

BRAGANTIA

Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo

Vol. 19

Campinas, dezembro de 1960

N.º 62

ESTUDO QUÍMICO E GRANULOMÉTRICO DAS MISTURAS DE FOSFORITA DE OLINDA E APATITA DO ARAXÁ COM SUPERFOSFATO SIMPLES (*)

FRANCISCO DA COSTA VERDADE, ANTÔNIO CARLOS PIMENTEL WUTKE e ÁLVARO ZINGRA DO AMARAL (**). *engenheiros-agrônomo, Seção de Fertilidade do Solo, Instituto Agrônomo*

RESUMO

Misturas de superfosfato simples, com apatita do Araxá e com fosforita de Olinda, foram estudadas em função do tempo de contato dos componentes e dos teores de P_2O_5 solúvel em água, ácido cítrico a 2% (Wagner) e citrato de amônio. O efeito da moagem, na porcentagem de P_2O_5 solúvel na água e os índices de pH resultantes das misturas, foram também analisados, bem como a granulometria do material e as variações do seu teor de umidade.

Verificou-se que a fosforita de Olinda causa uma insolubilização do P_2O_5 solúvel em água do superfosfato, quando este adubo participa das misturas nas menores proporções, e que este fenômeno se estabiliza aos 135 dias de contato dos componentes. Aumentando a porcentagem de superfosfato nas misturas, em linhas gerais o fenômeno se desenvolveu de maneira idêntica, não obstante tenha sido verificado aumento de solubilidade nas dosagens iniciais. Em todas as misturas com apatita do Araxá, o teor de P_2O_5 solúvel em água mostrou-se inicialmente igual ou superior ao teor teórico que deveriam apresentar as misturas, se não ocorresse interação entre seus componentes. Aumentando, porém, o tempo de contato, verificou-se retrogradação crescente desta fração solúvel, sem evidência de estabilização do processo dentro do período de controle da experiência.

De um modo geral, o teor de fósforo extraído pelo ácido cítrico, menos a fração solúvel em água das misturas, com ambos os fosfatos naturais cresce com o tempo de contato, inversamente ao que acontece com o P_2O_5 solúvel em água.

A solubilidade das misturas com fosforita em citrato de amônio também aumentou em função do tempo de contato dos componentes, parecendo atingir o ponto de equilíbrio aos 135 dias. Com as misturas de apatita os resultados se mostraram erráticos.

(*) Trabalho apresentado com dados parciais, ao VII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Piracicaba, São Paulo, de 20 a 30 de julho de 1959. Recebido para publicação em 22 de junho de 1960.

(**) A época da realização deste trabalho, engenheiro-agrônomo do Departamento de Águas e Energia Elétrica, Serviço do Vale do Paraíba.

A moagem, em função do tempo, não teve conseqüências maiores no teor solúvel em água do que a simples mistura dos adubos.

O pH das misturas foi sempre ácido. Nas composições com a apatita o superfosfato, entrando com 66,67% a 20% do P_2O_5 total, fez variar o pH de 2,70 para 3,70. No caso da fosforita, entrando o superfosfato nestas mesmas porcentagens, o pH variou de 2,80 a 5,10.

A umidade diminui nas misturas, quando comparada com os valores calculados a partir dos teores determinados nos componentes. Verificou-se a diminuição progressiva de umidade à medida que o superfosfato entrava em maiores porcentagens.

A granulometria pouco foi afetada, quando comparada com a calculada a partir dos componentes. Com a fosforita os teores retidos pelas peneiras diminuíram, enquanto aumentava a fração que passava pela peneira 270. Com o tempo essas frações tôdas têm a tendência de voltar aos valores calculados.

1 — INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria dos fosfatos naturais no Brasil, há, atualmente, farta distribuição desses materiais, concentrados e moídos, para serem empregados como fertilizantes. Relacionadas às suas características de solubilidade, são comuns as recomendações para o seu emprêgo exclusivo em culturas perenes e das suas misturas com superfosfato simples ou triplo, para culturas anuais.

Dentre êsses fosfatos encontram-se dois de diferentes origens, que são a fosforita de Olinda e a apatita de Araxá. Esta, segundo Ilchenko e Guimarães (3), está relacionada com rochas vulcânicas alcalinas e, como indica o nome, é do tipo apatita. A fosforita de Olinda é de origem sedimentar e, segundo Leonardos (6), "a rocha fosfatada acha-se incluída em sedimentos marinhos do Cretáceo Superior e é essencialmente constituída de cropólitos de peixes".

O emprêgo da apatita como fertilizante tem sido desaconselhado, em virtude de ser praticamente nulo o seu aproveitamento pelas plantas, como cita, por exemplo, Mendes (7), após oito anos de uma experiência conduzida com cafeeiro, usando a apatita de Ipanema. Por outro lado, há possibilidade de ocorrência de maior solubilidade, de acôrdo com o tipo de apatita (3) o que, naturalmente, explica os resultados obtidos preliminarmente com a apatita do Araxá (4). Quanto à fosforita de Olinda, os resultados experimentais (1) indicam o seu aproveitamento lento.

Os estudos de campo com tais adubos estão ainda na fase inicial. Nosso objetivo foi observar os fenômenos químicos e granulométricos que

(1) Dados ainda não divulgados pelos autores.

ocorrem nas misturas dêsses adubos com o superfosfato simples, visto que experiências de campo com essas misturas estão sendo conduzidas por técnicos dêste Instituto Agronômico. Os resultados obtidos durante um ano com as misturas constituem êste trabalho.

2 — MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos fosfatos naturais foram colhidas de partidas enviadas ao Instituto Agronômico pelas companhias produtoras; o superfosfato simples foi adquirido no comércio, pelo mesmo Instituto. Cada amostra foi retirada de um único saco de embalagem e guardada em vidros, dos quais eram retiradas as quantidades necessárias para análise ou para composição das misturas.

As propriedades químicas e granulométricas dos três fertilizantes encontram-se no quadro 1 (2).

QUADRO 1. — Características químicas e granulométricas e umidade dos adubos, referidas ao material natural

CARACTERÍSTICAS	Superfosfato simples	Fosforita de Olinda	Apatita do Araxá
Umidade em % do material natural	6,77	0,84	0,48
P ₂ O ₅ total, %	23,10	25,40	31,90
P ₂ O ₅ solúvel em água, %	18,70		
P ₂ O ₅ solúvel em ácido cítrico a 2% (Wagner), %	18,60	5,40	5,10
P ₂ O ₅ solúvel em ácido cítrico a 2% (Wagner) após a extração com água, %	1,90		
P ₂ O ₅ solúvel em citrato de amônio, %	1,00	2,20	1,90
CO ₂ , %		3,80	2,36
e. mg de acidez em 100g	395,00		
pH			
relação 1:2 (adubo:água)	2,45	7,9	9,80
relação 1:5 idem, idem	2,60	7,9	9,75
relação 1:10 idem, idem	2,70	8,3	9,75
Análise granulométrica(*).			
retido peneira 50, %	44,40	9,10	0,10
retido peneira 70, %	10,30	12,10	0,10
retido peneira 100, %	9,80	14,60	0,20
retido peneira 140, %	18,60	15,20	3,60
retido peneira 200, %	6,90	8,70	9,20
retido peneira 270, %	6,40	14,50	19,90
passa peneira 370, %	3,60	25,60	66,90

(*) Peneiras U. S. Standard.

(2) A fosforita de Olinda apresenta-se com granulometria e teor de P₂O₅ total diferentes dos indicados pela companhia produtora. Admitimos que a amostra por nós utilizada seja antiga, o que explicaria as divergências encontradas.

A experiência foi planejada para estudar os fenômenos de interação entre os fosfatos naturais e o superfosfato, em função das proporções e do tempo de contato entre os componentes das misturas. As proporções entre os fosfatos naturais e o superfosfato encontram-se no quadro 2.

QUADRO 2. — Composição das misturas de adubos fosfatados empregados na experiência

Misturas	Tipo de adubo	Peso de P_2O_5 para as amostras de		Quantidade de P_2O_5 levada por adubo	Quantidade de adubo na mistura
		granulometria	análise química		
		g	g	%	%
1 F -----	Fosforita	19,2	7,2	80,00	78,44
	Super	4,8	1,8	20,00	21,56
2 F -----	Fosforita	16,0	6,0	66,67	64,53
	Super	8,0	3,0	33,33	35,47
3 F -----	Fosforita	12,0	4,5	50,00	47,63
	Super	12,0	4,5	50,00	52,37
4 F -----	Fosforita	8,0	3,0	33,33	31,26
	Super	16,0	6,0	66,67	68,74
1 A -----	Apatita	19,2	7,2	80,00	74,34
	Super	4,8	1,8	20,00	25,66
2 A -----	Apatita	16,0	6,0	66,67	59,16
	Super	8,0	3,0	33,33	40,84
3 A -----	Apatita	12,0	4,5	50,00	42,00
	Super	12,0	4,5	50,00	58,00
4 A -----	Apatita	8,0	3,0	33,33	26,58
	Super	16,0	6,0	66,67	73,42

Estabeleceram-se duas séries de amostras: uma, para análise química, e outra, para a granulométrica. As quantidades de adubos, pesadas segundo os teores de P_2O_5 total, transcritos no quadro 2, foram misturadas intimamente e transferidas para recipientes de vidro, onde aguardariam a data de dosagem. Fizeram-se tantas repetições de cada mistura quantas eram as épocas de análise.

A série de amostras para análise aos 15 dias foi moída em almofariz e dosada, conservando-se o restante do material para o estudo do efeito da moagem da mistura.

As misturas não sofreram compactação além da existente nos vidros, que é pequena; portanto, os efeitos de ensacamento e compressão nas pilhas, existentes no comércio, não são analisados neste trabalho.

Nas épocas indicadas as misturas eram moídas em almofariz, retirando-se quantidades convenientes para análise. Como contrôlo, determinou-se o P_2O_5 total de tôdas as amostras, para aferir com o teor calculado para cada mistura. Na análise granulométrica 50 g da mistura eram submetidos às peneiras U. S. Standard 50, 70, 100, 140, 200 e 270.

Os métodos de dosagem dos diversos tipos de fósforo foram os apresentados a seguir:

P₂O₅ total — O processo de desagregação do material foi o indicado pelo A.O.A.C. de número 2.10-a (1) e o método de análise o citado por Catani e Nascimento (2).

P₂O₅ solúvel em água — Empregou-se a extração pelo processo generalizado (1,2) e a determinação como anteriormente citada (2).

P₂O₅ solúvel em citrato de amônio — A extração foi conduzida como é indicada pelo A.O.A.C. e a única variação existente foi a da correção potenciométrica da solução de citrato. A determinação de P₂O₅ seguiu o processo já indicado (2).

P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2% (Wagner) — Foram feitas extração e determinação como indicam Catani e Nascimento (2).

CO₂ — A determinação, feita apenas para os fertilizantes simples, seguiu as indicações para o método direto, de Kolthoff e Sandell (5).

Acidez — Extração com água de 1 g de superfosfato, segundo o processo de determinação do P₂O₅ solúvel em água e titulação de uma alíquota com NaOH 0,1 N, contra fenolftaleína.

pH — Determinações potenciométricas nas suspensões estabelecidas nas relações (pêso do material: volume de água destilada) 1:2, 1:5, e 1:10, mantidas em repouso durante 3 horas.

Umidade — Secagem em estufa a 105-110°C, durante 3 horas, de 2-4 g de material, colocados em cadinhos tarados. A porcentagem de umidade é referida a 100 g de material nas condições naturais.

Análise granulométrica — Cerca de 50 g da mistura, pesados inicialmente, eram colocados na primeira peneira da série constituída pelos números 50, 70, 100, 140, 200 e 270 U. S. Standard e trabalhados no agitador construído pela The W. S. Tyler Co, durante 1/2 hora. Aos 10 minutos o aparelho era desligado, fazendo-se um revolvimento brando com pincel em cada peneira. No final, o material de cada peneira e do coletor era pesado e o êrro final, sendo menor do que 3%, distribuído proporcionalmente em cada fração.

3 — ESTUDO QUÍMICO DAS MISTURAS

Os dados relativos a êste tópico são apresentados nos quadros 3 a 7 e representam as variações observadas nos teores de P_2O_5 solúvel em água, ácido cítrico a 2%, citrato de amônio, bem como o efeito da moagem no teor solúvel em água, pH e umidade das misturas.

3.1 — TEOR DE P_2O_5 SOLÚVEL EM ÁGUA

A influência da fosforita de Olinda e da apatita do Araxá no teor solúvel em água do superfosfato, para as diversas porcentagens dêstes adubos nas misturas e em diversos períodos de contato, encontra-se representada no quadro 3. Os valores teóricos ali apresentados correspondem aos calculados a partir da porcentagem do superfosfato nas misturas.

QUADRO 3. — Interação da fosforita de Olinda e apatita do Araxá com superfosfato, nas formas de P_2O_5 solúvel em água e solúvel em citrato de amônio

Fosfato natural	P_2O_5 solúvel em	Mistura	Teor teórico (*)	Teores de P_2O_5 após dias de mistura							
				15	45	75	135	195	255	315	375
Fosforita	Água	1F	3,6	2,9	1,8	1,8	1,6	1,8	1,3	1,8	1,6
		2F	5,9	5,0	4,6	4,1	3,4	3,9	3,6	3,1	3,7
		3F	8,8	8,9	7,9	8,3	7,9	7,5	7,6	7,2	6,9
		4F	11,5	13,1	12,3	12,2	11,2	11,5	11,5	11,4	11,9
	Citrato de amônio	2F	2,0	2,6	2,8	3,1	3,5	4,6	5,4	3,7	4,8
		2F	1,8	3,1	3,3	3,7	4,3	4,9	5,4	5,2	4,2
		3F	1,5	3,4	3,8	3,5	4,7	4,5	5,5	4,9	4,6
		4F	1,4	2,3	3,3	3,4	3,5	4,9	4,7	5,0	4,2
Apatita	Água	1A	4,3	4,4	4,2	4,0	3,9	3,2	3,3	3,1	3,4
		2A	6,8	7,0	7,4	6,9	5,8	6,8	7,1	4,0	5,4
		3A	9,7	11,0	10,7	10,0	9,5	9,3	7,7	7,0	6,7
		4A	12,3	13,7	13,8	13,7	13,1	12,2	11,9	11,4	10,7
	Citrato de amônio	1A	1,7	2,4	1,4	4,1	3,7	4,4	4,7	3,2	3,4
		2A	1,5	2,2	2,1	2,9	4,6	2,8	5,1	4,3	4,9
		3A	1,4	4,8	1,9	3,3	5,0	4,5	6,1	5,6	6,0
		4A	1,2	4,4	4,8	3,3	4,3	4,8	5,1	5,6	6,8

(*) Valor teórico calculado a partir das frações dos teores solúveis de cada componente da mistura.

Verificamos que a fosforita produz uma insolubilização do P_2O_5/H_2O (solúvel em água) quando o superfosfato entra em porcentagem pequena. Quando este adubo participa das misturas em maiores proporções, inicialmente acontece o contrário, isto é, aumenta o teor de P_2O_5/H_2O . A insolubilização inicialmente apontada, e que neste trabalho não inferimos como uma forma inaproveitável às plantas, merece ser analisada detalhadamente. Na mistura 1F (quadro 3) o teor solúvel passou de 3,6 para 2,9 aos 15 dias, para 1,8 aos 45 dias, mantendo-se praticamente constante até os 375 dias e ao redor de 1,6. Já a fração solúvel em água da mistura 4F com o tempo sofreu as seguintes transformações: 11,48, 13,11, 12,30 etc. para, a partir de 195 dias, manter-se constante, ao redor de 11,5%. A representação da fração insolubilizada em porcentagem sobre o teor solúvel da mistura 1F seria alta; acreditamos, porém, que tal inferência falsearia a interpretação do fenômeno, dando-lhe importância muito maior da que realmente apresenta. Isto porque o que houve foi apenas uma diminuição ao redor de 2% do teor de fósforo solúvel em água, existente na mistura. Nos demais casos o fenômeno se desenvolve proporcionalmente na mesma escala.

Em síntese, contribuindo o superfosfato com até 50% do teor total de P_2O_5 da mistura, há uma diminuição da fração solúvel em água, em função direta do tempo de contato entre os fertilizantes e até o período de 135 dias. A partir desta data e para as misturas 1 a 3F o material praticamente não varia no seu conteúdo solúvel em água, parecendo estar estabilizado tal fenômeno. Quando o superfosfato concorre com mais de 50% de P_2O_5 total, os ácidos que encerra atacam a fosforita, aumentando inicialmente o P_2O_5/H_2O , o qual porém retorna ao valor teórico com o passar do tempo. Provavelmente tais fenômenos estejam, em parte, associados com a presença de carbonatos na fosforita. Quando o superfosfato é empregado nas menores proporções, os seus ácidos livres seriam neutralizados por aqueles compostos, havendo, ainda, a insolubilização do P_2O_5/H_2O . À medida que o superfosfato participa das misturas em maiores porcentagens, inicialmente a sua acidez não só destruiria os carbonatos, como também seria suficiente para agir sobre o fosfato tricálcico. Ainda para a mistura 4F verificamos que aos 195 dias de contato parece situar-se a época de estabilização do conteúdo solúvel em água.

Das misturas com apatita do Araxá, apenas a 1F, em que o superfosfato entra em menor proporção, apresenta comportamento igual ao

da mistura correspondente com fosforita, não obstante os fenômenos observados neste caso apresentarem menor intensidade. Já na mistura 2A observa-se inicialmente um aumento do P_2O_5/H_2O — embora pequeno — até os 75 dias, quando o teor dosado é praticamente igual ao teórico. Nas datas subseqüentes, com exceção de dois dados discrepantes, a insolubilização se processa, parecendo que no final tende a haver nova reversão do fenômeno. As misturas 3A e 4A aos 15 dias de contato apresentam considerável solubilização. Com o passar do tempo, porém, a fração solúvel retorna gradativamente ao valor teórico, igualando-o aos 135 e 195 dias. Destas datas em diante os teores solúveis continuam a atingir valores cada vez menores, parecendo que mesmo aos 375 dias não ocorreu, ainda, a estabilização desta fração.

As divergências entre os dois compostos — fosforita e apatita — estão ligadas, provavelmente, às diferenças dos seus teores de carbonatos e de resistência ao ataque da acidez do superfosfato. Nas misturas com apatita, que apresenta menor porcentagem de carbonatos, mesmo quando o superfosfato participa com menores proporções, observa-se no início solubilização ou, pelo menos, igualdade entre os teores dosado e teórico. Isto permite inferir-se que, neste caso, o teor de carbonatos não é suficiente para neutralizar toda a acidez do superfosfato.

O fato de o superfosfato inicialmente atuar sobre os dois fosfatos naturais, de modo a levar parte do seu P_2O_5 à solubilidade em água, não era esperado. Pela ausência de indicações na literatura consultada, não conhecemos a generalização deste fenômeno. Como o superfosfato empregado tinha um teor solúvel em água abaixo do normal e o teor total algo elevado, poderíamos admitir que a falta de “cura” completa deste fertilizante fôsse responsável pelo aumento do P_2O_5/H_2O encontrado posteriormente.

3.2 — TEOR SOLÚVEL EM CITRATO DE AMÔNIO

Os resultados desta extração não foram bons, apresentando os dados algumas variações grandes, como pode ser verificado no quadro 3. Atribuímos esta discrepância de dados à dificuldade de filtração do material, após o tratamento em banho-maria. Com as misturas de apatita dificilmente conseguíamos a filtração de um material transparente, mesmo empregando na lavagem a solução de NH_4NO_3 a 5%, como o método recomenda.

Da mesma forma que para o teor solúvel em água, os valores teóricos de P_2O_5 solúvel em citrato (quadro 3) foram calculados com base nos teores correspondentes dos componentes das misturas.

Embora os dados obtidos com êste extrator não ofereçam base segura de interpretação do fenômeno, devido às causas já apontadas, pode-se verificar que nas misturas com fosforita o teor solúvel cresce com o passar do tempo, atingindo, no final, valores que igualam ou muito se aproximam daqueles obtidos aos 135 dias.

Os resultados analíticos das misturas com apatita do Araxá apresentam-se muito erráticos. Não obstante, pode-se inferir que o teor solúvel aumenta com o tempo de contato, parecendo, ainda, não haver evidência de estabilização desta fração, mesmo aos 375 dias, nas misturas que apresentam mais de 20% de superfosfato.

Evidentemente, os fenômenos que ocorrem com o citrato de amônio devem estar relacionados com aquêles que foram estudados com respeito à solubilidade em água. Nos casos em que foi observada insolubilização de parte do P_2O_5/H_2O , deveria, conseqüentemente, aumentar a fração solúvel em citrato. Era de se esperar que tal relação fôsse perfeitamente comprovada, se a extração com o citrato de amônio se processasse a contento.

3.3 — TEOR SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2% (WAGNER)

Os resultados relativos a êste tópico acham-se transcritos no quadro 4. Nêsse quadro os dados sob o título "teor inicial" correspondem ao teor de P_2O_5 /citrato (solúvel em ácido cítrico a 2%, Wagner) de cada mistura, calculado a partir das porcentagens dos componentes e segundo as quantidades com que entram nas misturas ⁽³⁾. O teor calculado corresponde ao dosado menos a fração solúvel em água, dosada na amostra.

Pelos dados do quadro 1 verificamos que o teor solúvel em ácido cítrico do superfosfato ao natural corresponde à soma dos teores $P_2O_5/H_2O + P_2O_5$ /citrato do material após extração com água. Nêste trabalho vamos admitir que tal fato seja constante.

Nas misturas com fosforita verificamos que o teor solúvel aumenta inicialmente e que, a partir dos 135 dias se estabiliza. Acreditamos que

⁽³⁾ O teor solúvel em ácido cítrico do superfosfato foi calculado a partir do obtido no material natural, do qual se extraiu a fração solúvel em água.

QUADRO 4. — Teores solúveis em ácido cítrico a 2% (Wagner), das misturas de fosforita de Olinda e apatita de Araxá com superfosfato

Fosfato natural	Mistura	Teor inicial (*)	Tipo de determinação (**)	Teores de P ₂ O ₅ após dias de mistura								
				15	45	75	135	195	255	315	375	
Fosforita	1F -----	4,3	Dosado...	9,2	9,3	9,4	9,7	9,2	8,8	9,2	9,6	
			Calculado	6,4	7,5	7,6	8,0	7,4	7,5	7,4	8,0	
	2F -----	4,2	Dosado...	11,3	11,8	12,0	12,0	11,5	11,2	11,4	11,5	
			Calculado	6,4	7,1	7,9	8,6	7,5	7,6	8,3	7,8	
	3F -----	3,6	Dosado...	14,0	14,4	15,2	14,9	13,7	13,9	14,4	14,7	
			Calculado	5,1	6,5	5,9	7,0	6,3	6,3	7,2	7,8	
	4F -----	3,0	Dosado...	16,1	16,6	17,0	17,6	16,7	16,5	16,9	17,2	
			Calculado	3,0	4,3	4,8	5,4	5,5	4,9	5,6	5,3	
	Apatita	1A -----	4,3	Dosado...	9,5	10,3	9,3	9,1	8,8	8,6	9,0	9,0
				Calculado	5,2	6,2	5,3	5,3	5,5	5,3	5,9	5,9
		2A -----	3,8	Dosado...	11,8	11,4	11,8	11,1	11,1	11,4	10,2	10,2
				Calculado	4,9	4,0	4,9	5,2	4,3	4,3	6,1	6,1
3A -----		3,2	Dosado...	14,9	14,1	14,1	13,5	12,3	12,1	12,1	12,1	
			Calculado	3,9	3,4	4,1	4,0	3,1	4,4	5,1	5,1	
4A -----		2,8	Dosado...	16,9	16,4	16,1	16,0	16,5	14,5	14,6	14,6	
			Calculado	3,3	2,6	2,4	3,0	4,4	2,7	3,2	3,2	

(*) Valor calculado a partir dos teores existentes nos adubos fosfatados simples. No caso do superfosfato foi tomada a quantidade sem o solúvel em água.

(**) A expressão "dosado" significa o teor que inclui o solúvel na água, enquanto o "calculado" é obtido subtraindo-se do "dosado" a fração solúvel em água.

Este aumento seja devido à insolubilização do P₂O₅/H₂O já analisada anteriormente, visto que as épocas de estabilização se correspondem. Observa-se que o teor calculado das misturas pouco depende da porcentagem de superfosfato e que o aumento deste teor sobre o "inicial" está ao redor de 3,5% de P₂O₅ no fim da experiência. Para nós há relação estreita entre os teores solúveis em ácido cítrico para com a fração solubilizada em água. Evidencia esta relação a ocorrência de fenômenos opostos; o que é insolubilizado para a água deve passar a formas bi ou tricálcicas, passíveis de extração pelo ácido cítrico.

Das misturas com apatita existem três dados que não acompanham bem os sentidos gerais. Apesar destas divergências, temos a considerar que o fenômeno da solubilização pelo ácido cítrico é diferente daquele que ocorre com a fosforita. Nas misturas com apatita há um aumento inicial, pequeno, que parece perdurar até a data mais distante de dosagem. Nestas misturas, à medida que aumenta a porcentagem do superfosfato, diminui a diferença do teor calculado para o "inicial".

Enquanto que para nós as relações dos teores solúveis em ácido cítrico nas misturas de fosforita parecem claras, no caso da apatita tal não acontece. O fato de pouco aumentar o P_2O_5 /cítrico em relação ao tempo de contato sugere a existência na apatita, de uma fração relativamente solúvel e de outra bastante resistente.

3.4 — EFEITO DA MOAGEM DA MISTURA NO TEOR DE P_2O_5

SOLÚVEL EM ÁGUA

No quadro 5 podemos observar o efeito da moagem no teor de P_2O_5/H_2O . Para êste estudo utilizamo-nos do material moído aos 15 dias e dosado aos 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 dias.

QUADRO 5. — Efeito da moagem das misturas no teor de P_2O_5 solúvel na água

Fosfato natural	Mistura	Teor solúvel na água nos dias							
		0	30	60	120	180	240	300	360
		%	%	%	%	%	%	%	%
Fosforita	1F -----	2,9	1,5	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,5
	2F -----	5,0	4,0	4,1	4,1	4,4	3,6	3,6	3,9
	3F -----	8,9	8,0	8,6	8,6	8,4	7,6	7,8	8,0
	4F -----	13,1	12,1	12,1	12,6	11,8	12,1	12,2	12,3
Apatita	1A -----	4,4	3,5	4,0	3,8	3,8	3,7	3,5	3,6
	2A -----	7,0	7,0	7,2	7,3	6,9	7,0	6,9	6,5
	3A -----	11,0	10,5	11,1	10,3	10,4	10,2	10,3	10,0
	4A -----	13,7	12,8	13,9	13,7	13,5	13,5	13,3	13,2

Praticamente os efeitos da moagem foram nulos, quando comparados com os sem moagem. As variações existentes devem ser atribuídas aos erros analíticos e de amostragem.

3.5 — pH DAS MISTURAS

O quadro 6 apresenta os dados de pH, obtidos nas relações 1:2 e 1:5 das misturas de superfosfato com fosforita e com apatita, nas diversas épocas. Além destas relações estudou-se, também, a 1:10, cujos dados não foram transcritos porque pouco ou nada diferiram dos demais.

Nas misturas com fosforita nota-se grande influência do superfosfato no pH e conseqüente acidez resultante. Mesmo quando o fosfato ácido concorre com apenas 20% do P_2O_5 total, o pH varia de 3,95 a

QUADRO 6. — pH das misturas de fosforita de Olinda e apatita do Araxá com superfosfato simples.

Fosfato natural	Mistura	Relação adubo-água	pH em diferentes dias de contato das misturas								
			15	45	75	135	195	255	315	375	
Fosforita de Olinda	1F -----	1:2	4,75	3,95	4,55	4,40	4,55	4,40	4,15	4,60	
		1:5	4,75	4,25	4,55	4,75	5,10	4,55	4,55	4,75	
	2F -----	1:2	3,80	2,65	3,85	3,70	4,05	3,80	3,55	3,80	
		1:5	4,35	3,85	3,95	3,90	4,20	3,85	3,90	4,00	
	3F -----	1:2	3,45	3,20	3,15	3,35	3,35	3,10	3,05	3,00	
		1:5	3,75	3,55	3,35	3,65	3,55	3,25	3,35	3,55	
	4F -----	1:2	2,95	2,95	3,00	3,15	3,05	3,05	2,80	3,00	
		1:5	3,30	3,20	3,10	3,20	3,20	3,20	3,15	3,35	
	Apatita do Araxá	1A -----	1:2	3,30	3,25	3,15	3,25	3,15	3,30	3,25	3,15
			1:5	3,55	3,70	3,65	3,45	3,55	3,35	3,50	3,50
		2A -----	1:2	3,00	3,05	3,05	3,00	2,95	3,15	2,90	2,95
			1:5	3,30	3,15	3,15	3,20	3,25	3,20	3,20	3,30
3A -----		1:2	2,80	2,80	3,00	3,05	2,90	3,00	2,80	2,90	
		1:5	2,90	2,95	3,00	3,10	3,15	3,10	3,05	3,25	
4A -----		1:2	2,70	2,75	2,95	3,00	2,75	2,90	2,75	2,80	
		1:5	2,90	2,95	2,95	3,05	3,10	3,10	3,00	3,25	

4,75 na relação 1:2, e de 4,25 a 5,10 na relação 1:5. Os erros usuais de leitura, que nestes casos poderão, também, ter sido cometidos, não permitem inferir se o tempo de contato entre os adubos nas misturas teve influência no pH, uma vez que as variações obtidas são muito pequenas. À medida que aumenta a participação da fosforita o pH se eleva, mas nas misturas que poderão ser utilizadas na agricultura será sempre ácido.

As misturas com apatita apresentam os mesmos fenômenos já comentados, porém com intensidade diferente. A acidificação da suspensão é muito mais intensa, provavelmente porque a apatita é mais resistente ao ataque do que o outro fosfato natural e, também, porque apresenta menor teor de carbonatos. Nas misturas que estamos considerando, o superfosfato, variando nos teores de 66,67% a 20% do P_2O_5 total, fez variar o pH na relação 1,2 de 2,70 para 3,30.

O estudo das relações 1:2, 1:5 e 1:10 parece apenas indicar que à medida que aumentava a relação o pH crescia. O máximo de variação que obtivemos entre 1:2 e 1:10 foi de 0,65 unidades de pH nas misturas de fosforita, e de 0,45 em se tratando da apatita.

3.6 — EFEITO DA MISTURA NO TEOR DE UMIDADE

O quadro 7 apresenta os resultados relativos a êste estudo. O valor teórico refere-se ao teor da mistura, calculado a partir da umidade dos componentes.

QUADRO 7. — Variações dos teores de unidade das misturas

Fosfato natural	Mistura	Teor teórico	Teores de umidade das misturas após dias de contato							
			15	45	75	135	195	255	315	375
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
Fosforita de Olinda	1F -----	2,12	1,45	1,61	1,44	1,47	1,51	1,34	1,25	1,23
	2F -----	2,94	2,02	2,07	2,20	2,63	1,86	1,91	1,75	1,40
	3F -----	2,94	2,70	2,85	2,89	3,14	2,66	2,80	2,55	1,75
	4F -----	4,91	3,07	3,46	3,53	3,46	2,92	2,93	2,50	1,71
Apatita do Araxá	1A -----	2,10	0,93	1,31	1,20	1,42	1,36	0,96	1,12	1,23
	2A -----	3,04	1,25	1,61	1,44	2,00	1,27	0,98	1,79	1,42
	3A -----	4,13	1,20	2,48	1,46	2,62	1,79	1,73	1,46	1,56
	4A -----	5,10	2,14	1,93	2,47	2,68	2,18	2,65	2,26	1,54

Depreende-se, dos dados apresentados, que as misturas possuem teor de umidade menor do que o teórico e que essa umidade ainda diminui em função do tempo de contato. Verifica-se, também, que as diferenças para com os teores teóricos estão diretamente relacionadas com as quantidades de superfosfato nas misturas. Para nós provavelmente tal fato se deva à formação de gesso, que retiraria a umidade das misturas, incorporando-a às suas moléculas na forma de água de cristalização.

4 — ESTUDO DA GRANULOMETRIA

Os resultados das análises granulométricas encontram-se no quadro 8, onde a composição ao zero dia corresponde aos valores calculados através da granulometria dos componentes, e segundo as porcentagens com que entram nas misturas.

De uma forma geral, na granulometria dos componentes pouco efeito produziu o ato da mistura, principalmente quando se considera a apatita; os fosfatos podem ser misturados sem conseqüências prejudiciais.

Nas misturas com fosforita evidenciaram-se pequenas alterações — que não são explicadas pelos erros de análise — e sempre no sentido de melhorar a granulometria, isto é, torná-la mais fina. De uma maneira constante, as frações retidas pelas peneiras são menores do que as teóricas, aumentando, conseqüentemente, a fração menor do que 270. À medida que o tempo de contato se torna maior, as frações retidas pelas peneiras vão se aproximando dos valores teóricos, o mesmo acontecendo com aquela que passa pela última peneira.

Quadro 8. — Composição granulométrica das misturas de fosforita de Olinda e apatita do Araxá com superfosfato simples, em diversas épocas

Misturas	Peneiras(*)	Composição das misturas com fosforita após dias										Composição das misturas com apatita após dias									
		Teó-rico		15	45	75	135	195	255	315	375	Teó-rico		15	45	75	135	195	255	315	375
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	50	16,8	14,1	14,3	15,9	15,7	16,1	15,2	15,5	16,0	11,5	9,0	10,9	10,3	9,8	10,5	10,0	11,3	10,0	11,3	10,0
	70	11,7	10,4	11,3	11,7	12,3	11,5	11,6	11,7	14,1	2,7	2,5	3,4	4,7	3,5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	5,0
	100	13,7	11,0	12,5	14,0	14,0	13,9	14,8	14,8	10,7	2,6	4,2	4,2	3,2	4,4	3,9	4,1	3,3	3,8	3,8	3,8
	140	15,9	16,4	16,4	15,8	17,1	13,8	22,4	18,5	18,6	7,4	8,4	21,1	10,6	10,6	8,3	8,4	6,0	8,0	8,0	8,0
	200	8,3	6,2	7,9	7,5	7,3	7,7	3,3	7,0	7,0	8,6	8,5	2,7	9,5	2,9	9,4	10,1	8,3	8,3	8,3	8,8
	270	12,8	8,1	12,5	12,6	11,8	8,2	10,8	10,8	10,8	16,4	18,8	15,5	18,4	8,8	19,7	19,3	12,5	16,9	16,9	16,9
	+270	20,8	33,8	25,1	22,5	21,6	25,1	25,5	21,7	22,8	50,8	43,6	42,3	43,3	47,0	45,0	55,5	46,4	46,4	46,4	
2	50	21,7	18,1	18,5	19,5	21,1	18,8	18,7	19,5	19,1	18,2	15,6	20,5	16,4	20,0	16,5	17,0	17,6	17,5	17,5	
	70	11,4	10,6	10,8	11,1	11,0	11,4	10,8	10,7	12,8	4,3	4,3	4,9	4,5	4,6	4,5	4,3	4,5	4,5	4,5	
	100	13,0	12,3	11,3	12,8	11,4	12,0	11,8	13,1	10,6	4,1	3,0	2,3	4,5	4,7	4,5	5,5	4,7	3,9	5,6	
	140	16,4	12,6	15,5	13,9	15,8	12,5	13,6	12,6	13,5	9,7	8,1	9,5	7,1	7,9	6,8	7,3	7,3	8,5	8,5	
	200	8,0	6,0	7,5	7,6	8,5	8,2	7,4	7,3	8,3	8,2	7,3	8,6	8,5	8,6	8,3	7,5	8,4	8,8	8,8	
	270	11,7	7,7	9,1	10,3	11,3	9,7	6,3	8,4	9,3	14,4	9,9	14,8	12,3	12,3	12,2	10,2	12,5	10,1	10,1	
	+270	17,8	32,7	27,3	24,7	20,9	27,4	31,5	28,2	26,4	41,1	51,8	39,4	46,2	41,8	47,2	48,2	45,1	45,7	45,7	
3	50	27,5	20,5	24,2	24,8	25,9	24,1	24,3	24,7	25,9	25,7	26,6	30,8	31,0	26,4	26,4	26,4	27,1	27,3	27,3	
	70	11,2	9,7	10,2	10,8	9,8	9,9	9,9	10,8	12,0	6,0	6,1	6,6	6,6	6,3	6,2	6,2	6,2	7,3	7,3	
	100	12,1	8,7	9,3	10,2	11,5	11,2	11,7	12,2	10,8	5,8	5,3	6,7	4,4	5,6	6,1	6,1	5,9	4,9	5,9	
	140	17,0	14,7	13,7	13,2	13,1	11,4	12,3	12,6	12,1	12,8	8,7	10,2	9,8	8,3	7,8	7,8	6,8	8,2	8,2	
	200	6,7	6,7	7,4	6,9	7,3	7,7	7,5	6,9	7,5	7,9	6,3	5,9	7,6	7,9	7,4	7,4	6,9	8,2	8,2	
	270	10,3	6,3	6,8	6,8	9,2	5,8	5,7	6,9	6,4	12,1	7,9	12,2	10,3	7,8	5,3	5,3	8,2	7,8	7,8	
	+270	14,1	33,4	28,4	27,3	23,2	29,9	28,6	26,0	25,4	39,1	28,1	30,3	38,0	40,8	38,8	36,4	36,4	36,4		
4	50	33,5	28,6	35,0	33,5	31,5	30,5	32,7	30,2	32,2	32,7	33,6	33,7	35,4	33,3	33,3	36,0	31,5	32,9	32,9	
	70	10,9	9,8	9,8	9,9	9,9	9,5	9,2	9,7	10,7	7,5	7,0	7,0	7,2	6,6	6,6	7,0	6,9	9,0	9,0	
	100	11,3	8,7	9,9	9,3	10,4	9,9	10,6	10,6	9,0	7,2	0,6	7,3	6,4	6,6	6,3	6,4	6,9	5,6	5,6	
	140	17,5	14,7	11,5	11,8	10,6	10,2	10,3	9,7	9,9	14,6	15,3	8,9	8,4	8,7	8,0	10,9	8,2	9,8	9,8	
	200	6,4	6,7	5,8	6,3	6,8	6,1	6,1	6,1	6,5	7,0	7,5	6,0	6,6	6,8	6,8	6,8	6,2	8,0	8,0	
	270	8,9	6,3	6,5	5,2	5,5	5,3	5,1	5,0	5,1	10,0	10,3	10,2	6,9	7,2	5,7	7,9	6,0	7,7	7,7	
	+270	10,5	33,4	21,5	24,0	25,3	28,5	26,0	28,3	26,2	20,5	27,2	26,5	28,9	29,2	33,3	25,8	33,5	33,5		

(*) U. S. Standard.

É interessante notar que tanto a apatita como a fosforita, ao serem misturadas com o superfosfato simples, envolvem-no com uma película, a qual se desfaz, na maioria das vezes, durante a agitação para a análise granulométrica. A moagem das misturas revelava grânulos de superfosfato internamente intatos.

5 — OUTRAS OBSERVAÇÕES

De um modo geral, pequenos são os efeitos na porcentagem de fósforo solubilizado ou insolubilizado, nas misturas estudadas. O caso de maior evidência, e de insolubilização, corresponde à mistura em que o superfosfato concorre com 20% do teor de P_2O_5 total.

Foi observado que os fosfatos naturais envolvem os grânulos de superfosfato. Parece-nos que esta propriedade é interessante do ponto de vista agrícola, pois exerce uma proteção contra a fixação que mais prontamente poderia ocorrer com o fósforo do superfosfato no solo. Por outro lado, êste fenômeno, aliado à diminuição do teor de umidade, comentado em 3.6, deve contribuir para atenuar os efeitos de más propriedades físicas que o superfosfato pode conferir às suas misturas com outros adubos.

Nas experiências de campo, atualmente em andamento e que contam com a nossa colaboração, as misturas parecem produzir bons resultados no desenvolvimento das plantas. Vimos que os fenômenos de insolubilização e solubilização, observados nas misturas, são pouco intensos e que a fração insolubilizada do teor P_2O_5/H_2O não pode ser considerada como inaproveitável pelas plantas; parece-nos que a ação do superfosfato, quando concorrendo em pequena porcentagem, seria particularmente importante nos estágios iniciais da cultura. Êste fertilizante forneceria o fósforo solúvel quando a planta, pouco desenvolvida, tem pequena capacidade de extração, mas que ao atingir maior desenvolvimento radicular seria capaz de aproveitar o fósforo menos solúvel. Evidentemente, muitos outros fenômenos deverão também concorrer para a eficiência da mistura. Atribuímos, porém, grande importância para a hipótese aventada.

6 — CONCLUSÕES

a) Com relação ao P_2O_5 solúvel em água, das misturas com fosforita de Olinda, concluiu-se:

1) quando o superfosfato concorreu com 50% ou menos do P_2O_5 total (misturas 1 a 3F), parte da fração solúvel em água foi retrogradada pela fosforita; com exceção de alguns poucos dados discrepantes, a insolubilização aumentou com o tempo de contato dos componentes, parecendo estabilizar-se aos 135 dias;

2) na mistura 4F, em que 66,67% do P_2O_5 total são devidos ao superfosfato, as dosagens efetuadas até os 75 dias revelaram teores de P_2O_5/H_2O mais elevados do que o valor teórico, calculado para a mistura; êstes teores, contudo, decresceram com o tempo, igualando ao valor teórico aos 135 dias, quando ocorreu estabilização do fenômeno;

3) a insolubilização constatada nas misturas 1 a 3F, mesmo nos casos em que atingiu maior intensidade, correspondeu a uma diminuição de cerca de 2% do teor existente nas misturas;

4) nas condições do experimento, não se pode considerar a fração insolubilizada como inaproveitável pelas plantas, uma vez que poderá ter passado a formas ainda assimiláveis, como se pode inferir dos resultados obtidos com outros extratores.

b) O estudo do **P_2O_5 solúvel em água**, das misturas com apatita do Araxá, revelou:

1) apenas a mistura 1A, com 20% de P_2O_5 total devidos ao superfosfato, apresentou comportamento idêntico ao da mistura correspondente com fosforita; a insolubilização do P_2O_5 neste caso, porém, foi menos intensa, de cerca de 1% nos casos extremos;

2) nas demais misturas, as primeiras dosagens revelaram teores mais elevados do que o teórico, os quais foram decrescendo com o tempo; nas misturas 2A, 3A e 4A, o valor teórico foi atingido aos 75, 135 e 195 dias, respectivamente; destas datas em diante foram determinados valores cada vez menores para esta fração, sem haver evidência de estabilização do fenômeno no período de controle da experiência;

3) o máximo de insolubilização foi determinado na mistura 3A, aos 375 dias e corresponde a 3% do teor solúvel.

e) O método de extração do P_2O_5 das misturas pelo **citrato de amônio** não ofereceu base segura para interpretação das interações entre os fosfatos naturais e o superfosfato. A discrepância dos dados obtidos não permite senão inferir que as variações de solubilidade neste extrator

devem estar relacionadas com aquelas determinadas para a solubilidade em água, como era de se esperar.

d) Os dados obtidos sôbre a solubilidade do P_2O_5 das misturas dos dois fosfatos naturais em **ácido cítrico a 2%**, acham-se bastante relacionados com as variações observadas dos teores solúveis em água. Como se poderia supor, esta relação evidencia a ocorrência de fenômenos opostos; a fração de P_2O_5 insolubilizada para a água deve passar a formas bi ou tricálcicas, passíveis de extração pelo ácido cítrico.

e) O efeito da **moagem** das misturas, sôbre o P_2O_5 solúvel em água, mostrou-se nulo.

f) O **pH** dos dois tipos de misturas foi sempre ácido, muito pouco dependeu da relação pêso da mistura: volume de água em que foi determinado e praticamente não variou em função do tempo. Nas misturas com fosforita de Olinda os valores extremos de pH, obtidos na relação 1:2, foram 2,80 e 4,75, correspondendo às misturas em que o superfosfato concorreu com 66,67% e 20% do P_2O_5 total, respectivamente. As misturas com apatita do Araxá foram sempre mais ácidas; seus pontos extremos de pH, determinados também na relação 1:2 e correspondendo às mesmas porcentagens de P_2O_5 total de superfosfato supra-mencionadas, afetaram os valores 2,70 e 3,30.

g) As misturas sempre apresentaram teor de **umidade** inferior ao valor teórico e as diferenças obtidas cresceram à medida em que foi elevada a porcentagem de superfosfato.

h) O ato da mistura praticamente não teve efeito sôbre a **granulometria** dos componentes. Os dados obtidos pouco se afastaram, de um modo geral, dos valores calculados.

i) De um modo geral, pouco intensos foram os fenômenos de solubilização e insolubilização que ocorreram nas misturas. Com base no que se pôde observar, não há, praticamente, incompatibilidades de natureza química que desaconselhem o seu emprêgo. A diminuição de umidade observada constitui uma característica bastante desejável do ponto de vista das suas propriedades físicas, porém relacionada, principalmente, às facilidades para a sua manipulação. Os resultados que poderão ser obtidos no campo com o emprêgo destas misturas serão devidos, muito provavelmente, a fatores outros que não a interação química entre os seus componentes.

CHEMICAL AND MECHANICAL STUDY OF FOSFORITA DE OLINDA AND APATITA DO ARAXÁ MIXTURES (ROCK PHOSPHATES) WITH ORDINARY SUPERPHOSPHATE

SUMMARY

Mixtures of ordinary superphosphate with fosforita de Olinda (sedimentary origin) and apatita do Araxá (apatite type) were studied by chemical and mechanical analysis at various time intervals after they were prepared.

When the ground rock phosphate was in small percentage in the mixtures, the water-soluble content was higher than the theoretical calculated value from the components of the mixture. The increase of the water soluble fraction cannot be explained except by admitting that the superphosphate was not completely cured. Higher percentages of that component produces under the same conditions a mixture with a lower water-soluble phosphorus content than expected. At any percentage the time factor increased insolubility of this fraction. The variations of this P_2O_5 form were small.

The citric-soluble phosphorus in the fosforita mixtures increased till 135 days after they were made and stabilized after this period. It seems that this form of phosphorus in the mixture is not affected by the amount of superphosphate.

The citrate soluble P_2O_5 was studied only for fosforita because the data from apatite were scattered. This fraction for the former increased with time. It increased with higher percentages of superphosphate up to 50% and after it, it decreased. The citrate-soluble P_2O_5 variations were small.

Grinding the mixtures had no effect on the water-soluble fraction except that met for no grinding.

All pH determinations of the mixtures gave values below 5.0, decreasing with higher amounts of superphosphate. The apatita mixtures had a lower pH than the fosforita ones at same levels.

The moisture content of the mixtures was lower than the theoretical value calculated from the phosphates.

The mechanical analysis showed that there was no variation in the apatita mixtures when compared to the theoretical value. In the fosforita the variations were small.

LITERATURA CITADA

1. A.O.A.C. Official methods of analysis of the Association of official agricultural Chemists. 8.^a ed. Washington, A.O.A.C., 1955. p.8.
2. CATANI, R.A. & NASCIMENTO, A.C. Solubilidade de alguns fosfatos naturais. Rev. Agric., Piracicaba 27:149-168. 1952.
3. ILCHENKO, V. & GUIMARAES, D. Apatita de Barreiro, Araxá, Minas Gerais. Bol. Agric., Belo Horizonte, 1954. 49 p. (Separata)

4. ————— MENDES, J. & CARVALHO, O.P. Resultados de experiências quanto ao aproveitamento da apatita do Araxá na cultura de algumas plantas. Belo Horizonte, Tip. Marília, [s. d.] 8p.
5. KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of quantitative analysis. 3.^a ed. New York, MacMillan Co., 1956. p.372-375.
6. LEONARDOS, O.H. A industrialização dos fosfatos de Pernambuco. Eng. Min. Metalurgia. São Paulo 28:85-87. 1955.
7. MENDES, C. T. Adubações fosfatadas. Rev. Agric., Piracicaba 25:1-22. 1950.