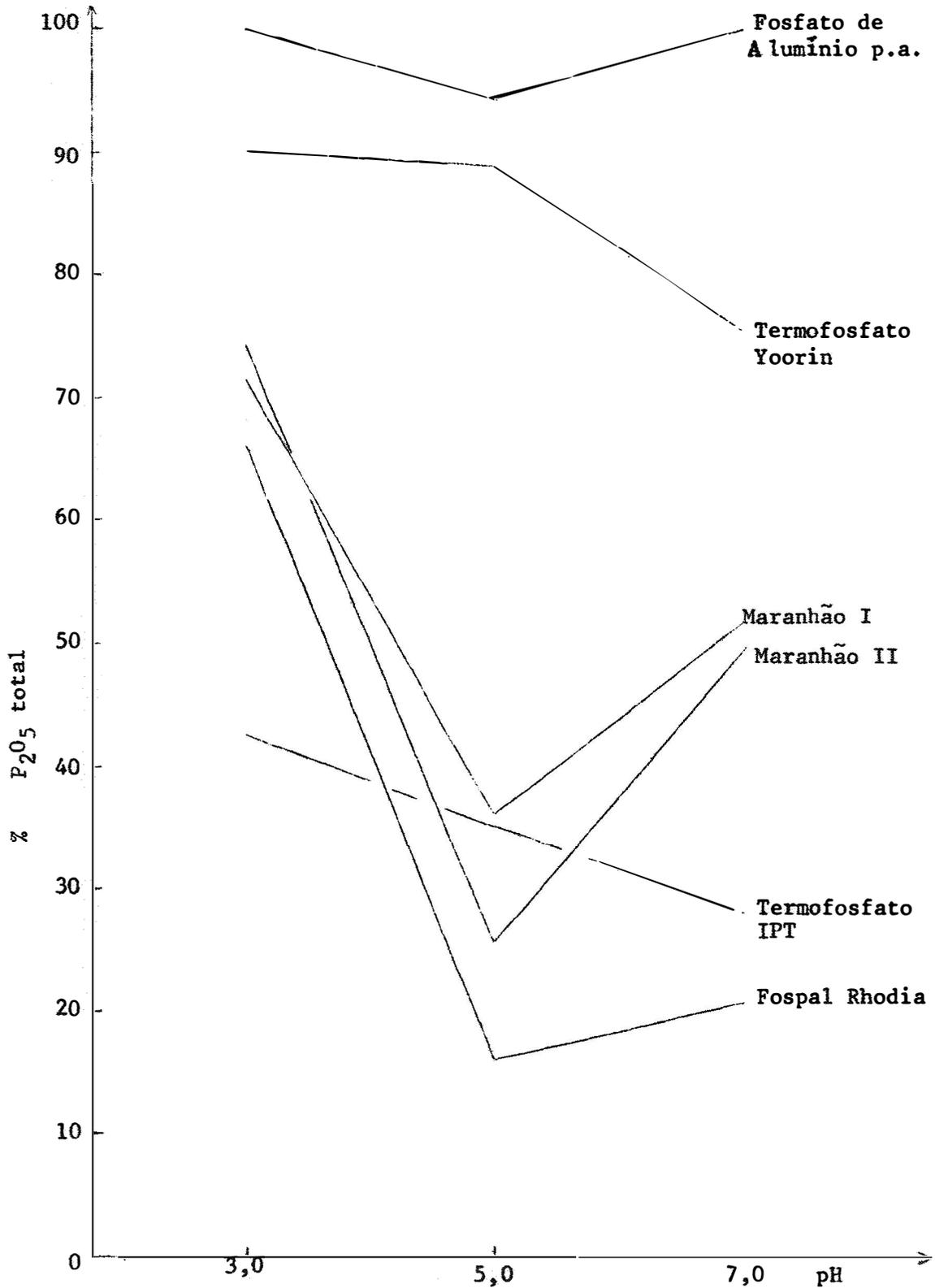


Fig. 9 - Solubilidade do fósforo dos fosfatos de alumínio e termofosfato nos diferentes pH da solução extratora de citrato de amônio e em função do teor de P_2O_5 total na relação 1:100.

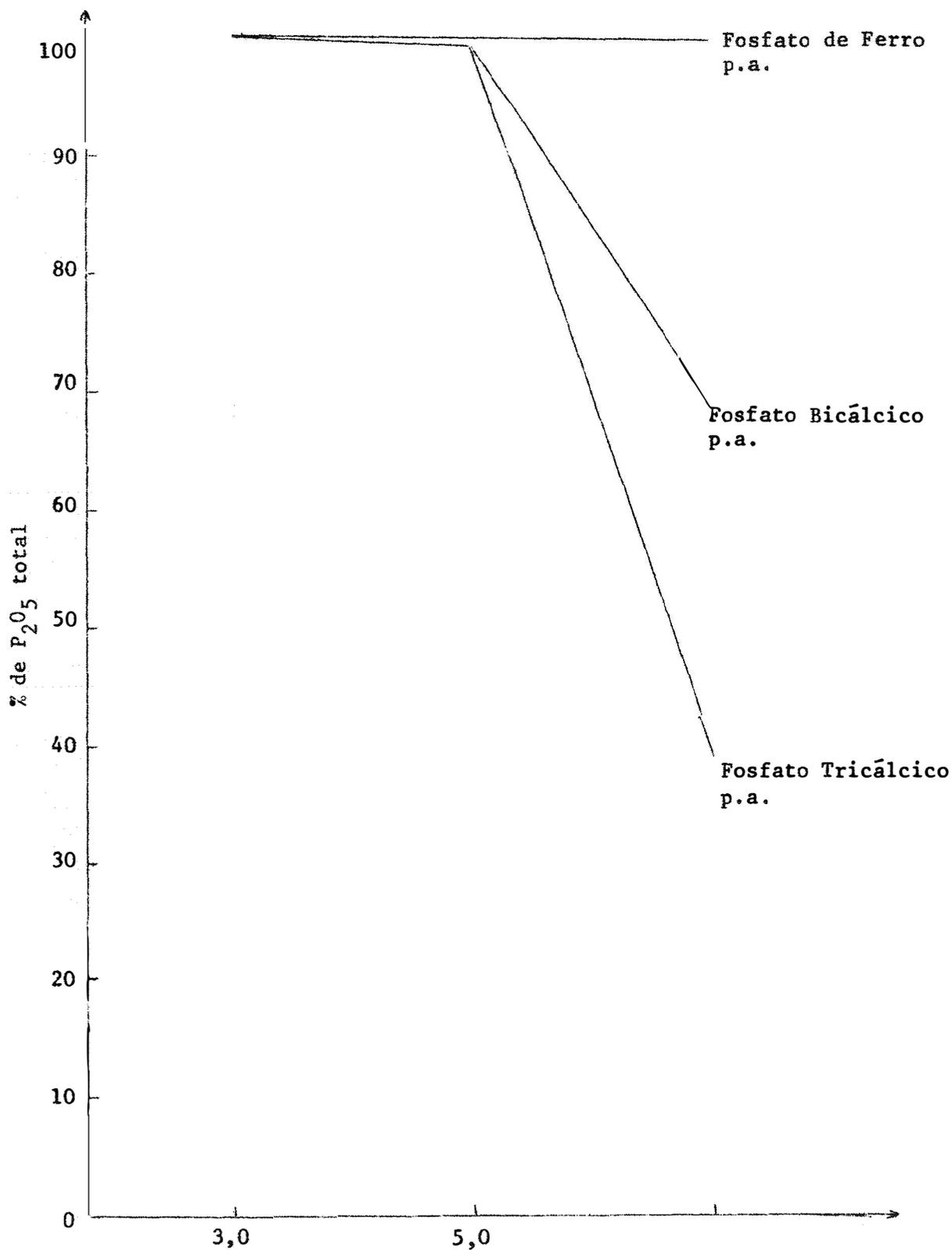


Fig. 10 - Solubilidade do fósforo dos reagentes analíticos p.a., nos diferentes pH da solução extratora de citrato de amônio, e em função do teor de P_2O_5 total, na relação 1:100.

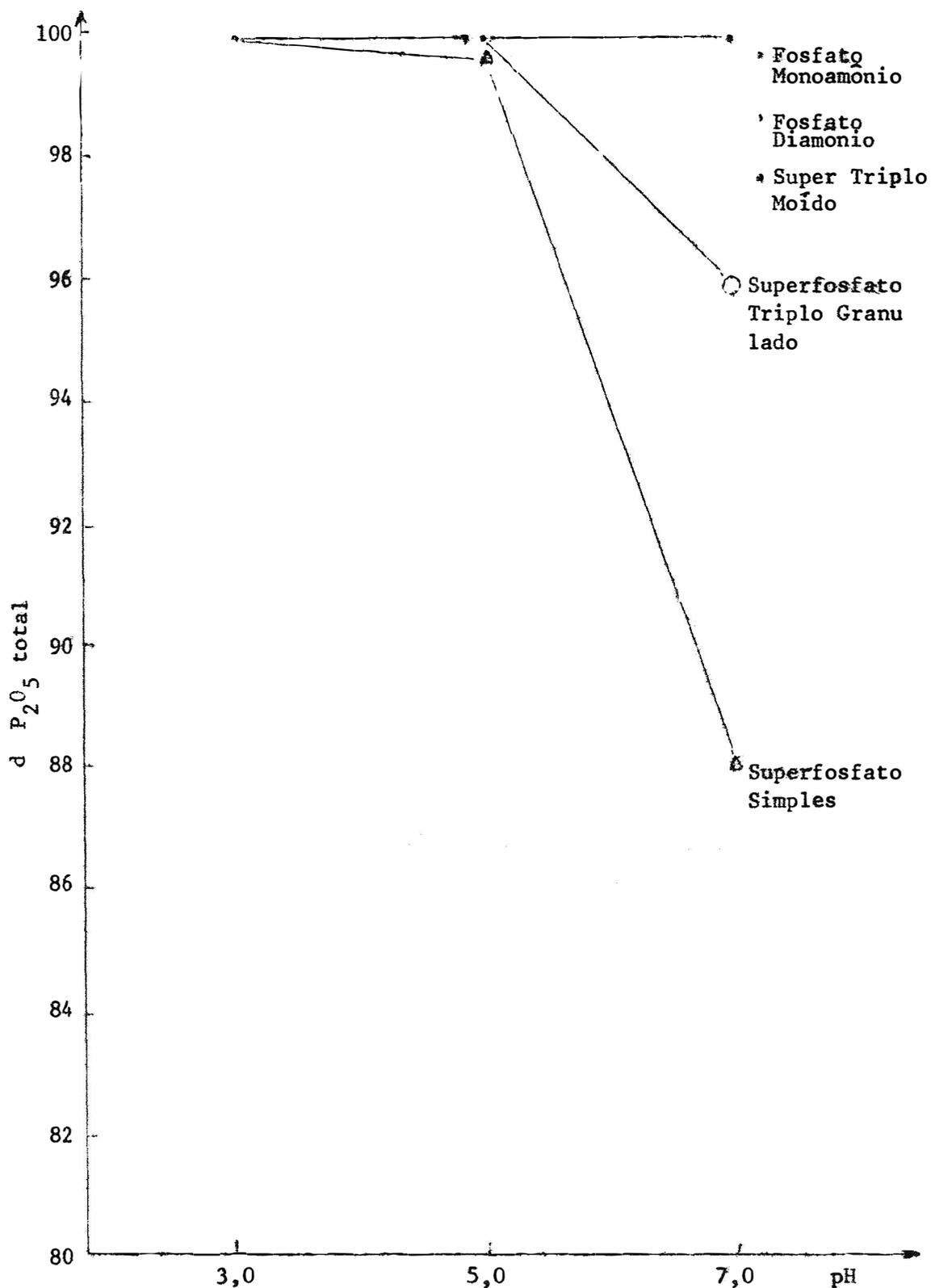


Fig. 11 - Solubilidade do fósforo dos fosfatos solúveis em água mais a solubilidade em solução de citrato de amônio, nos diferentes

ph da solução extratora e em função do teor de P_2O_5 total na relação 1:100.

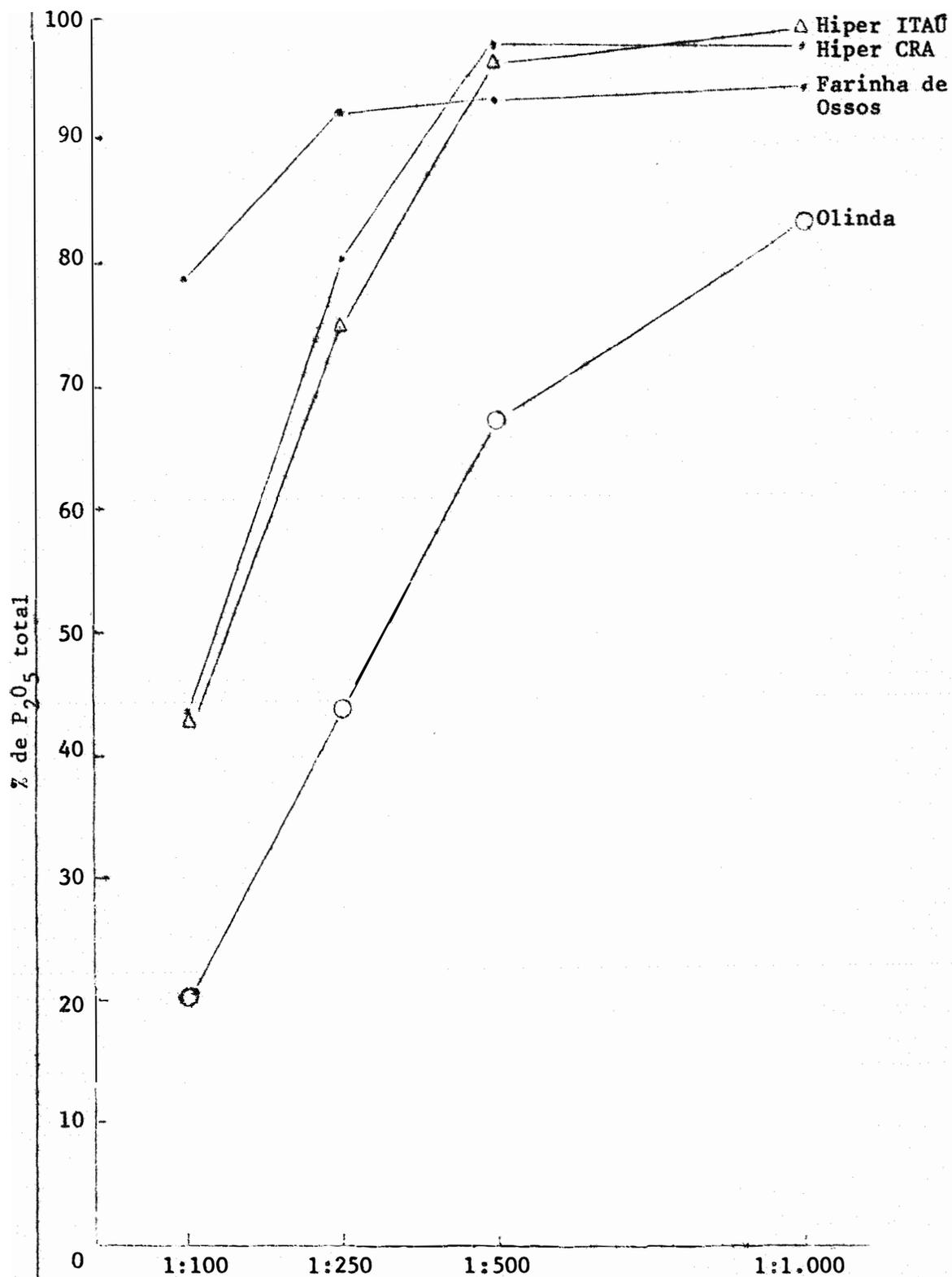


Fig. 12 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem sedimentar na solução de ácido cítrico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

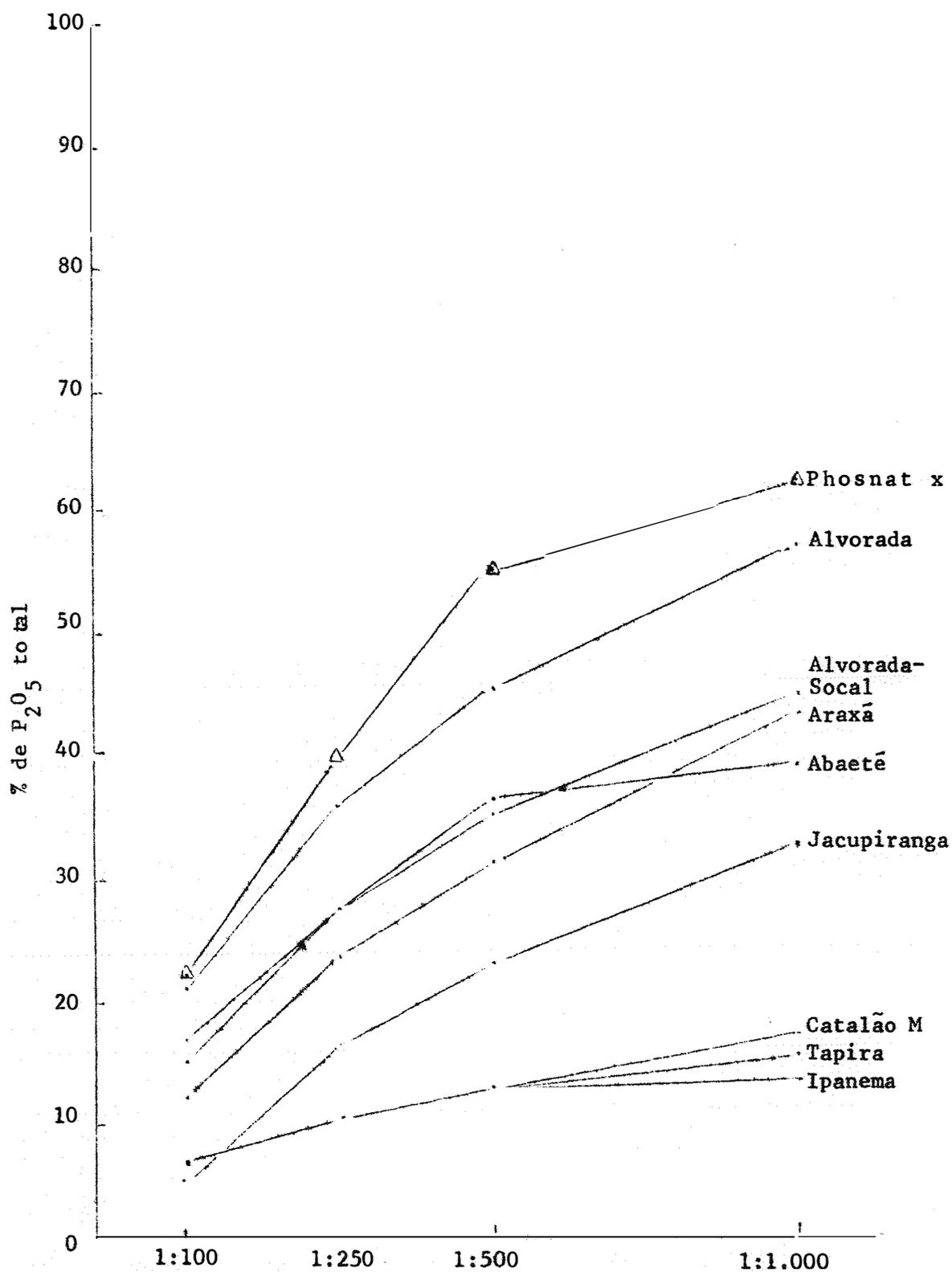


Fig. 13 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem ígnea na solução de ácido cítrico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

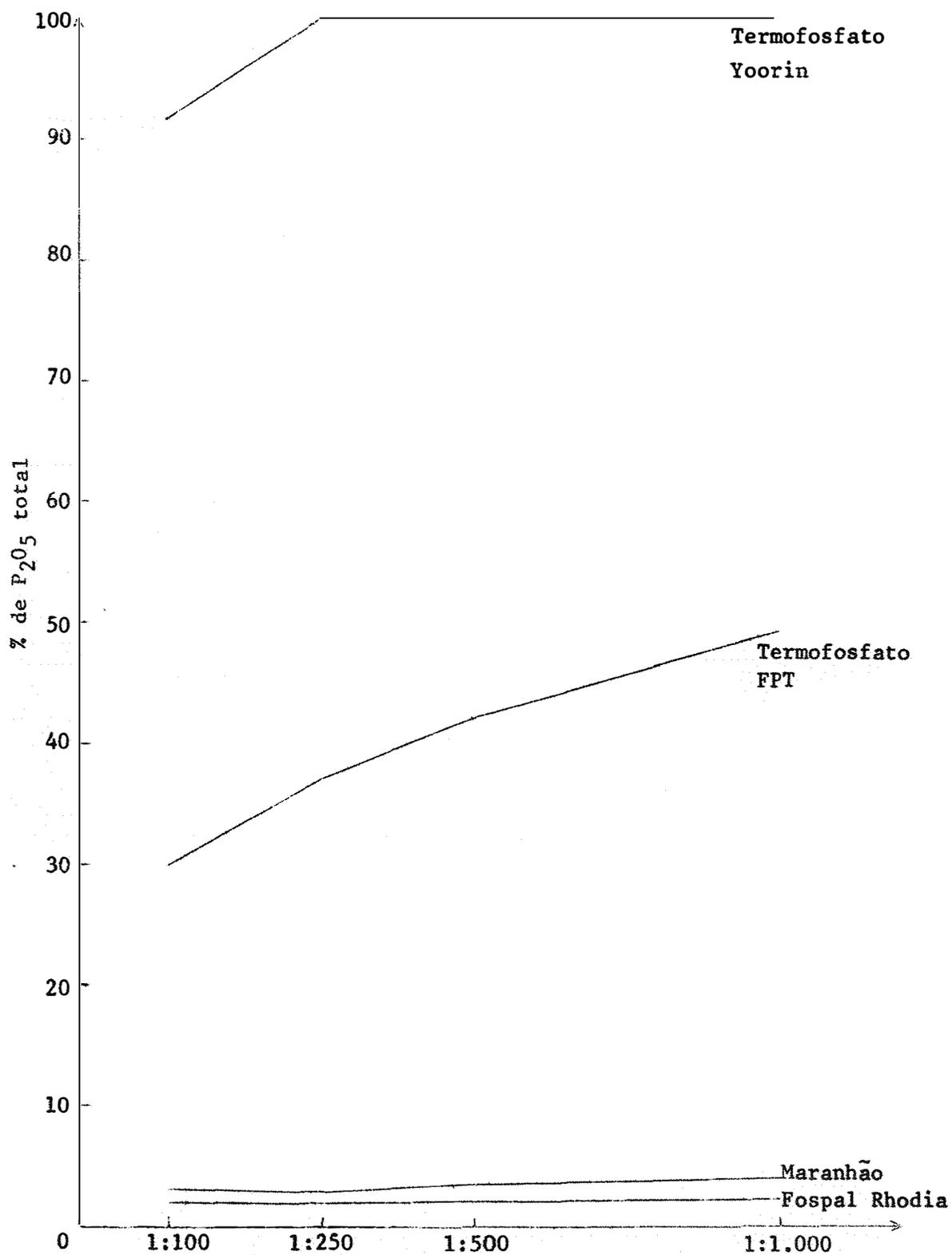


Fig. 14 - Solubilidade do fósforo dos termofosfatos na solução de ácido cítrico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

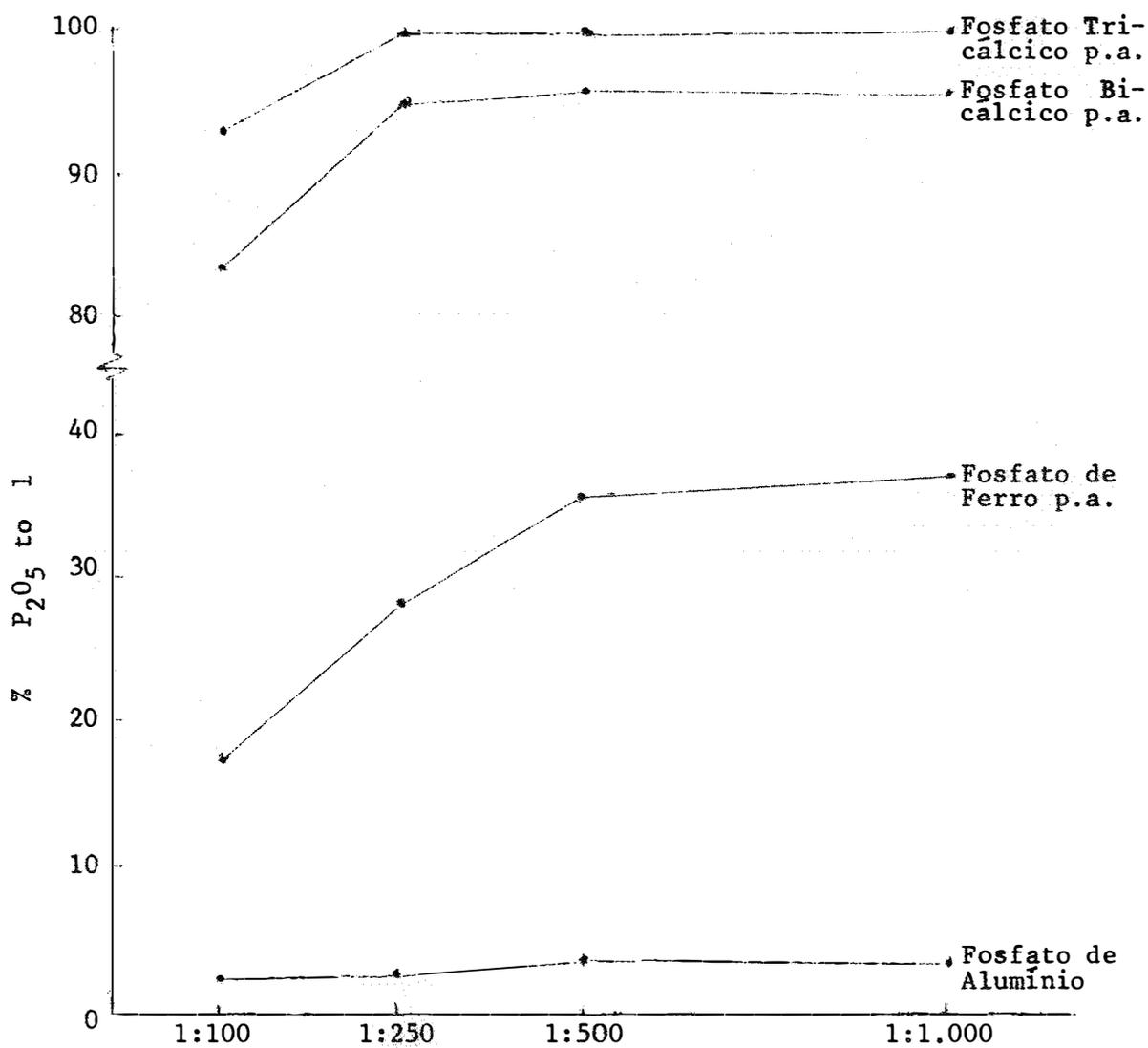


Fig. 15 - Solubilidade do fósforo dos reagentes analíticos p.a. na solução de ácido cítrico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

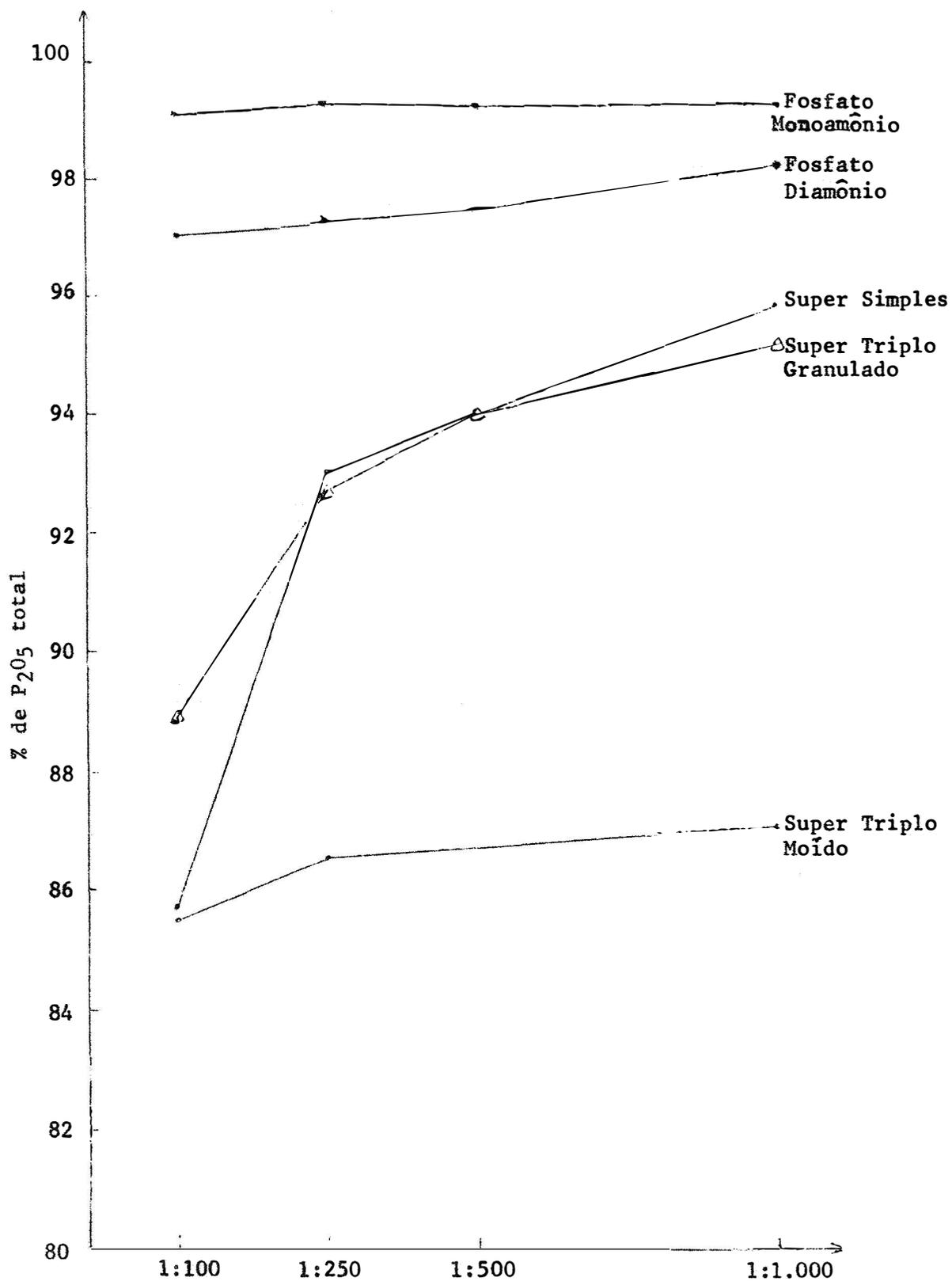


Fig. 16 - Solubilidade do fósforo dos fosfatos solúveis em água, solúveis na solução de ácido cítrico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

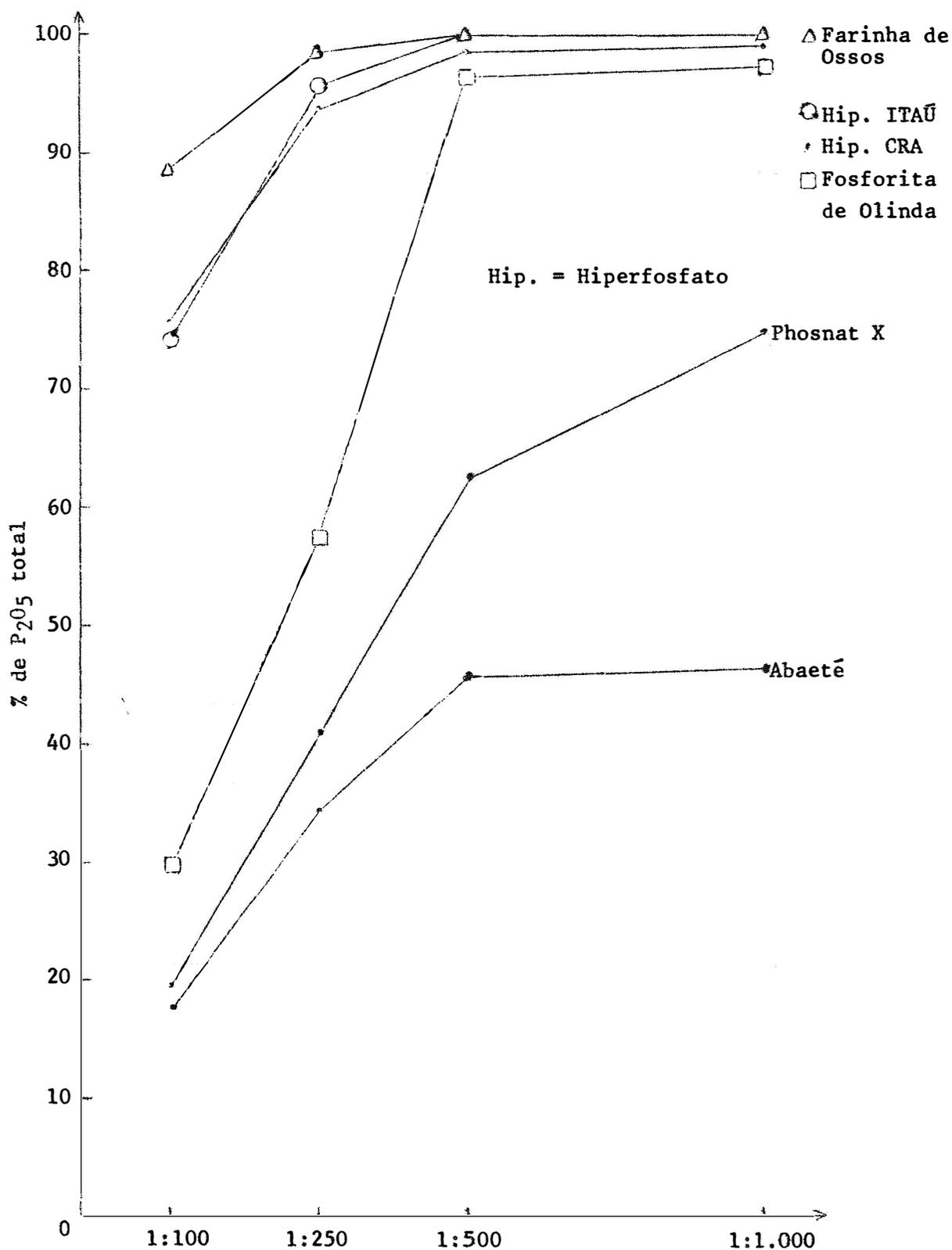


Fig. 17 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem sedimentar, metassedimentar e farinha de ossos na solução de ácido fórmico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

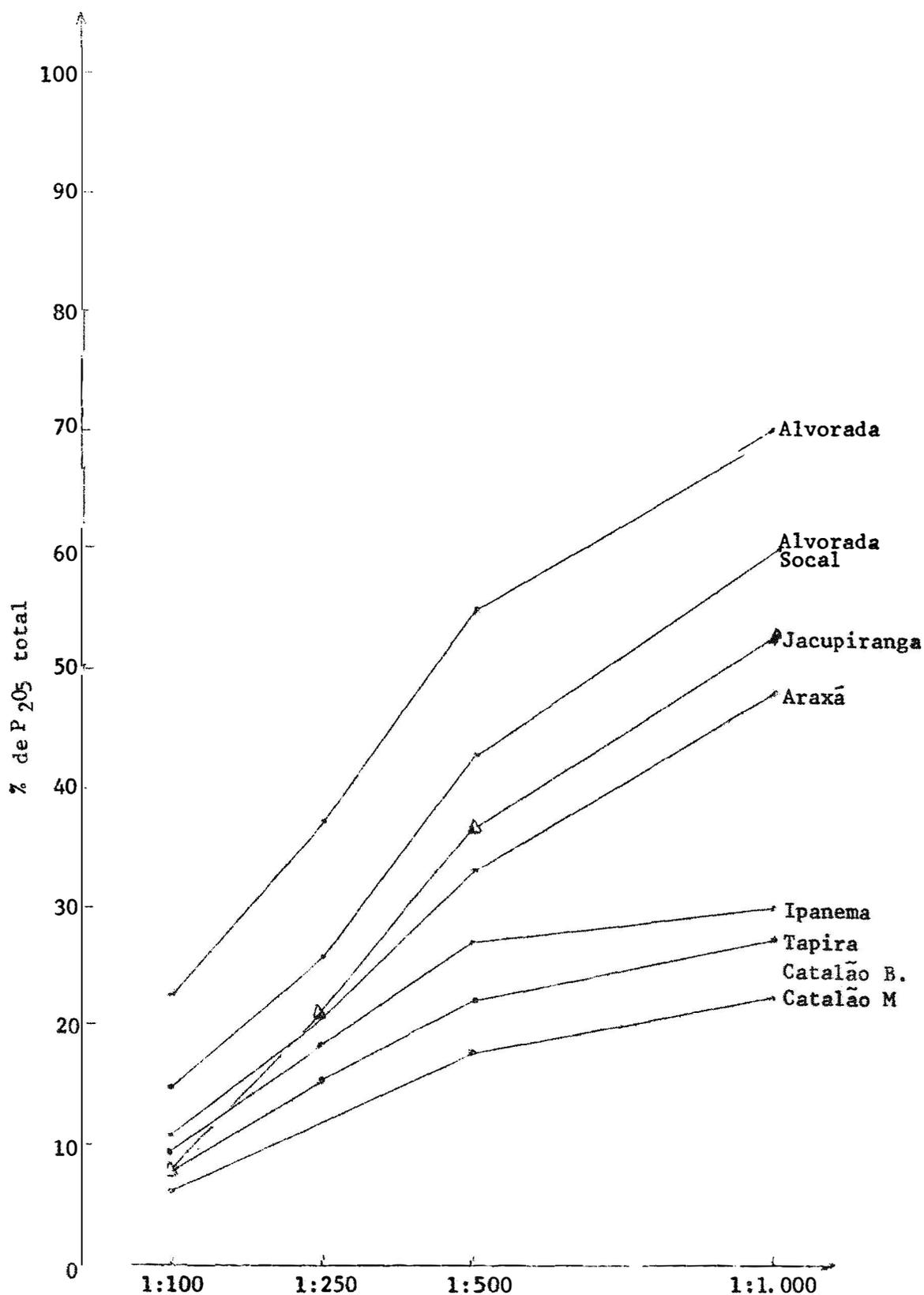


Fig. 18 - Solubilidade do fósforo das rochas fosfatadas de origem ígnea na solução de ácido fórmico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

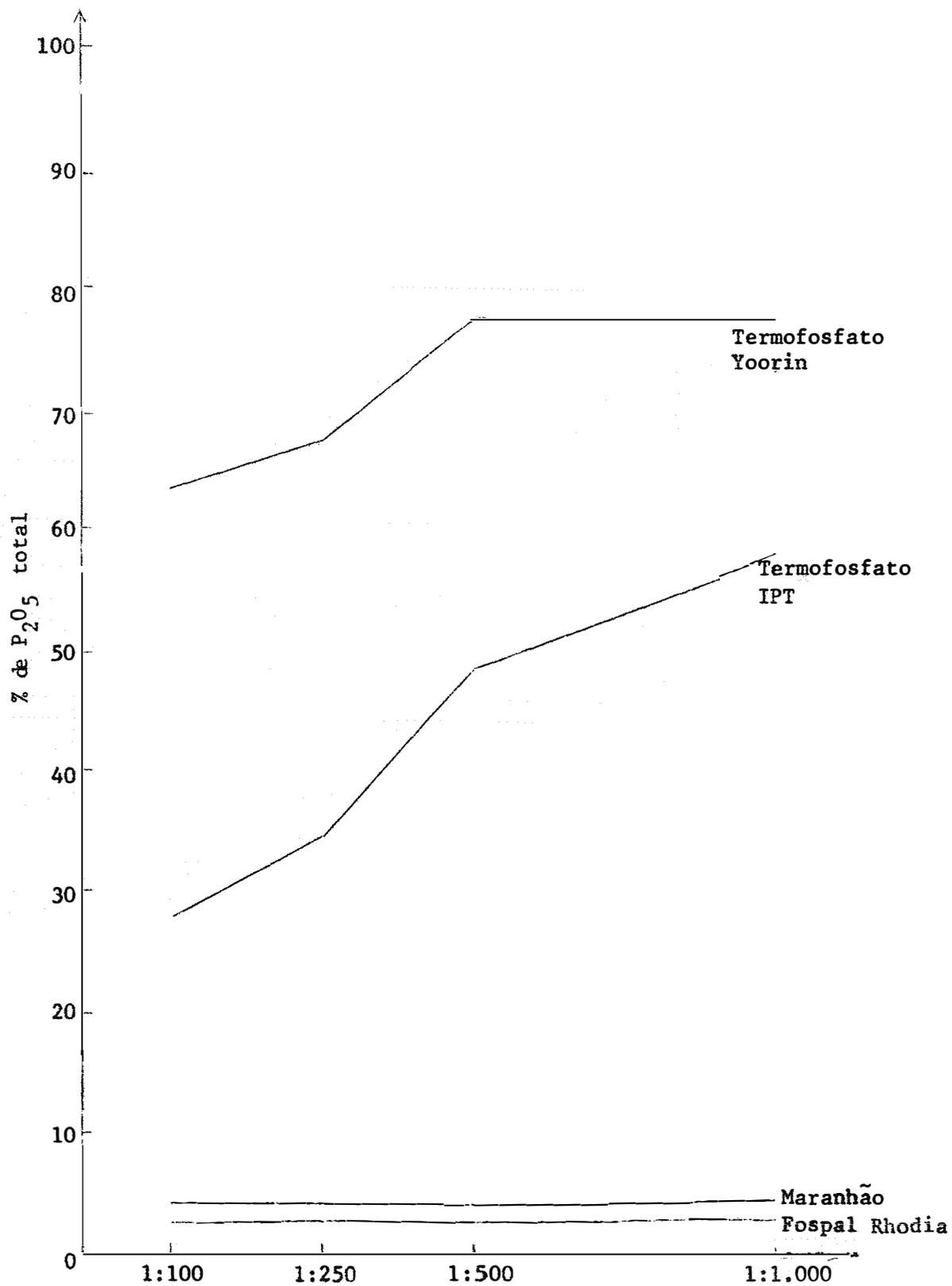


Fig. 19 - Solubilidade do fósforo dos termofosfatos na solução de ácido fórmico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

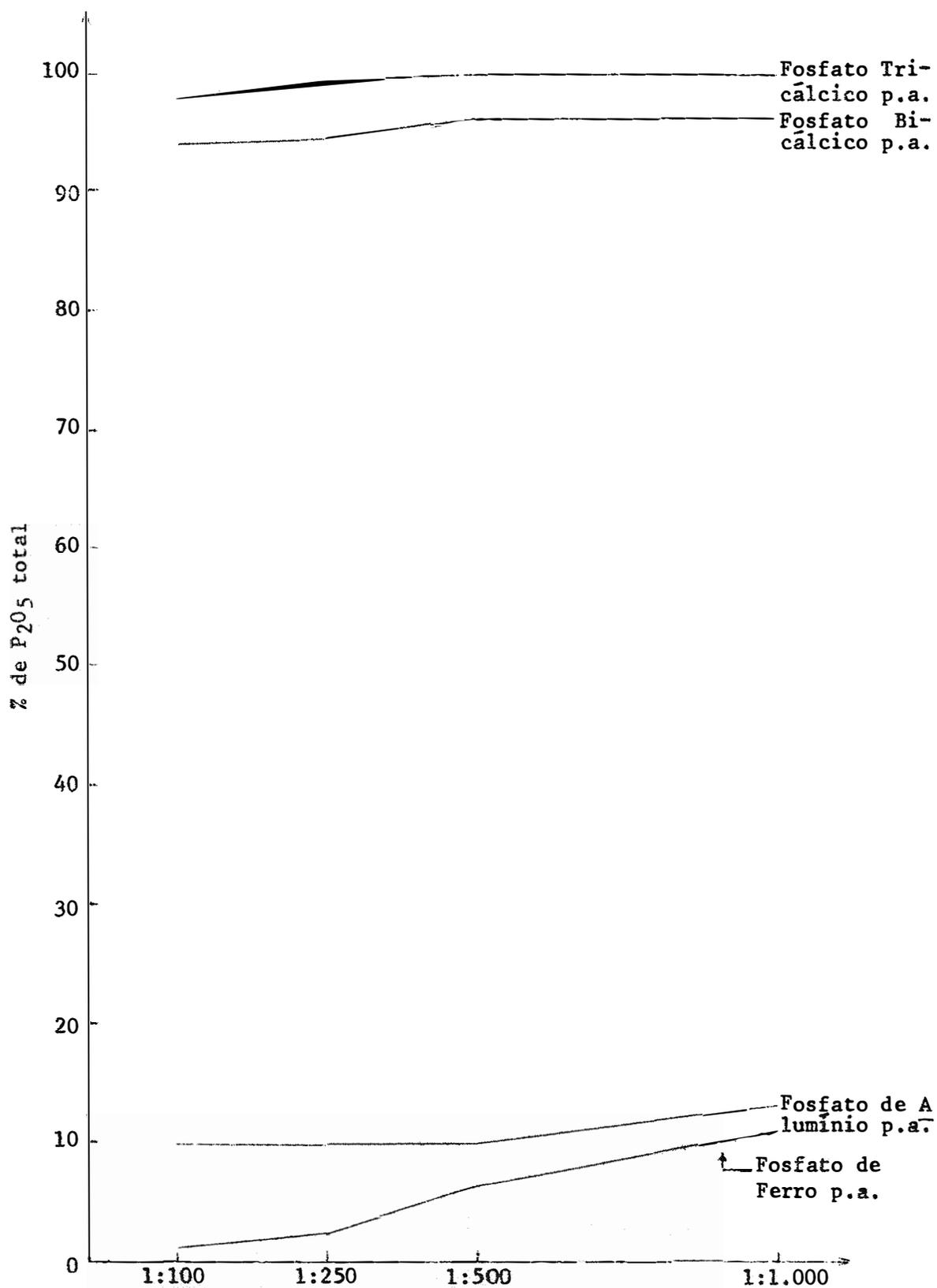


Fig. 20 - Solubilidade do fósforo dos reagentes analíticos p.a. na solução de ácido fórmico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.

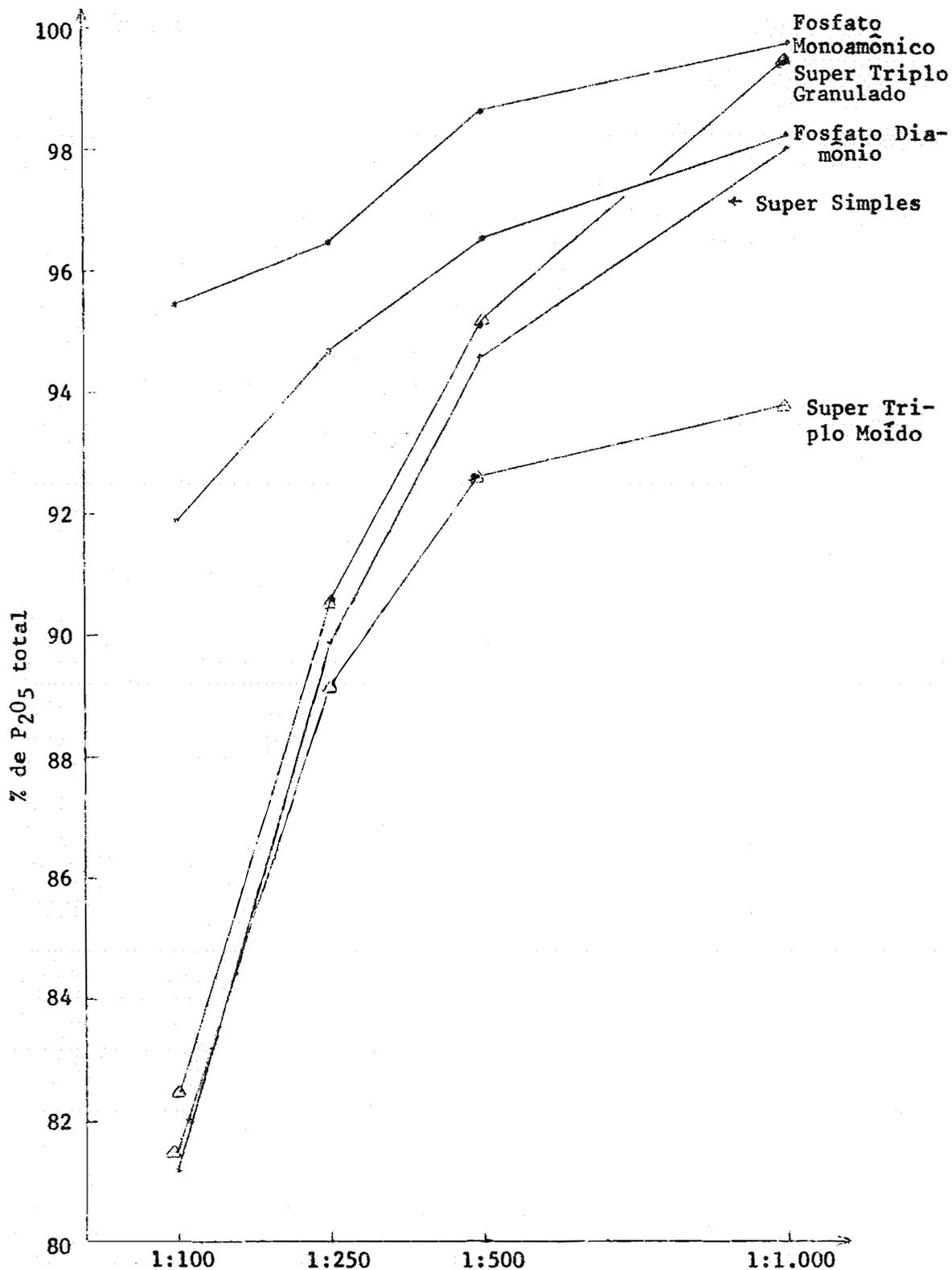


Fig. 21 - Solubilidade do fósforo dos fosfatos solúveis em água, solúveis na solução de ácido fórmico a 2% em várias relações e em função do teor de P_2O_5 total.