

# ***METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO PARA AVALIAR A EFICIÊNCIA DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS***

**José Carlos *ALCARDE***

*Prof. Titular pela ESALQ/USP  
(Consultor Autônomo)*

**Luiz Inácio *PROCHNOW***

*Prof. Associado - Depto. de Solos e Nutrição de Plantas  
ESALQ/USP*

## *OBJETIVO*

Simular, em condições de laboratório, o aproveitamento pelas plantas, do P contido nos fertilizantes

## *ESTRATÉGIA*

Solubilidade do P em soluções

## *POR QUE O P?*

Fertilizantes Fosfatados

Diferentes compostos ou  
formas químicas de P

Diferentes eficiências  
agronômicas

Diferentes solubilidades  
em soluções

solubilidade = disponibilidade  $\neq$  aproveitamento  
pelas plantas  
↑  
fator solo

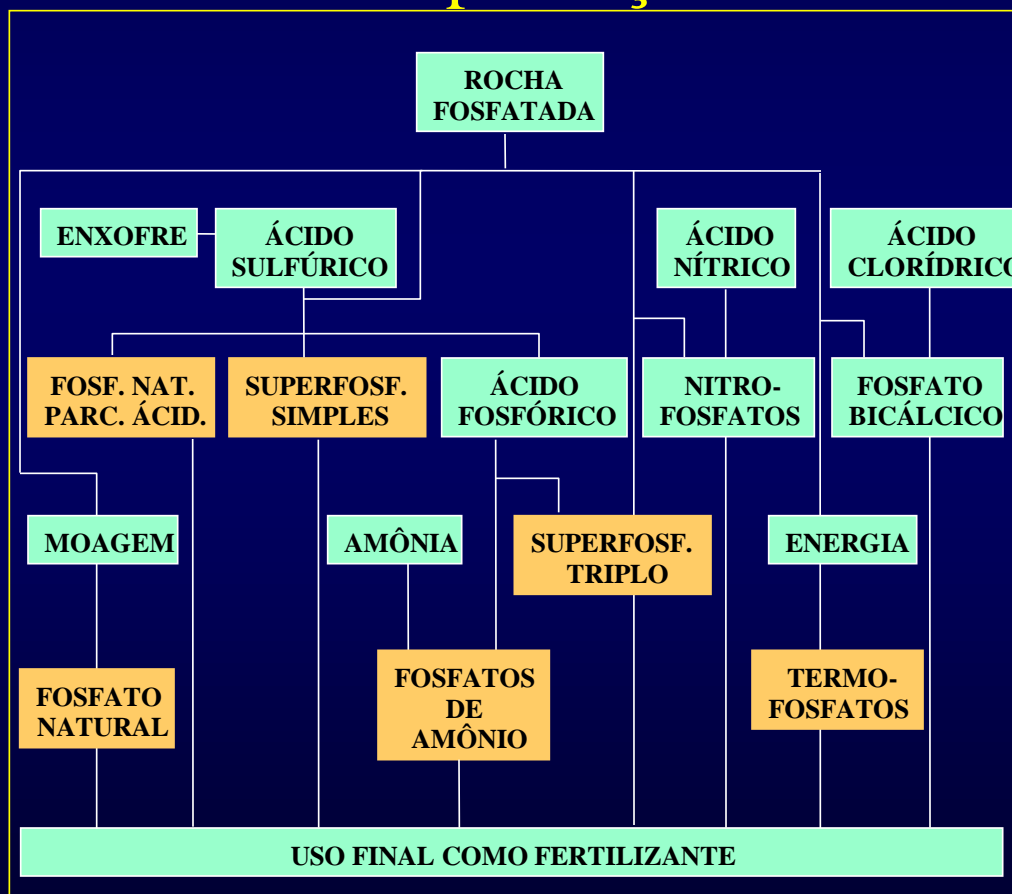
## *SOLUBILIDADE*

- IDEAL: uma *única* solução extratora, cuja taxa de solubilidade ou de extração do P dos adubos se *correlacionasse diretamente* com a taxa de aproveitamento do P pelas plantas.
- REAL
  - 1 - Identificar as diferentes formas de P nos adubos.
  - 2 - Encontrar soluções ou extratores que melhor caracterizem essas diferentes formas de P.
  - 3 - Correlacionar a solubilidade com a eficiência agrônômica.

# AS DIFERENTES FORMAS DE P NOS ADUBOS

## - Os adubos fosfatados

Esquema das linhas de produção dos fertilizantes fosfatados.



- As formas químicas do P nos fertilizantes:

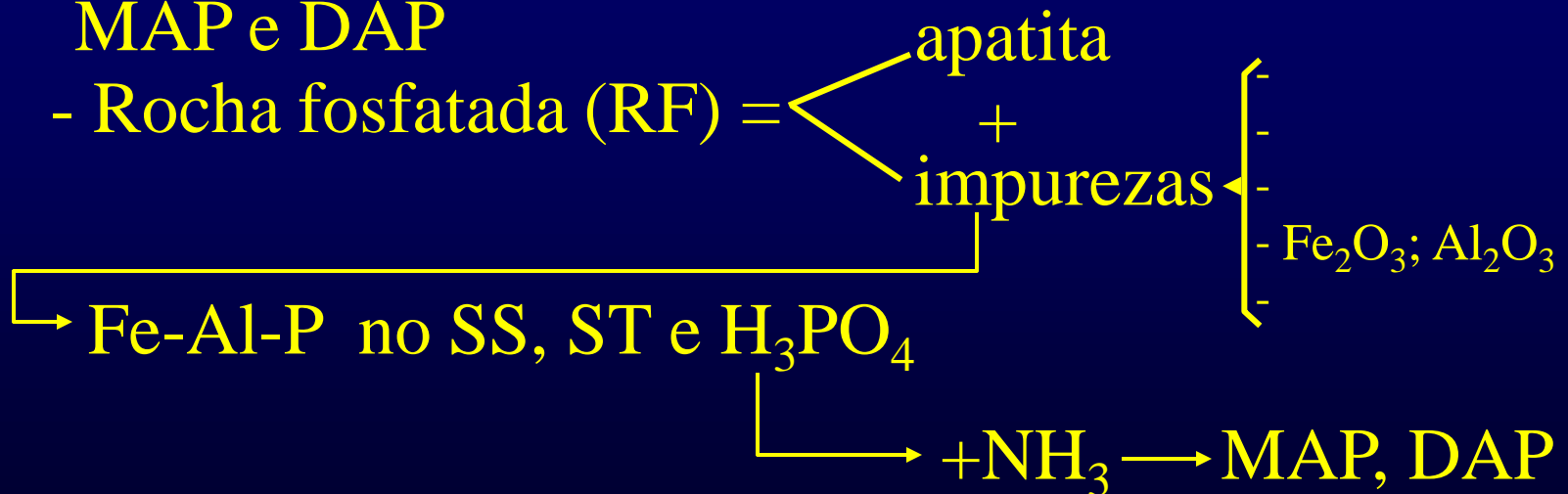
↳ Como componente principal:

- fosfato monocálcico:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  no SS e ST
- fosfato monoamônico:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$  no MAP
- fosfato diamônico:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow$  no DAP
- silico-fosfato de cálcio e magnésio  $\rightarrow$   
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{Mg SiO}_3 \rightarrow$  no termofosfato  
magnesiano

- apatitas → nas rochas fosfatadas ou fosfatos naturais
  - ◆ rochas ígneas e metamórficas:
    - fluorapatita:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$
    - hidroxiapatita:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$
    - cloroapatita:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$
  - ◆ rochas sedimentares:
    - carbonato-apatita ou francolita (fosforita-fosfato natural reativo):  
$$\text{Ca}_{10-a-b} \text{Na}_a \text{Mg}_b (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3)_x \text{F}_{2+0,4x}$$

↪ Como componente secundário:

- fosfato bicálcico:  $\text{CaHPO}_4 \rightarrow$  no SS e ST normais e amoniados.
- fosfato tricálcico:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$  no SS e ST normais e amoniados e no termofosfato magnesiano.
- fosfato monoamônico:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$  no SS e ST amoniados.
- fosfatos de ferro e alumínio: Fe-Al-P  $\rightarrow$  no SS, ST, MAP e DAP



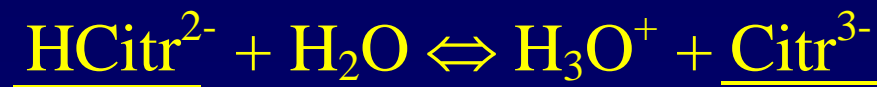
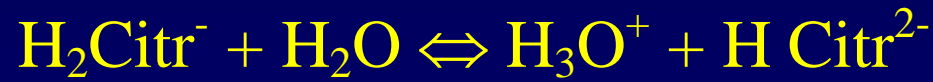
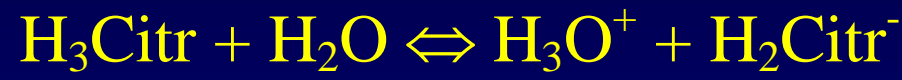


## *EXTRATORES QUÍMICOS E SOLUBILIDADE DAS DIFERENTES FORMAS DE P*

- Ácidos fortes:  $\text{HCl}$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_4$   $\longrightarrow$  P-total  $\longrightarrow$  teor potencial: não indica a forma química e nem a eficiência.
- Água  $\longrightarrow$  P-água: fósforo prontamente disponível às plantas  $\longrightarrow$  fosfato monocalcico (SS e ST) e fosfatos de amônio (MAP e DAP).
- Solução neutra ( $\text{pH} = 7,0$ ) de citrato de amônio  $\longrightarrow$  P - CNA (feita no resíduo da extração do P-água)  $\longrightarrow$  fosfatos de ferro e alumínio (Fe-Al-P).

Ácido Cítrico:  $C_3H_4(OH)(COOH)_3 = H_3Citr$

- espécies iônicas do  $H_3Citr$



- Percentuais das espécies iônicas do ácido cítrico, em função do pH (Laitinen, 1960)

<i>pH</i>	<i>H<sub>3</sub>Citr</i>	<i>H<sub>2</sub>Citr<sup>-</sup></i>	<i>HCitr<sup>2-</sup></i>	<i>Citr<sup>3-</sup></i>
	-----%-----			
2,0	92	8	$1,4 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-7}$
7,0	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-2}$	2,4	97,6

- Valores das constantes de estabilidade do ácido cítrico e seus ions com alguns cátions (Ringbom, 1963).

<i>Cátion</i>	<i>Complexos</i>	<i>log K<sub>est.</sub></i>
Ca <sup>2+</sup>	CaH <sub>3</sub> Citr	10,9
	CaH <sub>2</sub> Citr	8,4
	CaHCitr	3,5
Fe <sup>3+</sup>	FeH <sub>2</sub> Citr	12,2
	FeHCitr	10,9
	FeCitr	25,0
Al <sup>3+</sup>	AlHCitr	7,0
	AlCitr	20,0
	Al(OH)Citr	30,6

- Solução de ácido cítrico a 2% ( $\text{pH} \cong 2$ )  $\longrightarrow$  P-AC  $\longrightarrow$  fósforos de cálcio insolúveis em água: fosfato bicalcico ( $\text{CaHPO}_4$ ); tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]; silico-fosfato de cálcio e magnésio [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ ]; apatitas.

Solubilidade de fosfatos, expressa em porcentagem de  $P_2O_5$  relativa ao teor total, nas soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e de ácido cítrico (AC) (Alcarde & Ponchio, 1979).

<i>Fosfatos</i>	<i>CNA</i>	<i>AC</i>
	-----%-----	
- Fosfato bicálcico, p.a.	68,5	83,8
- Fosfato tricálcico, p.a.	39,1	93,4
- Fosfato de ferro, p.a.	99,0	17,7
- Fosfato de alumínio, p.a.	100,0	2,4
- Superfosfato Simples	88,0 <sup>(1)</sup>	85,7
- Superfosfato triplo	95,9 <sup>(1)</sup>	88,9
- Fosfato monoamônico (MAP)	99,9 <sup>(1)</sup>	99,0
- Fosfato diamônico (DAP)	99,8 <sup>(1)</sup>	97,0
- Termofosfato magnesiano	75,7	91,7
- Farinha de ossos	54,1	78,9
- Hiperfosfato	22,0	43,7
- Fosfato de araxá	5,1	12,4
- Fosfato de jacupiranga	0,8	5,6
- Fosfato do maranhão	51,6	3,3

<sup>(1)</sup> Resultados de solubilidade em CNA + água

- Solução de ácido fórmico a 2% ( $\text{pH} \cong 2$ )  $\longrightarrow$  P-AF  $\longrightarrow$  semelhante ao AC, com a marcante diferença de solubilizar mais os fosfatos naturais sedimentares (reativos).

Solubilidade, expressa em porcentagem de  $P_2O_5$  relativa ao teor total, de fósforos naturais em soluções de ácido cítrico a 2% (AC) e de ácido fórmico a 2% (AF), relação 1:100 (Alcarde et al., 1975; Alcarde & Ponchio, 1980).

<i>Fosforos naturais</i>	<i>AC</i>	<i>AF</i>
	-----%-----	
- Jacupiranga	5,7	7,8
- Araxá	12,3	11,0
- Alvorada	22,0	22,3
- Flórida	26,5	24,0
- Maranhão	3,3	4,3
- Hiperfosfato	43,8	75,5
- Olinda	20,7	29,3
- Reativo <sup>(*)</sup>	26,5	43,4
- Reativo <sup>(*)</sup>	29,0	50,7

## *EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DAS DIFERENTES FORMAS DE P E OS EXTRATORES*

- A eficiência depende de uma série de fatores: natureza química do P, condições de solo, planta ou cultura, interação entre as formas químicas de P e de outros nutrientes, forma de aplicação, manejo, ...
- A solubilidade nos extratores só tem significado se se correlacionar com a eficiência agronômica.



- Não se pode esperar que um extrator químico, cuja extração é feita em condições padronizadas de laboratório, consiga refletir todas as variáveis envolvidas na eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados: generalizações são necessárias e conseqüentemente as correlações não são altas; e exceções existem.

## *TENDÊNCIAS GENÉRICAS*

- \* o P-água (fosfato monocálcico: SS e ST; e fosfatos de amônio: MAP e DAP) tem sido o mais eficiente, apesar da conhecida retrogradação no solo.
- \* o P-CNA (Fe-Al-P: SS, ST, MAP, DAP) não tem tido a eficiência que sempre lhe foi atribuída, isto é, igual a do P-água; tem se mostrado menos eficiente que o P-água.

(?) P-água +CNA = fósforo disponível

- \* o P-AC dos fosfatos de cálcio insolúveis em água (fosfatos bi e tricálcico; sílico-fosfato magnesiano; e apatitas) tem correspondido à eficiência agronômica dos mesmos; exceto com a dos fosfatos naturais reativos cuja eficiência parece estar subestimada, correlacionando-se melhor com o P-AF.
- Reafirmando: são tendências genéricas. Há exceções.

## *ALGUNS ASPECTOS DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA RELATIVA AOS FERTILIZANTES FOSFATADOS*

- \* o fósforo deve ser expresso em  $P_2O_5$ .
- \* garantias para teor e solubilidade de  $P_2O_5$ :
  1. Em fosfatos acidulados, parcialmente acidulados e misturas que os contenham:
    - $P_2O_5$  - CNA + água;
    - $P_2O_5$  - água, para fosfatos acidulados e parcialmente acidulados quando comercializados isoladamente;
    - $P_2O_5$  - total para fosfatos parcialmente acidulados quando comercializados isoladamente.

## Garantias químicas mínimas para fosfatos acidulados.

<i>Fertilizante</i>	<i>Solúvel CNA+água</i>	<i>Solúvel Água</i>	<i>Total</i>	<i>Relação<sup>(1)</sup></i>
	-----% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -----			
- Superfosfato simples	18	16	-	88,9
- Superfosfato triplo	41	37	-	90,2
- Fosfato monoamônico (MAP) <sup>(2)</sup>	48	44	-	91,7
- Fosfato diamônico (DAP) <sup>(3)</sup>	45	38	-	84,4
- Fosfato natural parcialmente acidulado	9	5	20	55,6
- Fosfato natural parcialmente acidulado	18	?	25	-
- Superfosfato simples amoniado <sup>(4)</sup>	14	?	-	-
- Superfosfato triplo amoniado <sup>(4)</sup>	38	?	-	-

<sup>(1)</sup> Relação: % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> água / % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA + água x 100; <sup>(2)</sup> 9% N; <sup>(3)</sup> 16% N; <sup>(4)</sup> 1% N.

(?) Não especificado.

2. em fosfatos naturais; termofosfatos e outros fosfatos insolúveis em água:

- $P_2O_5$  - total
- $P_2O_5$  - AC a 2%, relação 1:100

Garantias químicas mínimas para fosfatos naturais e termofosfatos

<i>Fertilizante</i>	<i>Total</i>	<i>Solúvel</i>
		<i>AC 2% (1:100)</i>
	-----% $P_2O_5$ -----	
- Fosfato natural	24	4
- Hiperfosfato		
• pó	30	12
• granulado	28	12
• reativo	28	9
- Fosfato natural reativo	28	9
- Termofosfato magnesiano <sup>(1)</sup>		
• tradicional (moído)	17	14
• grosso	17	11
- Termo-superfosfato <sup>(2)</sup>	18	16

<sup>(1)</sup> E 7% de Mg

<sup>(2)</sup> E 5% de  $P_2O_5$  solúvel em água

3. Em misturas que contenham fosfato natural, termofosfato ou outros fosfatos insolúveis em água

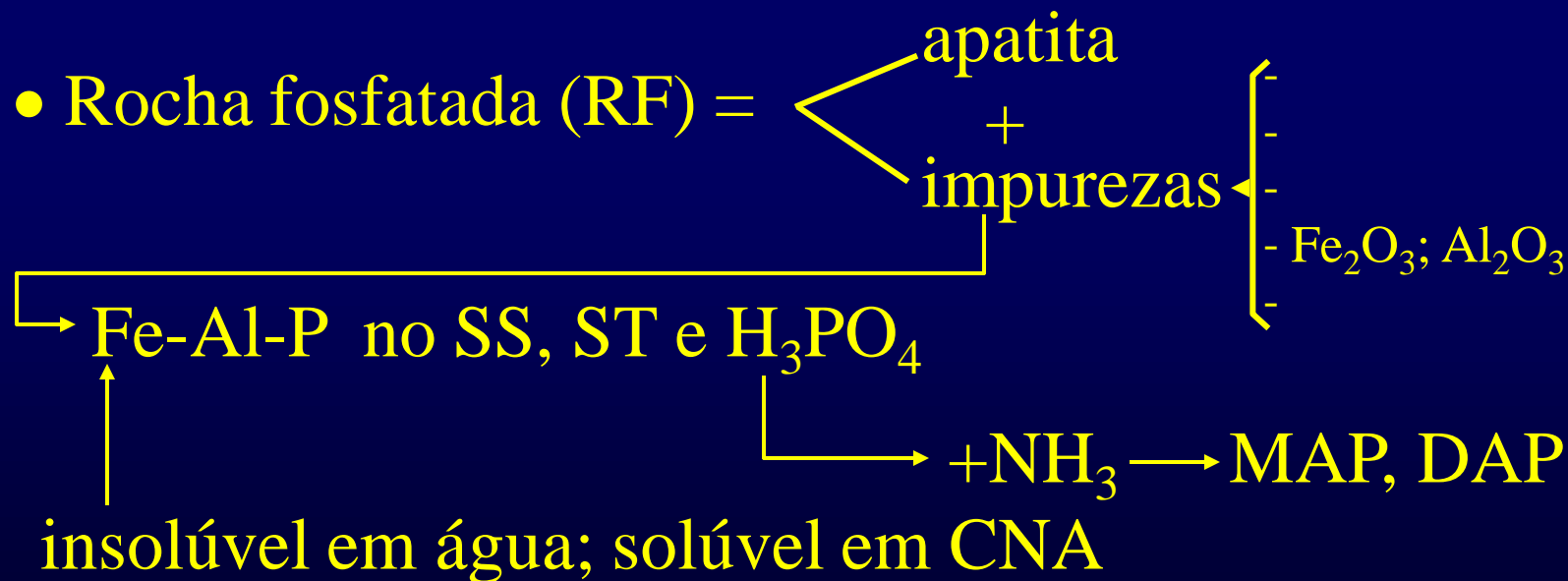
- $P_2O_5$  - AC a 2%, relação 1:100
- $P_2O_5$  - água

✧ Tolerâncias para menos:

- até 15% para teores  $\leq 5\%$
- até 10% para teores  $> 5\%$ , sem exceder 2 unidades

## SUGESTÕES

1. Exigir garantia de P-água nas misturas de fertilizantes contendo fosfatos acidulados e parcialmente acidulados.
2. Eliminar a exigência de mínimo de P-água nos fosfatos acidulados (SS, ST, MAP e DAP) comercializados isoladamente; exigir apenas garantia de P-água.





RF brasileira: baixo teor de apatita e elevado teor de impurezas → concentração e *purificação*: aproveita 60% do P e rejeita 40%.

↳ Para atender a exigência dos mínimos de P-água da legislação → elitização no uso dos fosfatos solúveis em água e desperdício na exploração de nossas jazidas de fosfatos.

- Com uma purificação menos rigorosa, tem-se produtos com menor teor de P-água mas o mesmo teor de P-água + CNA. Exemplo.

Teores de  $P_2O_5$  em superfosfatos simples obtidos de rochas ou concentrados fosfáticos com diferentes graus de impurezas.

<i>Superfosfato simples</i>	<i><math>P_2O_5</math> CNA + água</i>	<i><math>P_2O_5</math> água</i>
	-----%-----	
SS - 1	18	16
SS - 2	18	14
SS - 3	18	12

- compatibilização com o preço dos produtos.

3. Fazer cumprir a exigência de P-água nos FNPA, SS e ST amoniados (sem mínimos).

4. Substituir a solução de ácido cítrico por solução de ácido fórmico, no caso dos fosfatos naturais.
5. Expressar o teor de fósforo nos fertilizantes em  $P_2O_5$  e em P, por um período experimental ou de transição.