

**SOLUBILIDADE EM ÁCIDO CÍTRICO DE ROCHAS FOSFÁTICAS**M.C.A. NETO^{1*}, J.R.D. FINZER¹¹Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química*e-mail: moacyr.andrade@live.com, jrdfinzer@uol.com.br

RESUMO - Levando em consideração que as rochas fosfáticas podem apresentar uma variada solubilidade em relação aos diferentes solventes utilizados, foi aplicada uma dissolução de apatitas de diferentes localidades em solução de ácido cítrico a 2%. Utilizou-se uma balança semi-analítica, com resolução de 0,001 g, para quantificação da massa, garrafas do tipo *Stolhman* acopladas a agitador do tipo Wagner, onde ocorreu a extração, e um espectrofotômetro digital para a execução das leituras que determinaram os teores de fósforo. Os resultados obtidos consistiram em um valor mínimo de 0,33% e máximo de 28,2% de P₂O₅ variando devido a procedência das amostras moídas. O resultado é útil na seleção de rochas a serem processadas.

INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento abundante no globo terrestre, e fundamental para o desenvolvimento da vida vegetal. A presença de cátions de ferro e alumínio tem uma tendência em absorver ânions de fósforo, vindo a impedir o crescimento da planta pela indisponibilidade de fósforo que é indispensável para a vida animal e vegetal (SOUZA, et al.,2001).

A principal fonte de fósforo é oriunda de rochas fosfáticas. Seu comércio teve início no século 19, no ano de 1847, quando foi extraída cerca de 500 toneladas, e gradativamente foi aumentando no decorrer dos anos. Nos dias atuais, somente para indústria de fertilizante é destinado uma fatia de 93% de toda produção mundial (PHOSPHORUS RESEARCH BULLETIN, 2004). Segundo Bigarella (1985), as rochas são agregados formados por um ou mais tipos de minerais, sendo eles de origem vulcânica ou formado por material orgânico, podendo ser classificados em: ígneas, metamórficas e sedimentares. As rochas metamórficas passam por transformações em condições de elevadas temperaturas e pressão,

gerando novas texturas ou minerais. As rochas sedimentares são decorrentes da degradação de outros tipos de rochas, devido ao intemperismo de eventos naturais como chuva e vento e variação de temperatura. As rochas ígneas são formadas do magma que é expelido em altas temperaturas pelos vulcões, e na superfície terrestre em condições de menores temperaturas, esse material se solidifica e forma as rochas (MARANGON, 1995), (BIGARELLA, 1985).

O principal minério com fonte de fósforo é a apatita. O mesmo pode ter uma grande variação de P₂O₅, havendo possibilidade de variar entre 5-30%. O minério apatita pode ser encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. A apatita possui outras denominações como: flúor-apatita, cloro-apatita, hidroapatita e carbono-apatita (SOUZA, 2001). O minério apatita é encontrado em diversos depósitos no mundo. No Brasil são localizados em algumas cidades como: Catalão-GO, Araxá-MG e Tapira-MG. As apatitas podem ter inúmeras variações químicas, físicas e físico-químicas. Apresenta uma dureza de cinco na escala de Mohs e uma densidade de 3,1 a 3,2 g.cm⁻³. Nos seus

diversos depósitos são possíveis encontrar reservas complexas com impurezas, vindo a interferir na disponibilização do fósforo e prejudicando sua disposição a planta (SOUZA, 2001). Pode apresentar diversas cores, havendo uma variação devido a quantidade de manganês (Mn) presente, ou podendo ser devido a uma oxidação com esse elemento (DEER, 2000).

O principal emprego do minério apatita é na produção de ácido fosfórico, sendo na maioria dos casos destinados a indústria química para a produção de fertilizantes fosfatados. O ácido fosfórico pode ser produzido por diferentes processos, onde o minério apatita após passar por algumas etapas como, extração e moagem, é destinado ao processo químico da produção do ácido fosfórico. A rocha é submetida a uma pré-mistura em reatores de agitação contínua, onde ocorre uma dispersão com os reagentes para manter a homogeneidade e aumentando sua velocidade de reação. O ácido fosfórico pode apresentar teores que variam entre 28-30% de P_2O_5 e podendo alcançar de 50-52% de P_2O_5 após a etapa de evaporação (TOME, 2012).

Em uma etapa de solubilização de rocha fosfática, o mais comum é usar ácidos minerais: ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e em casos ácido clorídrico. São utilizados ácidos devido à transformação total ou parcial dos fosfatos tricálcicos contidos em alguns tipos de rocha fosfática. A adição de ácido concentrado é destinada para uma acidulação total, para obter o ácido fosfórico destinado a indústria química de fertilizantes ou produtos químicos. Um dos principais empregos desse ácido é para produção de fertilizantes do tipo fosfato monoamônico (MAP) e o superfosfato triplo (BALLIO, 1981). As rochas além de serem solubilizadas em ácidos minerais, são capazes de solubilizar em soluções do tipo: citrato neutro de amônio, ácido cítrico 2% e ácido fórmico 2%. As rochas fosfáticas são capazes de disponibilizar P_2O_5 solúvel em água, sendo um indicativo de presença de fosfato monocálcico ou fosfato de amônio, e nessa forma é capaz de ser disponível diretamente ao vegetal (CHIEN, 1993).

O método de solubilização de rocha fosfática em meio a solução de ácido cítrico 2%, foi inicialmente proposto por Wagner no fim século 19, e foi passando por diversas modificações. O método foi usado para determinar P_2O_5 em escórias básicas nos Estados Unidos e aplicado no Brasil para se determinar fósforo em escórias e rochas fosfáticas. Na atualidade é aplicado avaliar fósforo em termofosfatos e fosfatos naturais (ALCARDE, 2009). A solubilidade na extração de ácido cítrico 2% é baseada na complexação do ácido cítrico e suas espécies iônicas e na acidez da solução. O ácido cítrico apresenta fórmula-molecular de $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$ e massa molecular de 210,15 g/mol. Suas constantes de ionização a 25°C são: $K_{ac1} = 8,7 \times 10^{-4}$; $K_{ac2} = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_{ac3} = 4,0 \times 10^{-6}$ para uma solução de ácido cítrico 2%. A solução nessas condições, apresenta uma molaridade de 0,285 M.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a quantidade de P_2O_5 em rochas fosfáticas de diferentes regiões do mundo no intuito de evidenciar o fósforo e solubilidade em solução de ácido cítrico a 2%.

A porcentagem de fósforo pode afetar a produção agrícola drasticamente, principalmente no início do ciclo, sendo associado à baixa produção de sementes e a produtividade de cereais (GRANT et al., 2001).

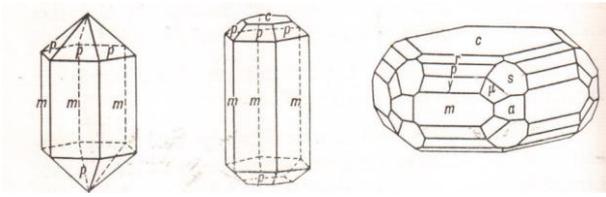
O minério apatita pode apresentar uma variedade de representações, descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de apatita encontradas

Apatita	Fórmula
Flúor-apatita	$Ca_5(PO_4)_3F$
Cloro-apatita	$Ca_5(PO_4)_3Cl$
Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Carbonato-apatita	$Ca_5(PO_4,CO_3,OH)_3(F,OH)$

Sua cristalografia é hexagonal, bipiramidal, havendo frequência em cristais prismáticos longos, podendo encontrar alguns prismáticos curtos ou tubulares (DANA, 1969).

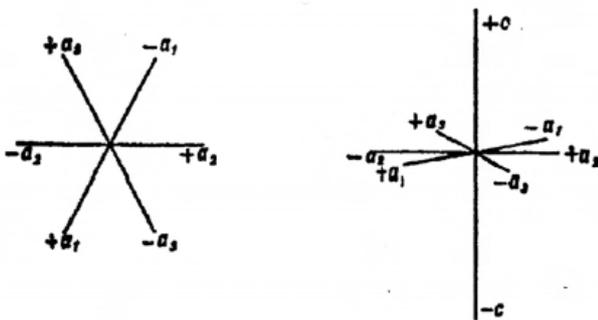
Figura 1 - Hábitos cristalinos da apatita



Em sua composição, o flúor, hidroxila e cloro, podem substituir o PO_4 , produzindo carbonato-apatita. O manganês pode também substituir parcialmente o cálcio (DANA, 1969).

Propriedades Química e Físicas

As apatitas apresentam sistema cristalográfico hexagonal com quatro eixos cristalográficos, onde três dos eixos a , localizado em um plano horizontal, havendo o mesmo comprimento com formação de ângulos de 120° entre eles. Já o quarto eixo c é localizado na vertical, perpendicularmente aos eixos a e com comprimento diferente, conforme pode ser observado na Figura 2 dimensões a e c caracterizam células unitárias (SILVA, 2000).

Figura 2 - Eixo cristalográfico nos planos a e c 

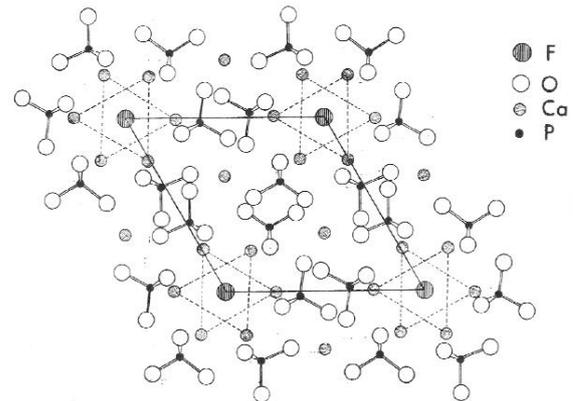
Segundo Silva, estruturalmente, as hidroxiapatita e a cloroapatita, são semelhantes, diferente quanto a dimensões de célula unitária, afetada pelos diferentes tamanhos dos íons Cl^- , F^- e OH^- . O cloro, flúor e a hidroxila se substituem na fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, formando extremos da série isomórfica.

A Tabela 2 mostra a proporção entre eixos (DEER, 2000) e a Figura 3 a estrutura espacial da apatita.

Tabela 2 - Parâmetros da malha para membros extremos do grupo da apatita

Apatita	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a
Flúor-apatita	9,36	6,88	0,735
Cloro-apatita	9,64	6,78	0,703
Hidroxiapatita	9,42	6,88	0,730
Carbonato-apatita	9,36	6,90	0,740

Figura 3 - Estrutura da apatita: arranjo atômico



Aplicação ao Ácido Fosfórico

A apatita como outros minérios fosfatados, são a principal matéria-prima para a geração de ácido fosfórico, tornando assim o principal elemento para a produção dos fertilizantes fosfatados. A partir do ácido fosfórico são produzidos fertilizantes de altos teores de fósforo, podendo variar entre 18%-52% de P_2O_5 (SOUZA, 2001).

A produção do ácido fosfórico se baseia em três tipos de processos; anidro, hemihidrato-HH e dihidrato-DH. O minério é extraído, submetido a moagem, para que favoreça o contato com os reagentes, aumentando com isso a solubilidade entre eles.

A eficiência na produção de ácido fosfórico pode variar devido a dispersão de fósforo disponível em cada rocha de apatita. A solubilidade da apatita no meio reacional pode variar decorrente a impurezas existentes, interferindo sobre a cinética de reação.

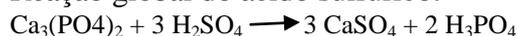
Pode ocorrer um aumento na solubilidade da apatita com a entrada de CO_3^{-2} , ocasionando uma redução no eixo a , que indica uma diminuição na estabilidade química, havendo então uma solubilidade

crescente e proporcionalmente ao aumento da relação molar do CO_3/PO_4 (SILVA, 2000). Esses detalhes mostram que a solubilidade da apatita varia de acordo com a composição da rocha.

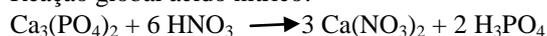
SOLUBILIDADE

As reações globais ocorridas na solubilização de rocha fosfática utilizando os ácidos minerais: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, são:

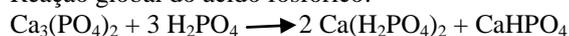
Reação global do ácido sulfúrico:



Reação global ácido nítrico:



Reação global do ácido fosfórico:



A partir da data de 27/01/1961 no decreto de 50.146 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), foi empregada a utilização dessa solução na proporção de extração de 1:300 (1g em 300 mL), empregado também em misturas de fertilizantes contendo rocha fosfáticas (ALCARDE, 2009).

É evidente que há um aumento no teor de P_2O_5 na extração de proporção de 1:300 em relação a 1:100, devido a quantidade de extrator empregado havendo uma capacidade maior de solubilização e disponibilidade de fósforo (CATANI, 1970).

Segundo CATANI (1960), a granulometria do material pode vir a influenciar na solubilidade dos fosfatos. A relação granulométrica tem função de aumentar a superfície de contato, quanto menor a partícula do grão, maior é essa superfície de contato, havendo a capacidade de aumentar sua solubilização e obtendo valores elevados de P_2O_5 .

A solubilidade na extração de ácido cítrico 2% é baseada na complexação do ácido cítrico e suas espécies iônicas e na acidez da solução.

O ácido cítrico $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ é um ácido tripótico. A solução de ácido cítrico 2% (0,095 M) tem um pH próximo de 2,0 e representada pela espécie H_3Citr , podendo ser apresentada em menor quantidade pela espécie

H_2Citr^- . Na forma de H_3Citr forma complexos com cátions de Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} . Não há formações de complexos com o cátion Al^{3+} .

É esperado que nos fosfatos cálcicos a ação de solubilização seja maior do que os fosfatos de ferro e alumínio, e dos fosfatos de ferro maiores do que os de alumínio nesse tipo de extração.

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais, amostras das apatitas empregadas nos testes (Tabela 3) e os instrumentos para as análises foram disponibilizados pela Labfert Análises LTDA, situada na cidade de Uberaba-MG. Todas as determinações seguiram a metodologia oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução Normativa nº3, publicada no Diário Oficial da União em 2014 e os testes foram realizados em duplicata. Foram empregadas extrações em diferentes proporções apatita: solução de ácido cítrico, conforme mostrado na Tabela 4. Foram determinadas as absorbâncias em espectrofotômetro digital, modelo Biospectro SP-22, Figura 4. As porcentagens mássicas de P_2O_5 foram calculadas usando a Equação 1:

Tabela 3. Identificação das rochas.

Identificação N°	Amostras	Região de Origem
1	Rocha Serra do Salitre	Minas Gerais - Brasil
2	Rocha Bayóvar	Peru
3	Rocha Lagamar	Minas Gerais - Brasil
4	Rocha Cajati	São Paulo - Brasil
5	Rocha Catalão	Goiás - Brasil
6	Rocha Irecê	Bahia - Brasil
7	Rocha do Chile	Chile
8	Rocha Marrocos (Cinza)	Marrocos
9	Rocha Angico	Bahia - Brasil
10	Rocha Marrocos (Branca)	Marrocos

$$P_2O_5(\%) = \frac{E \cdot C}{A \cdot G} \cdot 0,005 \quad (1)$$

C = concentração de P_2O_5 na solução da amostra, leitura em mgL^{-1} .

E = Volume de ácido cítrico em mL.

A = volume da alíquota tomada para leitura (mL).

G = massa inicial da amostra (g).

Tabela 4 - Relação de massa e volume; apatita: solução de ácido cítrico

Relação	1:100	1:200	1:300
Massa da amostra (g)	1,000	1,000	1,000
Volume de ácido cítrico 2% (mL)	100	200	300

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises espectrométricas em $\%P_2O_5$ são mostrados na Tabela 5. Em todas as rochas houve uma variação considerável nas extrações de P_2O_5 . Aumentando o volume de solvente, melhor foi a solubilidade da rocha.

Tabela 5 – Resultados do $\%P_2O_5$ em diferentes relações apatita: solução de ácido cítrico

Identificação	1:100	1:200	1:300
Rocha Serra do Salitre	2,76	5,31	6,34
Rocha Bayóvar	7,12	24,16	27,82
Rocha Lagamar	5,79	9,65	11,78
Rocha Cajati	0,33	1,06	1,64
Rocha Catalão	4,09	7,02	9,29
Rocha Irecê	3,3	6,86	9,35
Rocha Chile	9,85	15,84	17,92
Rocha Marrocos - Cinza	9,46	15,34	18,55
Rocha Angico	1,42	1,69	1,94
Rocha Marrocos - Branca	11,11	19,91	24,9

CONCLUSÃO

As amostras de rochas: Cajati e Angico apresentaram solubilidade percentual em massa abaixo de 2%, o que indica que essas rochas fosfáticas apresentam baixa solubilidade em água e em solução de ácido

Figura 4 - Amostras preparadas para leitura no espectrofotômetro digital.



cítrico a 2%, provavelmente, devido às propriedades físicas, químicas, físico-químicas, estrutura cristalina, porosidade e granulometria. Existe um grupo de rochas com solubilidade intermediária e outras muito solúveis: Bayóvar e Marrocos-Branca, as quais ultrapassam a solubilidade de 25%. A estrutura cristalina e caracterização das partículas são úteis para avaliar os resultados experimentais e podem explicar a baixa solubilização de determinadas rochas. Para aplicações específicas a Tabela 5 e útil para aplicações industriais, na seleção de rochas a serem processadas. Os adubos fosfatados solúveis em ácido cítrico não são solúveis em água, mas são facilmente solúveis em soluções aquosas ácidas ou ácidos fracos como a 2% de ácido cítrico, contendo fósforo na forma disponível. Os fertilizantes solúveis em ácidos fracos são adequados para os solos ácidos, onde podem facilmente se dissolver e ficar disponíveis para as plantas.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, J. C. (2009), Manual De Análises De Fertilizantes. Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz. Piracicaba-SP. 259 p.
- BALLIO, L. A. (1981), Processo De Solubilização Da Rocha Fosfática Através Da Implementação Do Uso Da Uréia. II Encontro Nacional de Rocha Fosfática. Instituto Brasileiro de Fosfato. p.141-164.

- BIGARELLA, J. J. (1985), Rochas do Brasil. Rio de Janeiro (RJ): Livros Técnicos Científicos, 310 p, il.
- CATANI, R. A. (1970), A Solubilidade De Fosfatos Naturais Em Solução De Ácido Cítrico A 2%, Na Proporção De 1:200. Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 14 f.
- CATANI, R. A, PELLEGRINO, D. (1960), Solubilidade De Fosfatos Naturais Em Solução De Ácido Cítrico A 2%: Modificação Nas Condições De Agitação. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. p.247-254.
- CHIEN, S. H. (1993), Solubility Assessment For Fertilizer Containing Phosphate Rock. International fertilizer development center (IFDC). Research and development division. p. 93-99.
- DANA, James D. Manual de mineralogia. Rio de Janeiro (RJ): Livro Técnico, 1969. 2v, il.
- DEER, W. A. (2000), Minerais constituintes das rochas: uma introdução. 2. ed. -. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, Serviço de Educação e Bolsas. 727 p., il. Inclui bibliografia e índice. ISBN 9723108461 (broch.).
- GRANT, C. A. et.al. (2001). A Importância Do Fósforo No Desenvolvimento Inicial Da Planta, Potafos – Associação Brasileira Para Pesquisa Da Potassa E Do Fosfato, Piracicaba-SP. Set, 2001.
- MAPA. (2014), Instrução Normativa nº03, MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTES MINERAIS, ORGÂNICOS, ORGANOMINERAIS E CORRETIVOS. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Diário Oficial. 220 p.
- MARANGON, M. (1995), Elementos De Geologia. Departamento de Transportes e Geotecnia. Universidade de Juiz de Fora.
- SILVA, R. M. (2000), Contribuição ao projeto de reatores de ácido fosfórico para processamento de concentrados apatíticos brasileiros. Tese Doutorado EP.USP. São Paulo,
- SOUZA, A.E; FONSECA, D. S. (2001), Fosfato. Dnpm- Departamento Nacional De Produção Mineral p. 546-568.
- TOME, C. H. (2012), Acidulação de Rocha Fosfática. 2012. 62 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade de Uberaba, Uberaba-MG.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG pelo suporte dado à apresentação deste trabalho no ENEMP 2017.