

A determinação do fósforo em fertilizantes pelos métodos
espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais do ácido
fosfovanadomolibdico¹

R. A. CATANI²
D. PELLEGRINO²
A. O. JACINTHO²

1 — Entregou para publicação em 1-9-66; 2 — Cadeira de Química
Analítica e Físico-Química da ESALQ.

RESUMO

O presente trabalho relata a determinação do P_2O_5 em fertilizantes simples e em misturas, pelos métodos espectrofotométrico (espectrofotômetro Beckman, modelo B) diferencial do ácido fosfovanadomolibdico e pelo método volumétrico alcalimétrico (fosfomolibdato de amônio). Relata também a determinação do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2% nos mesmos materiais, pelos métodos espectrofotométrico e colorimétrico (Klett-Summerson) diferenciais e volumétrico.

Os dados obtidos permitem afirmar que os métodos espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais são precisos e muito mais simples e rápidos que o método volumétrico. Considerando-se que os métodos espectrofotométrico e colorimétrico são mais simples e rápidos que o método volumétrico e que este está mais sujeito à erros devido às operações de precipitação, filtração, lavagem do precipitado, etc, pode-se adotar os dois primeiros em substituição ao método volumétrico de determinação do P_2O_5 total e solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, em fertilizantes fosfatados simples e em misturas.

1 — INTRODUÇÃO

A determinação do fósforo em fertilizantes por colorimetria e espectrofotometria vem merecendo, nos últimos anos, a atenção de muitos pesquisadores, em face da morosidade e de outros inconvenientes apresentados pelos métodos clássicos, baseados em gravimetria e na volumetria.

As instituições públicas, encarregadas da fiscalização do comércio de fertilizantes e as firmas particulares, interessadas no controle de qualidade de seus produtos necessitam de métodos analíticos rápidos, exatos e pouco dispendiosos.

O método colorimétrico e espectrofotométrico de determinação do fósforo, baseado na formação do ácido fosfovanadomolibdico tem sido o mais estudado e aplicado na análise de fertilizantes e de outros materiais.

Uma revisão sobre a bibliografia referente ao método da determinação do fósforo em diversos materiais e um estudo aprofundado sobre as suas características, interferentes, etc, foram feitos por PELLEGRINO (1960).

O primeiro autor, que empregou o método colorimétrico e espectrofotométrico do ácido fosfovanadomolibdico para determinação do fósforo em rochas fosfatadas, parece ter sido BARTON (1948). Em seguida, outros autores (EPPS, (1950; BRIDGER, BOYLAN & MARKEY, (1953) usaram o mesmo método com pequenas variações na técnica e no aparelhamento da determinação do fósforo em fertilizantes.

Entretanto, os trabalhos decisivos, que contribuíram para a adoção do método do ácido fosfovanadomolibdico na determinação do fósforo por colorimetria e espectrofotometria, foram os dos autores GEE & DEITZ (1953); DONALD, SCHWEAR & WILSON (1956), BRABSON & (outros) (1958), AOAC (1960). Os citados trabalhos, além de outras modificações, introduziram a técnica da espectrofotometria diferencial, que melhorou apreciavelmente a precisão e a exatidão do método.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar as características dos métodos espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais, do ácido fosfovanadomolibdico de determinação do fósforo em fertilizantes comparando-os com o método volumétrico.

2 — MATERIAL E MÉTODO

2.1 — *Material*

O material empregado constitui-se de cinco fertilizantes simples, e de quatro misturas contendo fosfatos, conforme esclarece o quadro 1.

Tanto os fertilizantes simples como as misturas foram sécos a 60°C e homogeneizados em gral de porcelana. Em seguida, foram conservados ao abrigo da umidade do ar.

QUADRO 1 — Materiais fosfáticos empregados no estudo da determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovandomolibdico.

N.º	Material
1	Superfosfato simples (fosfato monocálcico)
2	Fosforita de Olinda (fluofosfato de cálcio)
3	Fosfato da Flórida (fluofosfato de cálcio)
4	Fosfato de Araxá (fluofosfato de cálcio)
5	Farinha de ossos degelatinados (fosfato tricálcico)
6	Mistura A, com 50% de superfosfato simples, 20% de salitre do Chile, 15% de sulfato de amônio e 15% de cloreto de potássio.
7	Mistura B, com 50% de fosforita de Olinda, 20% de salitre do Chile, 15% de sulfato de amônio e 15% de cloreto de potássio.
8	Mistura C, com 50% de fosfato de Araxá, 30% de sulfato de amônio e 20% de cloreto de potássio.
9	Mistura D, com 50% de farinha de ossos degelatinados, 30% de sulfato de amônio e 20% de sulfato de potássio.

Os aparelhos empregados foram o espectrofotômetro Beckman, modelo B e o colorímetro Klett-Summerson.

2.2 — Métodos

2.2.1 — Determinação do teor total de P_2O_5 .

O ataque dos materiais fosfáticos foi executado conforme já foi descrito em trabalho anterior (CATANI & NASCIMENTO, 1952), e em linhas gerais, consta do seguinte: transferir cinco amostras de 1,0000 g de cada material fosfático para copos de 250 ml, adicionar 50 ml de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e deixar ferver durante 30 minutos. Adicionar 50-70 ml de água destilada e filtrar para balão volumétrico de 250 ml, através de papel SS589, faixa branca, ou Whatman n.º 1. Lavar o copo e o papel com 4 porções de 20 ml de água destilada, esperar esfriar, completar o volume do balão e agitar.

Método volumétrico

A técnica seguida foi a volumétrica, do método do fosfomolibdato de amônio, descrita pelo AOAC (1960).

Método espectrofotométrico

O método espectrofotométrico adotado foi o descrito pelo AOAC (1960) com as modificações necessárias a fim de adaptá-lo às condições presentes. Assim, em lugar do espectrofotômetro Beckman, modelo DU, foi usado o modelo B.

Reativos

Solução estoque de KH_2PO_4 . Transferir 4,7933 g de KH_2PO_4 seco (duas horas a $150^\circ C$), para um balão volumétrico de 250 ml. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Esta solução contém 10 mg de P_2O_5 por ml.

Soluções padrões de KH_2PO_4 . Transferir por meio de pipeta ou de bureta aferida, 4 — 5 — 6 — 7 — 8 — 9 e 10 ml da solução estoque (10 mg de P_2O_5 por ml), para sete balões volumétricos de 100 ml, numerados de 1 a 7, respectivamente. Completar com água destilada e homogeneizar. As soluções padrões n.º 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, contém, respectivamente, 0,4 — 0,5 — 0,6 — 0,7 — 0,8 — 0,9 e 1,0 mg de P_2O_5 por ml.

Solução vanadomolibdica. Dissolver 20,0 g de molibdato de amônio em 200-250 ml de água destilada a $80-90^\circ C$ e deixar esfriar. Dissolver 1,0 g de metavanadato de amônio em 120-140 ml de água destilada a $80-90^\circ C$, esperar esfriar e adicionar 225 ml de ácido perclórico, contendo 70% de $HClO_4$. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitando. Transferir para uma balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.

Obtenção de uma curva padrão. Transferir 5 ml de cada uma das sete soluções padrões para sete balões volumétricos de 100 ml, numerados de 1 a 7. Adicionar 50 ml de água destilada a todos os balões e homogeneizar. Adicionar 20 ml de solução vanadomolibdica, homogeneizar, completar o volume e agitar. Esperar 10 minutos, transferir as soluções para as cubetas do espectrofotômetro Beckman, modelo B, e fazer a leitura num comprimento de onda de 430 milimicrons, acertando o 100% de transmissão com a solução padrão n.º 1, isto é, contendo 2,0 mg de P_2O_5 nos 100 ml. Relacionar o valor da absorbância com o da concentração das soluções, expressa em mg de P_2O_5 nos 100 ml.

Procedimento

a) Transferir para um balão de 100 ml, uma alíquota da solução obtida, pelo ataque dos materiais fosfáticos pelo HCl (1+1), contendo mais de 2,0 e menos de 5,0 mg de P_2O_5 (diluir convenientemente a solução original procedente do ataque do material fosfático, caso seja necessário).

b) Adicionar 50 ml de água destilada e homogeneizar; adicionar 20 ml de solução vanadomolibdica, homogeneizar, completar o volume e agitar.

c) Determinar a transmissão da solução no espectrofotômetro Beckman, modelo B, em 430 milimicrons, empregando como prova em branco a solução padrão contendo 2,0 mg de P_2O_5 em 100 ml, e submetida ao mesmo tratamento descrito.

d) Calcular a porcentagem de P_2O_5 total no material fosfático, através da curva padrão, que relaciona a absorvância com a concentração em P_2O_5 das soluções padrões.

2.2.2 — Determinação do teor de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2%.

A extração do P_2O_5 foi executada de acordo com as normas indicadas para fins de fiscalização no Brasil (1). A técnica seguida foi a seguinte: transferir cinco amostras de 1,000 g de fosfato simples ou 2,000 g da mistura de fertilizantes para frascos de Erlenmeyer de 500 ml; adicionar 300 ml de solução de ácido cítrico a 2%, agitar durante 30 minutos a 30-40 rpm, e filtrar através de papel SS 589, faixa branca ou Whatman n.º 1.

Método volumétrico

A técnica empregada já foi descrita em trabalhos anteriores (CATANI & NASCIMENTO, 1952; CATANI & PELLEGRIANO, 1960) e foi conduzida numa alíquota do extrato obtido com solução de ácido cítrico a 2%.

(1) Portaria de fevereiro de 1961, do Diretor do Instituto de Química Agrícola do Rio de Janeiro.

Métodos espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais.

A determinação do P_2O_5 no extrato de ácido cítrico foi feita através do emprêgo do espectrofotômetro Beckman, modelo B, e do colorímetro fotoelétrico Klett-Summerson.

Tornou-se necessária a obtenção de uma curva padrão para o aparelho Beckman, uma vez que houve a introdução de uma nova variável, isto é, a presença de solução de ácido cítrico a 2 %. Com êsse objetivo, procedeu-se do mesmo modo descrito na obtenção da curva padrão no método espectrofotométrico de determinação do P_2O_5 total. A única variação foi que a formação do ácido fosfovanadomolibdico (côr amarela) processou-se em presença de 10 ml de solução de ácido cítrico a 2 %.

A obtenção da curva padrão no colorímetro Klett-Summerson seguiu a mesma orientação.

Procedimento

a) Transferir para um balão de 100 ml uma alíquota de 10 ml (5 ml para farinha de ossos e para a mistura D) do extrato obtido pelo tratamento dos materiais fosfáticos com solução de ácido cítrico a 2 % (diluir com 5 ml de solução de ácido cítrico a 2 % no caso da farinha de ossos e da mistura D, a fim de ter sempre 10 ml da citada solução).

b) Adicionar 50 ml de água destilada, 20 ml de solução vanadomolibdica, homogeneizar após cada adição. Completar o volume e agitar.

c) Determinar a transmissão da solução no espectrofotômetro Beckman, modelo B, em 430 milimicrons, e no colorímetro Klett-Summerson, com filtro n.º 42, empregando como prova em branco a solução padrão contendo 2,0 mg de P_2O_5 e submetida ao mesmo tratamento descrito.

d) Calcular a porcentagem de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %, através da respectiva curva padrão (do Beckman ou do Klett-Summerson) que relaciona a absorbância com a concentração em P_2O_5 das soluções padrões.

3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos referentes à determinação do teor total de P_2O_5 nos fertilizantes simples e nas misturas, são apresentados no quadro 2.

QUADRO 2 — Comparação entre os métodos volumétrico e espectrofotométrico (Beckman, modelo B) diferencial de determinação do teor total de P_2O_5 em materiais fosfáticos (fertilizantes simples e misturas).

Material	Método volumétrico		Método espectrofotométrico	
	% P_2O_5 média de 5 repetições	C. V. %	% P_2O_5 média de 5 repetições	C. V. %
Superfosfato	22,146 + 0,050	0,51	21,732 + 0,164	1,69
Fosforita de Olinda	30,044 + 0,156	1,16	31,000 + 0,090	0,00
Apatita do Araxá	28,780 + 0,117	0,91	29,200 + 0,000	0,00
Farinha de ossos degelatinados ..	29,094 + 0,098	0,75	29,200 + 0,000	0,00
Fosfato da Florida	30,102 + 0,143	1,07	30,000 + 0,000	0,00
Mistura A	10,884 + 0,092	1,90	10,480 + 0,073	1,57
Mistura B	16,214 + 0,154	2,12	15,640 + 0,098	1,40
Mistura C	15,540 + 0,265	3,82	14,440 + 0,166	2,57
Mistura D	14,702 + 0,104	1,58	14,420 + 0,080	1,24

No citado quadro aparecem os valores da média (calculada através da análise de cinco amostras de cada material) do desvio padrão da média e o do coeficiente de variação, obtidos pelos dois métodos estudados.

Um exame geral dos dados do quadro 2, evidencia que os dois métodos nem sempre foram equivalentes na determinação do teor total. Há algumas diferenças pronunciadas, como as que ocorreram na fosforita de Olinda e na mistura C. Entretanto, levando-se em conta a rapidez, a simplicidade e a própria precisão do método espectrofotométrico diferencial de determinação do P_2O_5 total em fertilizantes simples e em misturas, julga-se que a sua adoção em substituição no método volumétrico, deva ser indicada. Aliás, os resultados analíticos obtidos pelo método volumétrico, nos Estados Unidos da América do Norte (HOFFMAN & WOOLSON, 1964), têm apresentado uma variação de tal ordem, que o citado método tem sido relegado a plano secundário. Daí a razão de no presente trabalho atribuir-se as diferenças obtidas, pelos dois métodos, volumétrico e espectrofotométrico diferencial, mais às deficiências do primeiro.

Os dados obtidos concernentes à determinação do teor de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico à 2 %, nos fertilizantes simples e nas misturas, acham-se condensados no quadro 3. No quadro 3, são apresentados os valores da média (calculada a partir da análise de cinco amostras de cada material), do desvio padrão da média e o do coeficiente de variação, obtidos pelos três métodos estudados (volumétrico, espectrofotométrico e colorimétrico).

Os dados do quadro 3 permitem inferir que praticamente, os três métodos de determinação do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %, são equivalentes. A maior diferença foi obtida entre os métodos volumétrico e o espectrofotométrico ou o colorimétrico, quando aplicado na fosforita de Olinda. Mas, um exame dos dados em conjunto e uma apreciação das características dos métodos empregados conduz à substituição do método volumétrico pelo espectrofotométrico diferencial ou colorímetro diferencial de determinação do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %.

QUADRO 3 — Comparação entre os métodos volumétrico, espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais de determinação do teor de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %, em materiais fosfáticos (fertilizantes simples e misturas).

Material	Método volumétrico		Método espectrofotométrico (Beckman)		Método colorimétrico (Klett-Summerson)	
	% P_2O_5 média de 5 repetições	C. V. %	% P_2O_5 média de 5 repetições	C. V. %	% P_2O_5 média de 5 repetições	C. V. %
Fosforita de Olinda	14,203 + 0,223	3,50	13,416 + 0,243	4,04	13,302 + 0,098	1,66
Apatita do Araxá	12,993 + 0,119	2,05	12,510 + 0,162	2,88	12,384 + 0,064	1,15
Farinha de ossos degelatinados ...	27,859 + 0,716	5,73	28,440 + 0,602	4,71	27,888 + 0,479	3,83
Mistura B	7,415 + 0,093	2,80	7,596 + 0,059	1,72	7,406 + 0,031	0,92
Mistura C	6,769 + 0,037	1,22	6,654 + 0,059	1,97	6,602 + 0,040	1,35
Mistura D	14,853 + 0,088	0,57	14,602 + 0,186	2,84	14,406 + 0,100	1,55

Considerando-se que as fontes de prováveis erros, tais como, precipitação, filtração, lavagem do precipitado até a neutralidade, etc, são mais numerosos no método volumétrico, pode-se afirmar que os métodos espectrofotométrico e colorimétrico diferenciais reúnem em maior número as características desejáveis de um método analítico, para ser aplicado na determinação do P_2O_5 total e do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %, em fertilizantes simples e em misturas.

4 — CONCLUSÕES

a) A determinação espectrofotométrica (espectrofotômetro Beckman, modelo B) diferencial do P_2O_5 total em fertilizantes simples e em misturas pelo método do ácido fosfovanadomolibdico pode ser executada com precisão e com grande vantagem sobre o método volumétrico no que concerne à simplicidade e rapidêz.

b) As determinações espectrofotométrica (Beckman, modelo B) e colorimétrica (colorímetro Klett-Summerson) diferenciais do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 %, em fertilizantes simples e em misturas, pelo método do ácido fosfovanadomolibdico podem ser conduzidas com precisão e também apresentam vantagens sobre o método volumétrico quanto à simplicidade e rapidez.

c) Levando-se em conta que o método volumétrico apresenta um maior número de fontes de erros (precipitação, filtração, lavagem do precipitado, etc), julga-se que os métodos espectrofotométrico e colorimétrico (Klett-Summerson) diferenciais podem ser adotados, na determinação do P_2O_5 total e do P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2 % em fertilizantes simples e em misturas, em substituição ao método volumétrico.

5 — SUMMARY

This paper reports the study of the total phosphorus determination in fertilizers by volumetric (phosphomolybdate) and by the differential spectrophotometric (Beckman, model B) method using the molybdovanadate reagent.

This paper also presents the data obtained of the soluble phosphorus in 2% citric acid determined in fertilizers by the volumetric method and by the differential spectrophotometric and colorimetric (Klett-Summerson) methods.

It was possible to conclude that the differential spectrophotometric and colorimetric methods presented a good precision and are faster than the volumetric method.

6 — BIBLIOGRAFIA CITADA

- AOAC, 1960 — Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. 832 pp. Published by the AOAC, Washington 4, D.C.
- BARTON, C. J., 1948 — Photometric analysis of phosphate rock. Anal. Chem. 20:1068-1073.
- BRIDGER, G. L., BOYLAN, D. R. & MARKEY, J. W., 1953 — Colorimetric determination of phosphorus pentoxide in fertilizers using a standard calibration plot. Anal. Chem. 25:336-338.
- BRABSON, J. A. & (outros), 1958 — Report on phosphorus in fertilizers: Photometric determination of total phosphorus. J. Ass. Off. Agr. Chem. 41:517-524.
- CATANI, R. A. & NASCIMENTO, A. C., 1952 — Solubilidade de alguns fosfatos naturais. Rev. de Agricultura (Piracicaba) 27:149-168.
- CATANI, R. A. & PELLEGRINO, D., 1960 — Solubilidade de fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2%: modificação nas condições de agitação. ANAIS da E.S.A.L.Q., 17:247-254.
- DONALD, R., SCHWEHR, E. W. & WILSON, H. N. 1956 — Recent advances in the determination of phosphate in fertilizers. J. Sci. Food Agric. 7:677-691.
- EPPE Jr., E. A., 1950 — Photometric determination of available phosphorus pentoxide in fertilizers. Anal. Chem. 22:1062-1063.
- GEE, A. & DEITZ, R., 1953 — Determination of phosphate by differential spectrophotometry. Anal. Chem. 25:1320-1324.
- HOFFMAN, W. M. & E. A. WOOLSON, 1964 — Evaluation of two modifications of the volumetric ammonium molybdate method for phosphorus. J. Ass. Off. Agr. Chem. 47:1057-1067.
- PELLEGRINO, D., 1960 — A determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovanadomolibdico. Tese de doutoramento 58 pp. E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (mimeografada).