

SOBRE A EXTRAÇÃO DO FÓSFORO EM ADUBOS *

E. Malavolta (1)

J.C. Alcarde (1)

INTRODUÇÃO

O fósforo pode aparecer nos fertilizantes em diferentes formas químicas, algumas delas definidas ainda de modo incompleto.

É o que se vê, em resumo, no quadro I, modificada em parte de WERNER (1978).

Qualquer que seja a forma em que o fósforo apareça no adubo, a planta absorverá predominantemente, em solos ou outro meio com pH 4,0-8,0, a forma iônica $H_2PO_4^-$ que é produzida através das alterações entre o fertilizante e constituintes do terreno (MALAVOLTA, 1979).

Os extratores empregados na determinação analítica do P_2O_5 do adubo variam com o País considerado e, dentro do mesmo País, pode variar com o adubo considerado.

Alguns exemplos:

Estados Unidos da América do Norte - determinação do P_2O_5 total e do P_2O_5 disponível («available»), isto é, solúvel em citrato neutro de amônio, pH 7,0 (ver A.O.A.C. 1970, p.15 e NATL. PLT. FOOD INST., sem data); observações:

— fosfatos naturais não acidulados e escórias de desfosforação: P_2O_5 total e P_2O_5 solúvel em citrato de amônio; farinha de ossos, tancage e outros fosfatos orgânicos naturais —

(*) Apresentado na Reunião da ANDA, S.Paulo, em 14.01.80. Parte experimental feita com ajuda da FINEP.

(1) Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz», USP, Piracicaba.

P_2O_5 total e P_2O_5 solúvel em citrato de amônio proibida a indicação dos dois teores na mesma etiqueta ou não, dependendo do Estado ou região.

QUADRO I - Principais formas de ocorrência do fósforo nos adubos comerciais.

ADUBOS	Forma de P_2O_5
Superfosfato simples	$Ca(H_2PO_4)_2$
triplo	$Ca(H_2PO_4)_2$
"trinta"	$Ca(H_2PO_4)_2$
amonizado	$Ca(H_2PO_4)_2$
	$CaPO_4$
	$Ca_3(PO_4)_2$
	$NH_4H_2PO_4 \cdot CaPO_4$
Fosfato monoamônico	$NH_4H_2PO_4$
Fosfato diamônico	$(NH_4)_2HPO_4$
Nitrofosfatos	$CaHPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4$
Fosfato bicálcico	$CaHPO_4$
Fosfato tipo Rhenania	Silicofosfatos-CaNa
Termofosfato Magnesiano	Silicofosfatos-CaMg
Escórias de desfosforação (tipo Thomas)	Silicoanortita-Ca
Metafosfato de Potássio	Polifosfatado de K vítreo
Fosfatos de rocha de Ca e Al calcinados	Pallita, cannadallita
Fosfato de rocha parcialmente acidulado	Apatita, $Ca(H_2PO_4)_2$
Metafosfato de cálcio	Polifosfatos de Ca vítreo, $Ca_2P_2O_7$
Fosfatos de rocha	Apatitas

Comunidade Econômica Européia

escórias de desfosforação: P_2O_5 total, do qual pelo menos 75% solúvel em ácido cítrico a 2%;

superfosfatos: P_2O_5 solúvel em citrato de amônio, do qual pelo menos 93% solúvel em H_2O ;

fosfatos naturais parcialmente solubilizados: P_2O_5 total, do qual pelo menos 40% solúvel em água;

fosfato bicálcico: P_2O_5 solúvel em citrato de amônio alcalino (Petermann);

fosfato calcinado: como para o fosfato bicálcico;

fosfato de cálcio e alumínio: P_2O_5 total, do qual pelo menos 75% solúvel em citrato de amônio alcalino (Joulie);

fosfato de rocha mole («soft»): P_2O_5 total, do qual pelo menos 55% solúvel em ácido fórmico a 2%;

adubos NPK: quando livre de escórias, fosfato calcinado, fosfato de cálcio e alumínio, fosfato de rocha mole ou parcialmente solubilizados: declarar a solubilidade em água ou citrato de amônio; P_2O_5 solúvel em ácidos minerais somente não pode exceder 2%; quando contém rocha fosfatada mole ou parcialmente solubilizada, não deve possuir escória de desfosforação, fosfato calcinado e fosfato de cálcio e alumínio, sendo declarada a solubilidade em água, citrato de amônio, N, pH 7,0 e o total (acidez mineral); quando contendo P_2O_5 solúvel em ácidos minerais do qual pelo menos 55% é solúvel, obrigatória a declaração «Adubo NPK contendo fosfato de rocha mole» ou «Adubo NPK contendo fosfato de rocha parcialmente solubilizado» (Ver ANÔNIMO, 1975).

Brasil: P_2O_5 solúvel em água, ácido cítrico a 2% (1/100) em fosfatos solúveis em H_2O ; P_2O_5 total para os fosfatos naturais, de fusão, escórias e farinha de ossos quando comercializados isoladamente.

Notar que:

(1) nos EUA se considera como aproveitável ou disponível o P_2O_5 solúvel em citrato de amônio pH 7,0;

(2) na Europa, para os adubos convencionalmente tidos como solúveis, a extração é feita do mesmo modo, isto é, citrato de amônio, N, pH 7,0;

(3) na Europa somente se admite nas formulações NPK — os fosfatos naturais moles («fosforitas»?) que não devem constituir mais que 2% do total do P_2O_5 declarado, sendo a solubilidade no caso dada em água, citrato de amônio, N, pH 7,0 e o teor total.

P_2O_5 SOLÚVEL EM ÁGUA

O estabelecimento de um extrator para fósforo deve ser baseado numa premissa eminentemente agrícola:

a existência de correlação positiva, dentro dos limites entre o extraído no laboratório e o aproveitado pela planta nas condições de campo, aproveitamento esse medido em termos de colheita, da absorção direta ou de proporcionalidade entre fósforo total absorvido e fósforo oriundo do adubo.

Em outras palavras: quanto maior a fração do P_2O_5 do adubo (avaliado no laboratório) que for absorvida pela planta, maior a eficiência do extrator e a sua validade comparada.

QUADRO II - Características dos principais adubos fosfatados usados no Brasil.

ADUBO	% P ₂ O ₅ (*)			%				
	Total	HCl	CiNH ₄	H ₂ O	N	CaO	MgO	S
	<u>SOLÚVEIS</u>							
Superfosfato 30	30	29	?	28	—	28	—	8
simples	21	18	18	15	0	26	0	12
tríplo	45	39	45	36	0	15	0	1
Fosfato monoamônico	52	52	52	50	10	0	0	0
diamônico	45	43	44	41	18	0	0	0
Nitrofosfato	20	18	18	18	18	12	0	0
Fosfato bicálcico	40	40	40	0	0	30	0	0
Termofosfato	19	16	13	0	0	28	16	0
Escória de Thomas	19	15	12	0	0	25	—	0
	<u>INSOLÚVEIS</u>							
Farinha de ossos	30	25	17	0	0	36	0	0
Olinda	26	5	1	0	0	43	0	0
Hiperfosfato	27	12	6	0	0	40	0	0
Abaeté	24	4	1	0	0	—	0	0
Patos de Minas	23	4	1,5	0	0	—	0	0
Alvorada	33	6	2,5	0	0	—	0	0
Ipanema	39	3	2	0	0	—	0	0
Jacupiranga	33	2	—	0	0	—	0	0
Araxá	36	5	2	0	0	42	0	0
Catalão	37	2,5	0,5	0	0	—	0	0
Tapira	37	2,5	2	0	0	—	0	0
Maranhão	30	1	15	0	0	—	0	0
Fospal	32	0,5	6	0	0	0	0	0

(*) HCl = ácido clórico a 2%, relação 1/100;

CiNH₄ = citrato de amônio, pH 7,0, relação 1/100, + solúvel em água (H₂O).

O quadro II resume as características dos principais adubos fosfatados de interesse para o mercado brasileiro.

Os diferentes adubos estão classificados em dois grandes grupos apenas:

solúveis - superfosfatos, fosfatos de amônio, fosfato bicálcico, nitrofosfatos, escórias e termofosfatos.

insolúveis - farinha de ossos e fosfatos naturais.

O exame do quadro mostra que, com a possível exceção das farinhas de ossos, o critério que dirigiu a classificação foi

o da solubilidade em citrato de amônio, pH 7,0 ou, se assim for desejado, citrato de amônio mais água.

Quer dizer: considera-se solubilidade em água equivalente, para fins agrícolas, a solubilidade em citrato de amônio.

Esclarecendo mais: no campo a resposta obtida de uma fonte de P_2O_5 solúvel em água pode ser considerada praticamente igual à conseguida com um adubo fosfatado que tenha alta proporção de P_2O_5 solúvel em citrato de amônio.

Que assim provam os dados brasileiros resumidos na figura 1 (MALAVOLTA, 1979) e os estrangeiros consolidados no quadro III, simplificado de WERNER (1978).

De onde não se pode fugir da conclusão:

solubilidade em água e solubilidade em citrato de amônio se equivalem.

P_2O_5 SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO

Acredita-se que a extração de P_2O_5 por meio do ácido cítrico em solução a 2%, relação 1/100, o chamado «método de Wagner», tenha sido introduzido na Europa no início do século para a análise do fósforo contido nas escórias de desfosforação.

Como se viu, a Comunidade Econômica Européia recomenda para a análise de tais produtos e de outros a extração com citrato de amônio.

No País o método de Wagner é empregado há muito tempo, variando com os anos, a relação produto/volume de solução de extrator.

Nos EUA: ácido cítrico na mesma relação determinada pela legislação brasileira atual, foi usado na tentativa de se encontrar parâmetros de laboratório que se correlacionassem com o valor relativo dos fosfatos naturais.

Nos trabalhos mais antigos (CARO & HILL, 1956; ARMIGER & PRIED, 1957) verificou-se que entre diferentes parâmetros empregados a solubilidade dos fosfatos naturais em ácido cítrico 2% relação 1/100, era dos que mostrava melhor correlação com dados de produção e de adsorção de fósforo pela planta.

Recentemente CHIEN & HAMMOND (1978) encontraram com diferentes extratores os coeficientes de correlação entre P_2O_5 do fosfato natural e a produção que são dadas no quadro IV.

VOLKWEISS (1977) encontrou tendência para correlação positiva entre o P_2O_5 extraído de diferentes adubos pelo método de Wagner e fósforo absorvido em condições do vaso.

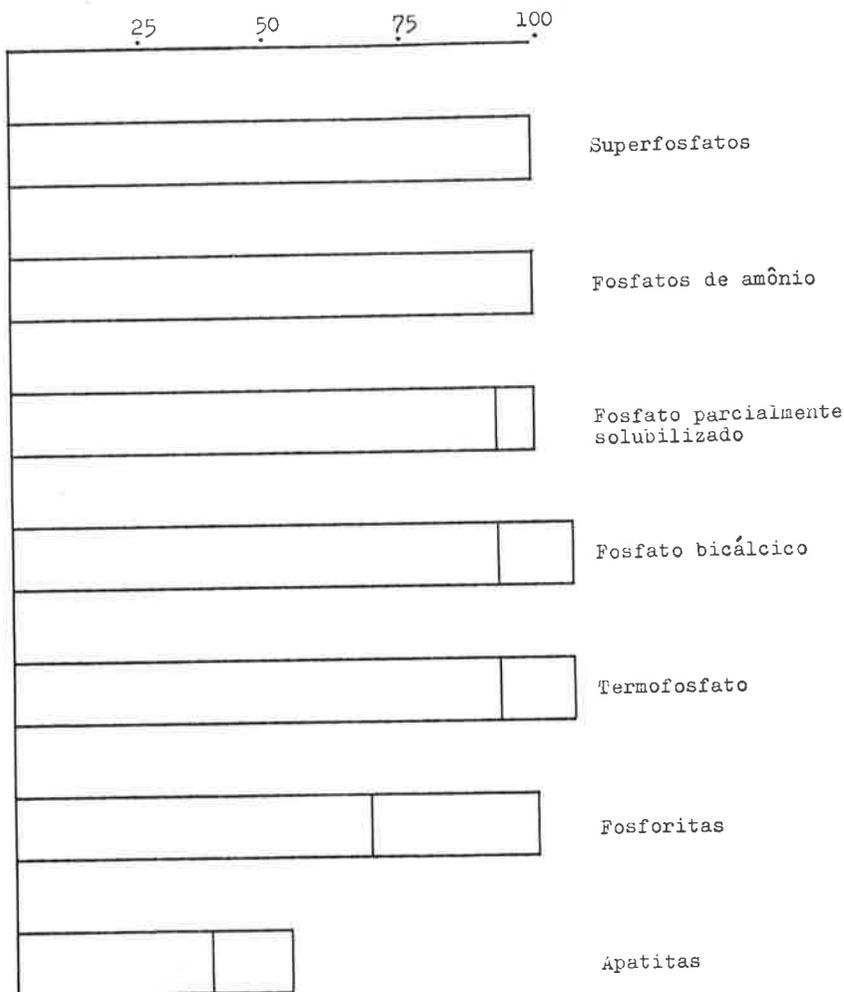


FIGURA 1. Valor relativo dos adubos fosfatados (superfosfatos = 100).

Vê-se pois que, nos casos em que se tentou estabelecer correlação com ácido cítrico a 2%, quando encontrada, a mesma se verificou na relação adubo/extrator 1:100.

Não há, pois, dados experimentais disponíveis que autorizem a aumentar a relação em questão.

QUADRO III - Valor comparado de fosfatos de fusão e de superfosfato para diferentes culturas (aumento na colheita em 100 kg/ha).

Cultura	n.º de ensaios	Fosfatos de fusão	Superfosfatos
Centeio	1	444	3,4 - 3,5
Aveia	1	182	3,9 - 4,0
Trigo	1	748	3,0 - 3,2
Cevada		508	3,3 - 3,4
Cereais, média	4	882	3,5
Batata	1	327	23,8 - 27,2
Beterraba açucareira		301	30,9 - 32,0
Beterraba forrageira		604	66,6 - 76,3
Feno	1	508	12,5 - 14,9

QUADRO IV - Valores dos coeficientes da correlação entre P_2O_5 em diferentes extratores e produção (1).

Extrator (2)	Cultura	
	grama da Guiné	feijão
$CiNH_4$, 1.ª extração	0,65 - 0,88**	-0,06 - 0,99**
$CiNH_4$, 2.ª extração	0,68 - 0,96**	-0,04 - 0,95**
HCl 2%	0,78* - 0,92**	-0,01 - 0,90**
HFor 2%	0,76* - 0,96**	-0,10 - 0,9**
$CiNH_4$ (pH = 3)	0,78* - 0,99**	-0,06 - 0,96**
Solubilidade absoluta em citrato	0,58 - 0,86*	-0,36 - 0,93**

(1) a variação nos valores de "r" é devida a doses e sistemas de cultivo.

(2) $CiNH_4$ = citrato neutro de amônio; HCl = ácido clórico; HFor = ácido fórmico.

É sabido, por outro lado, que:

(1) a diminuição na relação adubo/extrator provoca menos discriminação entre diferentes fosfatos naturais;

(2) a disponibilidade do P_2O_5 contido no fosfato natural é artificialmente aumentada para que haja necessariamente qualquer relação com o seu aproveitamento pela planta;

(3) o alargamento da relação teria como consequência a introdução de várias proporções de fosfatos naturais nas for-

mulações em detrimento dos fosfatos solúveis e, portanto, do valor agrícola do produto final.

A respeito do valor agrícola dos fosfatos naturais, brasileiros ou de outras fontes, pode-se parafrasear H.S. Truman: «se os resultados de todos os ensaios de campos e vaso com fosfatos naturais fossem colocados lado a lado, cada uma apontaria numa direção diferente».

De fato, analisando-se os dados dos ensaios comparativos com fosfatos naturais conduzidos no País, verifica-se que em função do fosfato, do solo, do clima, da cultura, do método de aplicação, a faixa de variação vai de:

1 a 30

ou seja, uma unidade de P_2O_5 solúvel pode ser equivalente a uma unidade de P_2O_5 do fosfato natural ou trinta unidades (MALAVOLTA, 1980).

VOLKWEISS (1977), é textual

«Fosfatos brasileiros são pouco solúveis e pouco eficientes».

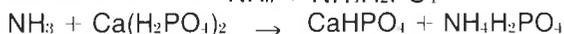
P_2O_5 SOLÚVEL EM CITRATO DE AMÔNIO

Do exposto se conclui que não existe interesse agrícola na dosagem do P_2O_5 solúvel em água e nem na solubilidade em ácido cítrico.

A solubilidade em água, além de não oferecer vantagem sobre a extração com citrato de amônio apresenta desvantagem para a indústria e para o agricultor pelas seguintes razões:

(1) desencoraja a amoniação no processo de granulação, visto que esta faz cair o teor solúvel em água, crescendo o «disponível».

(2) obriga a indústria a diminuir a garantia tendo em vista a amoniação secundária que pode ocorrer na formulação depois da preparação, dado as reações entre o P_2O_5 solúvel em água do superfosfato e o fosfato diamônico que estiver junto (SMITH, 1960, p.414):



A solubilidade em citrato de amônio, além de não apresentar esses inconvenientes, é a que melhor corresponde ao valor agrícola dos adubos fosfatados conforme se vê no quadro V (ALCARDE & MALAVOLTA, 1979).

QUADRO V - Solubilidade, em água e em solução neutra de citrato de amônio, do fósforo contido nos fertilizantes fosfatados (Catani et alii, 1953; Malavolta e Romero, 1975; Alcarde e Ponchio, 1979; Alcarde e Jacintho, 1979).

Fertilizantes	Total	Solúvel em	
		Água	Citrato neutro de amônio
	% P ₂ O ₅	— % P ₂ O ₅ em função do total —	
Superfosfato simples	19–21	70–90	80–95*
Superfosfato triplo	42–46	80–95	90–95*
Fosfato monoamônico	50–54	85–95	90–100*
Fosfato diamônico	42–46	82–95	85–96*
Superfosfato amoniado	18–20	40–80	60–95*
Fosfato bicálcico	39–41	1–2	95–100*
Metafosfato de potássio	55–58	—	94–100*
Metafosfato de cálcio	64–65	—	92–96*
Nitrofosfatos	10–22	40–60	50–90*
Termofosfato Yoorin	18	—	65–75
Farinha de ossos degel.	28–30	—	60–65
Escória de Thomas	19–20	—	60–70
Fosfato do Maranhão ou Bauxita			
fosforosa (tratados)	30–34	—	44–50
Fospal (Rhodia)	32	—	20–21
Hiperfosfatos	26–28	—	20–25
Fosfato da Flórida	29–31	—	16–20
Guano fosfatado	23–24	—	12–17
Fosfato de Olinda	25–30	—	5–15
Fosfatos de Patos	20–25	—	4–13
Fosfato Alvorada	28–30	—	5–8
Fosfato de Araxá	28–30	—	5–8
Fosfato de Jacupiranga	33–35	—	0,5–1

* Valores correspondentes a soma dos teores solúveis em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio.

RECOMENDAÇÕES

Parece não haver dúvida que cabe mudança na legislação brasileira (Decreto 75.583/75, art. 22) no que tange à solubilização dos fosfatos para análise e garantias correspondentes.

A mudança parcial contemplando a técnica de extração em ácido cítrico não justifica se for aceita a demonstração

dada no sentido de ser desejável a solubilidade em citrato de amônio, pH 7,0.

A modificação pretendida, diminuição na relação adubo/volume de ácido cítrico a 2% também não se sustenta em dados experimentais.

Propõe-se então:

(1) introduzir na legislação a solubilidade em água + citrato neutro de amônio, pH 7,0, de acordo com a A.O.A.C. (1970) para avaliar o P_2O_5 dos fertilizantes fosfatados e formulações, exceto no caso dos fosfatos naturais comercializados isoladamente que seriam avaliados pelo P_2O_5 total e pelo P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2%, na relação 1/100;

(2) exigir as garantias em P_2O_5 total, solúvel em citrato de amônio e solúvel em ácido cítrico nos casos indicados;

(3) fixar os preços dos fosfatados em função desses parâmetros.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. & E. MALAVOLTA, 1979. A avaliação do fósforo contido nos fertilizantes. 2.^a Reunião de Avaliação Projetos Fertilizantes da FINEP, S.Paulo, datil.
- ALCARDE, J.C. & C.O. PONCHIO, 1979. Caracterização das solubilidades das rochas fosfatadas brasileiras e termofosfatos em diferentes extratores químicos. Entregue para publicação na **Rev. bras. Ci. Solo**.
- ALCARDE, J.C. & A.O. JACINTHO, 1979. Comportamento de três critérios de laboratório para avaliar o fósforo insolúvel em água contido nos fertilizantes. Entregue para publicação na **Rev. bras. Ci. Solo**.
- ANÔNIMO, 1975. Council Directive of 18 December 1975 on the approximation of the Laws of the Member States relating to fertilizers. Off. J. European Communities - NOL 24: 21-43.
- A.O.A.C., 1970. **Official methods of analysis**, 11.^a ed., Publ. pela AOAC, Washington.
- ARMINGER, W.H. & M. FRIED, 1957. The plant availability of various sources of phosphate rock. **Publ. Soil Sci. Soc. Amer.** 21: 183-188.
- CARO, J.H. & W.L. HILL, 1956. Characteristics and fertilizer value of phosphate rock from different fields. **J. Agric. Food. Chem.** 4, 685-687.
- CATANI, R.A., A.C. NASCIMENTO & N.A. COSTA, 1953. Fertilizantes fosfatados, classificação e interpretação dos resultados analíticos. **Anais da 4.^a Reunião Brasileira de Ciência do Solo**, 49-64.
- CHIEN, S.H. & L.L. HAMMOND, 1978. A comparison of various laboratory methods for producing agronomic potential of phosphate rock for direct application. **Soil Sci. Soc. Amer. J.** 42: 935-939.
- MALAVOLTA, E. & J.P. ROMERO (Coord.), 1975. **Manual de adubação**, 2.^a ed., Ed. Associação Nacional para Difusão de Adubos, 346p., São Paulo.
- MALAVOLTA, E., 1979. O fósforo na agricultura brasileira. Aula dada no CEFER-IPT, S.Paulo, Mimeo.

- MALAVOLTA, E., 1980. **Manual de Química Agrícola - Adubos e Adubação**, em preparo.
- N.T.L. P.L.T. FOOD IST., Sem data. Summary of State Fertilizer Central Laws, Regulations and Rulings. Washington.
- SMITH, R.C., 1960. Plant practices in the manufacture of non granulated mixed fertilizers. Em: **The Chemistry and Technology of Fertilizers**, Reinhold Publ. Corp., Nova Iorque.
- WERNER, W., 1978. High water solubility may not always be an advantage. **Phosphorus & Potassium** 98: 31-36.
- VOLKWEISS, S.J. (coord.), 1977. Fontes de nutrientes (NPK) para o aumento da produtividade agrícola. Em: Progr. Pesq. e Desenvolvimento de Fertilizantes da FINEP. Publ. pelo IPT-CEFER, São Paulo.

INTERNATIONAL CONGRESS OF PARASITOLOGY

Sob os auspícios de

*The World Federation of
Parasitologists*

**7 - 14 Agosto 1982
Sheraton Centre
Toronto, Canada**

Secretaria do Congresso:

ICOPA V
Department of Zoology
University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1
Canada