

## AVALIAÇÃO DE FOSFATOS NATURAIS USANDO ÁCIDO CÍTRICO E ÁCIDO FÓRMICO\*

Marcelo Franco  
José Mário Braga  
João Nelson G. Rios  
José Tarcísio Lima Thiébaud\*\*

### 1. INTRODUÇÃO

É muito antigo o uso de reagentes químicos na avaliação do fósforo disponível em fertilizantes, na expectativa de que ocorra, por meio de extratores, a substituição do vegetal pelo reagente químico, de tal modo que a avaliação das fontes seja feita o mais rápido possível.

Um dos reagentes usados para substituir o vegetal é o ácido cítrico a 2%. Inicialmente, esse extrator foi utilizado para avaliar o fosfato de Thomas, porém o acúmulo de dados experimentais sugeriu a possibilidade de usá-lo para avaliar e classificar fontes de fósforo (3). Foi com esse propósito que o ácido cítrico foi citado, com outros, na Legislação sobre o Comércio de Fertilizantes, de 1961 e 1975. Entre as duas Legislações, há uma discrepância na relação entre a quantidade de fertilizantes e o volume de ácido usado: na Legislação de 1961 a relação era de 1:300; na de 1975, de 1:100.

Apesar do uso freqüente, o ácido cítrico a 2% não é o indicado para que se obtenha boa distinção entre as fontes naturais de fosfatos. Por isso, na Europa, sugeriu-se o uso de ácido fórmico a 2% para corrigir essa falha. O uso do ácido fórmico generalizou-se tanto na Europa, que o Mercado Comum Europeu (MCE) decidiu incorporá-lo como um dos extratores oficiais a ser utilizado para avaliar fontes de fósforo (4).

---

\* Parte da tese do 1.º autor, para obtenção do título de M.S. em Fitotecnia.

Recebido para publicação em 07/11/77. Projeto n.º 4.1394 do Conselho de Pesquisa da U.F.V.

\*\* Engenheiro-Agrônomo da EMATER-MG, Professor Titular da U.F.V., Chefe do Departamento de Química Agrícola da S.A., MG, e Prof. Adjunto da U.F.V., respectivamente.

Entretanto, o uso de ácido fórmico a 2% não é muito difundido no nosso meio, e são poucas as informações disponíveis. Além disso, também há poucos dados sobre a relação em que se deve usá-lo. Este ensaio foi instalado com a finalidade de obter dados com o uso de ácido fórmico a 2% e permitir, no futuro, melhor orientação de como avaliar o fósforo disponível em fertilizantes.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Visando aos objetivos propostos, foi realizado um ensaio experimental, em que se utilizaram amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, procedentes do município de Ituiutaba, retiradas até 20 cm de profundidade, cujas características se vêem no Quadro 1.

QUADRO 1 - Dados das análises granulométrica e química da amostra de solo utilizada no experimento (\*)

Análise Granulométrica	%	Classificação Textural
Areia grossa	34,0	Barro Arenoso
Areia fina	47,5	
Silte	3,0	
Argila	15,5	
Análise Química	Antes da Calagem	Depois da Calagem
pH em H <sub>2</sub> O	5,0	7,0
pH em KCl	4,1	6,1
P (ppm)	1,68	1,84
K (ppm)	25,33	21,00
Ca <sup>++</sup> + Mg <sup>++</sup> (eq.mg/100 cc)	0,50	3,40
Al <sup>+++</sup> (eq.mg/100 cc)	0,75	-

(\*) Análise realizada nos Laboratórios de Física e de Fertilidade de Solos do Departamento de Fitotecnia da U.F.V.

Como fontes de fósforo foram usadas amostras de fosfatos de Araxá e de Patos, acidificadas parcialmente com ácidos fosfórico, clorídrico e sulfúrico, na proporção de 0,0%, 5,0%, 15,0 e 25,0% (volume: peso). Os fosfatos mencionados foram aplicados nos níveis equivalentes à capacidade máxima de adsorção de fosfato, multiplicada por 0,25, 0,50 e 1,0, segundo FASSBENDER (5). A quantidade de solo misturada com os fosfatados foi de dois quilos.

Além do fósforo, aplicou-se, em todos os tratamentos, nitrogênio, na base de 500 kg de N/ha, sendo 50% aplicados no plantio, 25% aos 15 dias e 25% aos 30 dias após o plantio, na forma de uréia. O potássio foi aplicado na base de 300 kg de K<sub>2</sub>O/ha como KCl, sendo 50% no plantio e 50% após 20 dias.

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com três repetições.

Transcorridos 37 dias após o plantio, em que se utilizou o sorgo granífero (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), cultivar 'F257', como planta indicadora, foram colhidas, em separado, a parte aérea e as raízes. Depois da secagem e moagem, as amostras do material vegetal foram analisadas, determinando-se o teor de fósforo nesse material (2). A quantidade de fósforo absorvida foi calculada multiplicando o teor de fósforo no material vegetal pelo peso da parte aérea e das raízes.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fosfatos usados foram analisados, obtendo-se o teor de fósforo solúvel em água e o teor total, como se vê no Quadro 2. O teor de  $P_2O_5$  no fosfato de Araxá foi maior que no de Patos em 4,73% e 0,077%, quando se consideraram o teor total e o solúvel em água, respectivamente.

Examinando os resultados do Quadro 2, nota-se que as médias dos teores de  $P_2O_5$  variam conforme o extrator usado, o grau de acidificação e o tipo de fosfato. Quando se usaram os ácidos sulfúrico e clorídrico, os teores de  $P_2O_5$  no fosfato de Patos foram menores que os encontrados no fosfato de Araxá. Isso talvez tenha sido consequência da elevada quantidade de compostos de ferro existentes nos materiais analisados e do efeito diluente dos ácidos, que é maior no ácido clorídrico que no ácido sulfúrico. A menor ação diluente do ácido fosfórico talvez esteja ligada à baixa dissociação desse ácido.

Por outro lado, quando se analisaram os teores de fósforo ( $P_2O_5$ ) nos dois fosfatos, usando-se o ácido cítrico e o ácido fórmico, ambos a 2% e na relação 1:100 e 1:300, encontraram-se os resultados indicados no Quadro 3. Observa-se que o ácido cítrico solubilizou mais fósforo no fosfato de Patos que no de Araxá, nas duas diluições usadas. Considerando cada extrator em separado, os teores obtidos na relação 1:300 são sempre maiores que na relação 1:100.

Calculando a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em relação ao teor total para cada grau de acidificação, nos três ácidos (Quadro 4), notam-se valores de solubilidade superiores para o fosfato de Patos, o que está de acordo com os resultados obtidos com o uso de água. A acidificação com ácido fosfórico foi também mais eficiente para o fosfato de Patos. Os resultados obtidos mostraram, claramente, para os níveis mais elevados, um efeito marcante da acidificação, quando comparado com o efeito dos fosfatos sem tratamento. Esses dados sugerem, ainda, que a solubilidade dos fertilizantes fosfatados estudados na solução de ácido cítrico a 2%, à exceção do superfosfato triplo, foi da mesma ordem da solubilidade em ácido fórmico a 2%, concordando com resultados obtidos por ALCARDE *et alii* (1).

A produção média de matéria seca e a quantidade de fósforo absorvida pela parte aérea do sorgo granífero (Quadros 5 e 6) foram relacionadas com os teores de  $P_2O_5$  obtidos com o uso dos ácidos cítrico e fórmico a 2%, nas relações 1:100 e 1:300, e os coeficientes da correlação obtidos são positivos e altamente significativos, como se vê no Quadro 7. Esse fato sugere a possibilidade do uso desses extratores na avaliação dos teores disponíveis de fósforo em fosfatos naturais com e sem acidificação. Esses dados satisfazem as exigências da Legislação sobre o Comércio de Fertilizantes e Corretivos, regulamentada em 1961 (Decreto-Lei n.º 50.146), bem como as da de 1975 (Decreto-Lei n.º 75.583).

### 4. RESUMO E CONCLUSÕES

Este ensaio teve como finalidade obter dados com que se pudessem comparar

QUADRO 2 - Teores médios de fósforo (%  $P_2O_5$ ) total e solúvel em água nos fertilizantes empregados

Fosfato	Ácido	Nível de Acidificação	% $P_2O_5$ Total	% $P_2O_5$ Sol. em $H_2O$
PATOS	$H_3PO_4$	5	23,01	1,81
		15	37,09	9,62
		25	31,38	17,81
	Média	-	27,16	9,75
	HCl	5	20,97	0,34
		15	19,71	2,21
		25	19,50	2,85
	Média	-	20,06	1,80
	$H_2SO_4$	5	20,40	0,95
		15	18,49	5,51
		25	16,44	7,69
	Média	-	18,44	4,72
	Média Geral	-	21,88	5,42
ARAXÁ	$H_3PO_4$	5	28,28	2,62
		15	32,17	10,82
		25	35,87	18,73
	Média	-	32,11	10,74
	HCl	5	26,29	0,77
		15	24,62	3,38
		25	23,12	6,02
	Média	-	24,71	3,39
	$H_2SO_4$	5	25,35	0,90
		15	23,32	1,81
		25	20,59	2,77
	Média	-	23,08	1,83
	Média Geral	-	26,63	5,32
	F. de Patos	-	22,31	0,02
	F. de Araxá	-	27,04	0,09
	Sup. Triplo	-	48,36	40,77

\* Análise realizada pelo Dep. de Química Agrícola da Secretaria da Agricultura do Estado de Minas Gerais.

QUADRO 3 - Teor médio de fósforo (%  $P_2O_5$ ) solúvel em ácido cítrico e fórmico, ambos a 2%, nas relações reagente-solução 1:100 e 1:300\*

Fos- fa- to	Ácido	Nível de Acidifi- cação %	Ácido Cítrico 2%			Ácido Fórmico 2%		
			1:100	1:300	Média	1:100	1:300	Média
PATOS	$H_3PO_4$	5	7,69	12,64	10,17	5,03	9,56	7,30
		15	14,41	19,63	17,02	11,09	12,80	11,95
		25	20,75	26,27	23,51	18,23	19,18	18,71
	Média	-	14,28	19,51	16,90	11,45	13,85	12,65
	HCl	5	5,06	9,72	7,39	3,28	6,87	5,08
		15	6,72	11,18	8,95	4,20	6,54	5,37
		25	8,42	12,78	10,60	5,05	6,69	5,87
	Média	-	6,73	11,23	8,98	4,18	6,70	5,44
	$H_2SO_4$	5	6,46	10,89	8,66	4,01	8,67	6,34
		15	10,11	13,11	11,56	5,91	7,98	6,95
		25	11,89	13,63	12,76	6,60	7,96	7,28
ARAXÁ	Média	-	9,49	12,51	11,00	5,50	8,20	6,85
	Média Geral	-	10,17	14,42	12,30	7,04	9,58	8,31
	$H_3PO_4$	5	6,80	12,21	9,51	5,21	8,97	7,09
		15	12,68	18,41	15,55	11,25	14,56	12,91
		25	19,55	24,18	21,87	18,67	20,34	19,51
	Média	-	13,01	18,27	15,64	11,71	14,62	13,17
	HCl	5	4,65	9,98	7,32	3,14	7,50	5,32
		15	5,72	10,46	8,09	4,10	7,49	5,80
		25	7,92	11,48	9,70	6,76	7,87	7,32
	Média	-	5,10	10,64	7,87	4,66	7,62	6,14
	$H_2SO_4$	5	4,21	9,52	6,87	2,56	6,56	4,56
		15	4,78	10,17	7,48	2,22	4,38	3,30
		25	8,73	11,17	9,95	3,33	5,26	4,30
	Média	-	5,91	10,29	8,10	2,70	5,40	4,05
	Média Geral	-	8,01	13,01	10,51	6,36	9,21	7,79
	F. de Patos	-	4,48	9,77	7,13	3,73	9,01	6,37
	F. de Araxá	-	4,80	9,19	6,99	3,94	9,02	6,48
	Sup. Triplo-	-	43,03	45,80	44,42	43,46	45,62	44,54

\* Análise realizada pelo Dep. de Química Agrícola da Secretaria da Agricultura do Estado de Minas Gerais.

QUADRO 4 - Percentagem de fósforo ( $P_2O_5$ ), expressa em relação ao teor total, extraído pelas soluções de ácidos cítrico a 2% e fórmico a 2%, em função do nível de acidificação e da proporção entre o peso do material e o volume do extrator

Fos- fa- to	Ácido	Nível de Acidifi- cação %	Ácido Cítrico 2%			Ácido Fórmico 2%		
			1:100	1:300	Média	1:100	1:300	Média
PATOS	$H_3PO_4$	5	33,43	54,93	44,20	21,86	41,55	31,73
		15	53,19	72,46	62,83	40,94	47,25	44,11
		25	66,12	83,72	74,92	58,09	61,12	59,62
	Média	-	52,58	71,83	62,22	42,16	50,99	46,57
	HCl	5	24,13	46,35	35,24	15,64	32,76	24,23
		15	34,09	56,72	45,41	21,31	33,18	27,24
		25	43,18	65,54	54,36	25,90	34,31	30,10
	Média	-	32,55	55,98	44,76	20,83	33,40	27,12
	$H_2SO_4$	5	31,67	53,38	42,45	19,66	42,50	31,08
		15	54,68	70,36	65,52	31,96	43,16	37,59
		25	72,32	82,91	77,62	40,15	48,42	44,28
	Média	-	51,46	67,84	59,65	29,83	44,46	37,15
	Média Geral	-	46,48	65,90	56,22	32,18	43,78	37,98
ARAXÁ	$H_3PO_4$	5	24,04	43,18	33,63	18,42	31,72	25,07
		15	39,42	57,23	48,34	34,97	45,26	40,13
		25	54,50	67,41	60,97	52,05	56,70	54,39
	Média	-	40,52	56,90	48,71	36,47	45,53	41,02
	HCl	5	17,62	37,82	27,74	11,90	28,42	20,16
		15	23,58	43,12	33,35	16,90	30,87	23,90
		25	34,26	49,65	41,96	29,24	34,04	31,66
	Média	-	20,64	43,06	31,85	18,86	30,84	24,85
	$H_2SO_4$	5	16,61	37,55	27,10	10,10	25,88	17,99
		15	20,50	43,61	32,08	9,52	18,78	14,15
		25	42,40	54,25	48,32	16,17	25,55	20,88
	Média	-	25,61	44,58	35,10	11,70	23,40	17,55
	Média Geral	-	30,08	48,85	39,47	23,88	34,59	29,25
F. de Patos -			20,08	43,80	31,96	16,72	40,39	28,56
F. de Araxá -			17,75	33,99	25,85	14,57	33,36	23,96
Sup. Triplo -			88,97	94,71	91,85	89,87	94,33	92,10

QUADRO 5 - Produção média de matéria seca - parte aérea (g/vaso)

Fos- fa- to	Ácido	Nível de Acidificação %	Dosagem - C.M.A.F.*			Média
			0,25	0,50	1,00	
PATOS	$H_3PO_4$	5	4,80	7,00	12,60	8,13
		15	9,80	15,16	14,57	13,18
		25	11,83	17,16	17,40	15,46
	Média	-	8,81	13,11	14,86	12,26
	HCl	5	3,95	5,16	7,66	5,60
		15	6,26	9,63	14,25	10,05
		25	8,47	15,87	15,71	13,35
	Média	-	6,23	10,22	12,57	9,67
	$H_2SO_4$	5	4,20	6,61	13,83	8,21
		15	7,63	14,83	20,00	14,15
		25	11,36	21,46	22,63	18,48
	Média	-	7,73	14,30	18,82	13,61
	Média Geral	-	8,51	13,32	17,53	13,12
ARAXÁ	$H_3PO_4$	5	3,68	5,83	11,80	7,10
		15	8,51	15,43	20,00	14,65
		25	13,33	18,70	20,80	17,61
	Média	-	8,51	13,32	17,53	13,12
	HCl	5	3,26	3,57	4,76	3,86
		15	4,37	6,57	11,60	7,51
		25	6,45	12,76	16,05	11,75
	Média	-	4,69	7,63	10,80	7,71
	$H_2SO_4$	5	3,17	4,13	7,02	4,77
		15	5,03	8,20	14,76	9,33
		25	6,20	10,76	18,56	11,84
	Média	-	4,80	7,70	13,45	8,65
	Média Geral	-	6,00	9,55	14,01	9,85
	F. de Patos	-	3,30	3,13	4,03	3,49
	F. de Araxá	-	2,82	2,63	3,03	2,83
	Sup. Triplo	-	19,16	22,45	19,01	20,21

\* Capacidade máxima de adsorção de fosfatos.



QUADRO 6 - Quantidade média de fósforo absorvido pela parte aérea (mg/vaso)

Fos- fa- to	Ácido	Nível de Acidificação %	Dosagem - C.M.A.F.*			Média
			0,25	0,50	1,00	
PATOS	$H_3PO_4$	5	3,52	5,97	12,31	7,27
		15	9,47	21,63	23,23	18,11
		25	12,04	42,51	68,79	41,11
	Média	-	8,34	23,37	34,78	22,16
	$H_2SO_4$	5	8,72	4,04	7,05	4,60
		15	5,16	9,86	20,27	11,76
		25	8,07	20,10	35,61	21,26
	Média	-	5,32	11,33	20,98	12,59
	$H_2SO_4$	5	3,00	4,98	15,41	7,80
		15	7,20	17,39	32,99	19,20
		25	11,58	29,50	50,95	30,68
	Média	-	7,26	17,29	33,12	19,23
	Média Geral	-	6,97	17,33	29,63	17,97
ARAXÁ	$H_3PO_4$	5	2,60	5,01	11,86	6,49
		15	8,13	19,41	46,73	24,76
		25	14,23	35,13	81,14	43,50
	Média	-	8,32	19,85	46,58	24,92
	HCl	5	2,60	5,01	11,86	6,49
		15	8,13	19,41	46,73	24,76
		25	5,80	15,97	22,84	14,87
	Média	-	3,77	7,94	12,98	8,23
	$H_2SO_4$	5	2,15	3,31	6,29	3,92
		15	4,97	7,30	18,21	9,99
		25	5,02	12,82	26,16	14,67
	Média	-	3,88	7,8	16,88	9,52
	Média Geral	-	5,32	11,87	25,48	14,22
	F. de Patos	-	2,61	3,17	4,27	3,35
	F. de Araxá	-	1,80	1,71	2,09	1,86
	Sup. Triplo	-	26,86	73,07	88,51	62,81

\* Capacidade máxima de adsorção de fosfatos.



os teores de fósforo em dois fosfatos naturais (fosfatos de Araxá e de Patos), usando-se, como extratores, o ácido cítrico e o ácido fórmico a 2%, nas relações adubo: solução de 1:100 e 1:300, respectivamente. Os resultados obtidos foram correlacionados com a produção de matéria seca da parte aérea e com o fósforo absorvido por sorgo cultivado em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, procedentes do município de Ituiutaba-MG, nas quais foram aplicadas fontes de fósforo natural parcialmente acidificadas com  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Dos resultados obtidos neste ensaio conclui-se que:

1. Os extratores usados, ácido cítrico e ácido fórmico a 2%, oferecem condições para avaliação do teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponível existente nas fontes naturais de fósforo.
2. Os extratores usados têm comportamento semelhante se usados na relação 1:100 e 1:300.
3. Com base nos teores de fósforo obtidos com os ácidos cítrico e fórmico é possível estimar as quantidades de fósforo absorvido pela planta, no caso presente o sorgo, cultivado em casa-de-vegetação.

## 5. SUMMARY

An experiment was carried out to evaluate the use of citric and formic acids in extracting available phosphorus from phosphate rocks. Natural phosphates from Araxá and Patos de Minas, Minas Gerais, Brazil, were first partially acidified with sulfuric, hydrochloric and phosphoric acids, each applied to samples at levels of 5, 15 and 25% (volume: weight), then treated with 2% citric or formic acid, each at levels of 1:100 (volume acid-fertilizer).

Grain sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. F<sub>2</sub>-57) was grown in greenhouse in pots containing samples of a Red-Yellow Latosol from the Município of Ituiutaba, Minas Gerais, treated with each of the different phosphate extracts at each of three levels: 0.25, 0.50 and 1.00 times the maximum phosphate adsorption capacity of the soil. In addition, all plants were fertilized with applications of nitrogen (urea) and potassium (KCl).

The following conclusions were drawn:

- 1) Citric and formic acids used at 2% are satisfactory extractors for evaluation of available phosphates in natural phosphates.
- 2) The two extractors have similar behavior when used in ratios of 1:100 and 1:300.
- 3) Estimates of quantities of phosphorus absorbed by plants can be based on phosphorus contents obtained by extraction with citric or formic acid.

## 6. LITERATURA CITADA

1. ALCARDE, J.C. & CATANI, R.A. & ALCARDE, A.S. *Solubilidade de fosfatos naturais em solução de ácido fórmico a 2%*. Piracicaba, 1975. s/p. (mimeografado).
2. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratores de solos e plantas. *Rev. Ceres*. 21(113): 73-85. 1974.
3. CATANI, R.A. & NASCIMENTO, A.C. Solubilidade de alguns fosfatos naturais. In: REUNIÃO BRASILEIRA DO SOLO, 3.<sup>a</sup>, Rio de Janeiro, 1951. Anais p. 99-105.

4. COMMISSION DOSAGE DU PHOSPHORE DES FERTILIZANTS. *Extraction par l'acide formique à 20g/l*. Paris, Association Française de Normalization, 1957. 9 p.
5. FASSBENDER, H.W. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. *Fitotecnia Latinoamericana* 3(1-2):203-216. 1966.