

Solubilidade de Fosfatos Naturais em Solução de Ácido Cítrico a 2%: Modificação nas condições de agitação (*)

R. A. Catani

D. Pellegrino

Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz»

(*) Recebido para publicação em 29/10/1960.

1. INTRODUÇÃO

A solubilidade dos fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2% permite distingui-los, conforme já foi assinalado, CATANI & NASCIMENTO (1952). Assim, os diversos tipos de farinha de ossos apresentam o seu P_2O_5 quase que completamente solúvel em solução de ácido cítrico a 2%. Os outros fosfatos são menos solúveis. Os fosfatos naturais, de origem secundária são, em geral, mais solúveis do que os de origem primária.

A influência do grau de finura sobre a solubilidade dos fosfatos já mereceu algum estudo, CATANI & NASCIMENTO (1954). Os dados obtidos revelaram que, apesar da solubilidade crescer com o grau de finura, a natureza do fosfato tem influência muito mais pronunciada. Assim enquanto que a solubilidade da apatita concentrada de Jacupiranga, com grau de finura menor do que a peneira n.º 270 foi de 12% do P_2O_5 total, a solubilidade do fosfato da África do Norte, com grau de finura entre as peneiras n.º 100 a 150, foi de 37% do teor total de P_2O_5 . Estes dados servem para esclarecer que a solubilidade dos fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2% constitui uma característica de importância na identificação dos mesmos.

As condições convencionais de solubilização dos fosfatos naturais pela solução de ácido cítrico a 2% são as descritas em trabalhos anteriores (CATANI & NASCIMENTO, 1952, 1954).

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a solubilidade de alguns fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2%, quando a agitação é feita na proporção de 2,5 g de material e 250 ml de solução, em frasco de Erlenmeyer de 500 ml, durante 30 minutos a 30-40 rpm. Os dados obtidos nas condições descritas, foram comparados com os obtidos pelo método de agitação convencional, isto é, 5 g de material com 500 ml de solução de ácido cítrico a 2% em garrafas de Stohmann.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. *Material*

Os fosfatos estudados com as suas características mais importantes para o presente estudo são apresentados a seguir :

MATERIAL	GRAU DE FINURA (Peneira USBS)	% P ₂ O ₅
Fosfato da Flórida (85%) (Est. Unidos)	Peneira n.º 100	29,53
Fosforita de Olinda Pernambuco)	Peneira n.º 200	31,49
Hiperfosfato (África do Norte)	Peneira n.º 270	28,22
Apatita do Araxá (M. Gerais)	Peneira n.º 100	33,24
Fosfato do Morro do Serrote (S. Paulo)	Peneira n.º 100	32,85
Fosforita de Marrocos (África do Norte)	Peneira n.º 100	35,14

2.2. Métodos

Teor em P₂O₅ total

A determinação do teor total de P₂O₅ foi executada conforme já foi descrito em trabalho anterior (CATANI & NASCIMENTO, 1952).

Teor em P₂O₅ solúvel em solução de ácido cítrico a 2% conforme o método convencional.

Pesar 5,000 g da amostra, transferir para uma garrafa de Stohmann de 500 ml (cuja marca de graduação esteja a 8 cm abaixo da boca) e adicionar solução de ácido cítrico a 2% até a marca. Agitar durante 30 minutos a 30-40 rpm num agitador tipo Wagner e filtrar rapidamente. Pipetar 10 ml da solução filtrada, transferir para um copo de 400 ml, adicionar 70-80 ml de água destilada, 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e neutralizar com NH₄OH. Acrescentar 10 ml de HNO₃ e neutralizar novamente com NH₄OH. Adicionar 12 ml de HNO₃, aquecer a 60-70°C e acrescentar, gota a gota, agitando, 15 ml de solução de molibdato de amônio a 10%. Deixar em repouso durante 30 minutos em banho-maria e filtrar através de papel Whatman n.º 1. Lavar o precipitado por decantação com porções de 20 ml de água a 60-70°C, até que a água de lavagem não apresente acidez. Passar o filtro contendo algum precipitado para o copo onde se processou a precipitação. Adicionar 80-100 ml de água destilada e um volume conhecido de solução de NaOH 0,3239

normal, de maneira a dissolver completamente o precipitado. Adicionar 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína e titular o excesso de NaOH com solução de HCl ou de H₂SO₄ 0,3239 normal.

ml de NaOH 0,3239 N — ml de solução de HCl 0,3239 N =
% P₂O₅ solúvel.

Na falta de solução 0,3239 normal de NaOH e de HCl ou H₂SO₄, empregar soluções tituladas com concentração em torno de 0,3 normal. O cálculo será feito, levando-se em conta que um equivalente-miligramma de NaOH consumido pelo precipitado corresponde a 3,09 mg de P₂O₅.

Teor em P₂O₅ solúvel em solução de ácido cítrico a 2% conforme a modificação apresentada.

Pesar 2,500 g do material, transferir para um frasco de Erlenmeyer de 500 ml e adicionar 250 ml de solução de ácido cítrico a 2%. Agitar durante 30 minutos a 30-40 rpm... etc., seguindo daqui em diante o método já descrito no item anterior.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Foi feito um estudo preliminar comparando-se as duas técnicas com os 6 fosfatos. Os resultados obtidos, com duas repetições são apresentados a seguir :

MATERIAL	% P ₂ O ₅ Stohmann	% P ₂ O ₅ Erlenmeyer
b) Fosforita da Flórida .	5,12 — 5,06	5,05 — 4,97
a) Fosforita de Olinda ...	7,07 — 7,31	7,02 — 6,93
c) Hiperfosfato	12,22 — 12,09	12,27 — 12,36
d) Apatita de Araxá	4,61 — 4,65	4,70 — 4,65
e) Fosfato Morro do Serrote	6,22 — 6,22	6,12 — 6,12
f) Fosforita de Marrocos	10,90 — 10,62	10,61 — 10,80

Diante dos resultados preliminares obtidos, que já deram uma indicação da equivalência das duas técnicas, resolveu-se ampliar o estudo em apreço.

Foram escolhidas três fosforitas, a de Olinda, da Flórida e o Hiperfosfato, que serão identificados pelo número 1, 2 e 3, respectivamente.

Em cada material fosfático, foram executados 5 determina-

ções pela técnica convencional e 5 pela técnica proposta, a fim de se poder estudar sob o aspecto estatístico os resultados.

Foram calculadas as seguintes estimativas :

$$\text{Média aritmética : } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

$$\text{Variância de uma observação : } s^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$\text{Desvio padrão de uma observação : } s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\text{Desvio padrão da média : } s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Coeficiente de variação : } C.V. = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Os testes de significância empregados foram os seguintes :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \text{ teste da razão de variâncias e}$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2 + \sum (x - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}},$$

teste da significância da diferença de médias.

Os dados obtidos estão condensados no quadro 1.

QUADRO I

Dados obtidos na determinação do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, pela técnica comum, que emprega a garrafa de Stohmann, S, e pela técnica proposta, usando o frasco de Erlenmeyer, E.

	S	E	S	E	S	E
Média aritmética $\bar{x} = \% P_2O_5$	5,080	5,070	7,358	7,302	12,344	12,326
Variância de uma observação s^2	30×10^{-4}	$12,5 \times 10^{-4}$	$297,2 \times 10^{-4}$	$304,2 \times 10^{-4}$	$84,3 \times 10^{-4}$	$239,3 \times 10^{-4}$
Desvio padrão de uma observação s	$5,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$17,2 \times 10^{-2}$	$17,4 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$15,5 \times 10^{-2}$
Desvio padrão da média $\frac{s}{\sqrt{x}}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-2}$
Coefficiente de variação C.V.	1,1 %	0,7 %	2,3 %	2,4 %	0,7 %	1,3 %
TESTE F	2,40		1,02		2,84	
TESTE t	0,075		0,512		0,177	

Os dados obtidos esclarecem que nos três materiais fosfáticos as duas técnicas são equivalentes quanto à precisão (teste F) e que as médias não diferem significativamente (teste t).

É interessante constatar que, apesar das condições de agitação do Erlenmeyer de 500 ml serem mais enérgicas do que na garrafa de Stohmann, porquanto o volume da solução é de apenas 250 ml, os resultados obtidos são equivalentes. Este fato vem demonstrar que a garrafa de Stohmann pode ser substituída por Erlenmeyer de 500 ml, na solubilização do P_2O_5 em fosfatos naturais, quando a técnica seguida é a recomendada no presente trabalho.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho estuda uma modificação na técnica de solubilização dos fosfatos naturais com solução de ácido cítrico a 2%. A técnica proposta é a seguinte: agitar 2,5 g de material fosfático com 250 ml de solução de ácido cítrico a 2% em frasco de Erlenmeyer de 500 ml, e depois determinar a porcentagem de P_2O_5 solubilizada, pelo método comum. Os dados obtidos foram comparados com os obtidos pela técnica já convencionalizada que usa a garrafa de Stohmann.

Os fosfatos naturais empregados no presente estudo foram os seguintes: Fosforita de Olinda (Pernambuco), Fosforita de Flórida (Estados Unidos) e Hiperfosfato (África do Norte).

Os dados obtidos pelas duas técnicas foram analisados estatisticamente e chegou-se a conclusão que:

- a) As duas técnicas se equivalem quanto à precisão dos resultados obtidos em todos os fosfatos.
- b) As médias obtidas nos três fosfatos pelas duas técnicas não diferem significativamente.

5. SUMMARY

This paper deals with a modification in the solubilization technique of natural phosphates in the 2% citric acid solution. The proposed technique is as follows: 2,5 g of phosphatic material and 250 ml of 2% citric acid solution, in a 500 ml Erlenmeyer flask, are shaken for 30 minutes at 30-40 rpm. The phosphorus (P_2O_5) was determined by the usual method. The data obtained were compared with the conventional technique in which a Stohmann bottle is used.

The natural phosphates used were : Phosphorita de Olinda (Pernambuco), Flórida Phosphate (USA) and Hiperphosphate (África).

Statistical analysis was applied to the data and the following conclusions were arrived at :

- a) The precision is equivalent in both techniques.
- b) There is no significant variation between the means obtained with the two technique.

6. LITERATURA CITADA

- CATANI, R. A. & A. C. NASCIMENTO — 1952 — A solubilidade de alguns fosfatos naturais. Rev. de Agr. Piracicaba) 27:149-168.
- CATANI, R. A. & A. C. NASCIMENTO — 1954 — Influência do grau de finura na solubilidade de fosfatos naturais — Revista da Agricultura 29: 5-14.