



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC 5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO**

**COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA
DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM FERTILIZANTE**

ALUNA: Roberta Miguel de Paula

ORIENTADOR: Químico Clóvis Goulart de Bem

SUPERVISORA: Prof^a Dra. Iolanda da Cruz Vieira

Florianópolis/SC
Junho/2005

ROBERTA MIGUEL DE PAULA

**COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA
DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM FERTILIZANTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, do Curso de Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolvido no semestre 2005.1.

Orientador: Químico Clóvis Goulart de Bem
Supervisora: Prof^a Dra. Iolanda da Cruz Vieira

Florianópolis

Junho/2005

COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM FERTILIZANTE

Roberta Miguel de Paula

*Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharel em
Química, no curso de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.*

Químico Clóvis Goulart de Bem
Orientador CIDASC

Profª Drª Iolanda da Cruz Vieira
Supervisora QMC – UFSC

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Augusto dos S. Madureira
QMC – UFSC

MSc. Heloísa França Maltez
QMC – UFSC

Junho de 2005

AGRADECIMENTOS

Há muitas pessoas que quero agradecer ao longo deste período pela manifestação de apoio compreensão, carinho e amizade.

Em primeiro lugar um agradecimento todo especial a minha mãe Zuleide pela confiança e incentivo para realização deste trabalho, a minha irmã Renata por ouvir minhas reclamações. A meus avós, tias(os) pelo carinho e incentivo, aos meus primos(as) pelos momentos agradáveis e as brincadeiras.

Ao meu noivo Carlos, pelo apoio em todos os momentos, e pelo amor dedicado.

Agradeço a Deus, porque ele sempre esteve guiando meu caminho!

Aos amigos que fiz durante todo o curso, pelo companheirismo, apoio, dedicação e carinho.

Agradeço a CIDASC pela oportunidade de estagiar e adquirir conhecimentos, em especial ao Max e ao Clóvis. E aos companheiros de Laboratório de Fertilizantes: Beto, Luciana e ao Kaka, pelo apoio e amizade.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

E a universidade que proporcionou um ensino gratuito e de qualidade.

ÍNDICE

Índice de Figuras.....	7
Índice de Tabelas.....	8
Índice de Abreviações.....	9
Resumo.....	10
1. Introdução.....	11
1.1 Fertilizantes	11
1.1.1 Nutrientes da Planta.....	12
1.1.2 Natureza Física.....	13
1.1.3 Natureza Química.....	13
1.1.4 Garantias Legais.....	13
1.1.4.1 Inspeção – Fiscalização – Análise Fiscal – Análise Pericial	14
1.2 Fósforo.....	15
1.2.1 Matéria-prima e Fontes convencionais.....	15
1.2.2 Reação dos fosfatos solúveis no solo.....	15
1.3 Determinação de Fósforo em Fertilizantes.....	16
1.3.1 Técnicas Padrões de extração.....	17
1.4 Determinação de Fósforo solúvel em Citrato Neutro de Amônio em Fertilizante.....	18
1.4.1 Método gravimétrico.....	18
1.4.2 Método Espectrofotométrico.....	19
2. Objetivos.....	21
2.1 Objetivos Específicos.....	21
3. Materiais e Métodos.....	22
3.1 Equipamentos.....	22
3.2 Reagentes e Soluções.....	22
3.3 Procedimento Experimental.....	23

3.3.1	Seleção e preparo das amostras.....	23
3.3.2	Método Gravimétrico.....	24
3.3.2.1	Extração de fósforo em fertilizante - Método Oficial.....	24
3.3.2.2	Extração de fósforo em fertilizante - Método Simplificado.....	25
3.3.2.3	Método Espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	26
4.	Resultados e Discussão.....	27
4.1	Método Gravimétrico: Oficial e Simplificado.....	27
4.2	Comparação do Método Espectrofotométrico e Método Oficial.....	31
5.	Conclusão.....	36
6.	Referência Bibliográfica.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Quarteador tipo Jones.....	24
Figura 2 - Curva de Calibração	32
Figura 3 - Espectro do complexo vanadomlúbdico	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Garantia de P_2O_5 em relação à alíquota a ser coletada do extrato de Fósforo.....	28
Tabela 2 – Diferenças entre método gravimétrico oficial e simplificado.....	27
Tabela 3 – Garantia de P_2O_5 obtida pelo Método oficial e Método Simplificado.....	29
Tabela 4 – Garantia de P_2O_5 obtida pelo Método oficial e Método Espectrofotométrico	33

ÍNDICE DE ABREVIações

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

CIDASC – Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina

CNA – Citrato Neutro de Amônio

MAP – Fosfato monoamônico

DAP – Fosfato diamônico

RESUMO

Fertilizante é toda substância mineral ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes e é aplicado no solo para repor os nutrientes que ficam escassos pelo uso intensivo. O Brasil produz por ano, 300 milhões de toneladas de fertilizantes e para garantir a qualidade da produção e comercialização, conta com a colaboração do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e dos estados. Por isso, faz-se necessário também a revisão das metodologias, tanto para seu aprimoramento como a inclusão de novas técnicas. Neste trabalho, estão sendo avaliadas as metodologias para determinação de fósforo solúvel em Citrato Neutro de Amônio pelo método gravimétrico oficial adotado pelo MAPA, o método gravimétrico simplificado e o método espectrofotométrico. Comparando o método gravimétrico oficial, o método simplificado leva a metade do tempo para a determinação e metade dos reagentes, podendo substituí-lo com a mesma qualidade. Assim como o método espectrofotométrico também pode substituir o método oficial, diminuindo o tempo para realização das amostras fornecendo maior precisão aos resultados.

1. INTRODUÇÃO

Normalmente as plantas são capazes de produzir seu próprio alimento retirando do solo todos os nutrientes que precisam para se desenvolver adequadamente. No entanto, o uso continuado do solo faz com que o mesmo não tenha condições de suprir as necessidades das plantas. É aí que se verifica a necessidade da fertilização realizada pelo homem, garantindo os nutrientes necessários para um crescimento saudável. Além disso, a exata quantidade de cada nutriente para uma determinada planta é um dos requisitos para uma boa colheita.^{1,2}

O Brasil é um país que possui uma produção de fertilizantes agrícolas (300 milhões de toneladas/ ano), logo é necessário um rigoroso controle na produção e comercialização desse produto. Esse controle é realizado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), com apoio e fiscalização dos Estados, que auxiliam no controle da comercialização.^{1,2}

A CIDASC – Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola do Estado de Santa Catarina que entre suas atividades tem um programa de apoio ao setor agrícola que visa o incremento da produção e produtividade através de diagnósticos laboratoriais, a fim de verificar se o produto está dentro de especificações. Os resultados dessas análises podem gerar várias penalidades administrativas, inclusive multa e fechamento de empresas que produzem fertilizantes de má qualidade.³

A CIDASC é uma empresa de economia mista, vinculada à Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural e da Agricultura, criada com a finalidade de ser uma instituição prestadora de serviços. Foi criada pela Lei nº 5.516 de 28/02/79, depois alterada pela Lei nº 9.831 de 17/02/95 e constituída por Assembléia Geral em 27/11/79, quando foi aprovada a subscrição de capital, seu Estatuto Social e eleitos os membros do Conselho de Administração.³

1.1 Fertilizantes

Fertilizantes ou adubos são todas substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes. São classificadas como *macronutrientes primários* conhecidos como N P K (nitrogênio, fósforo e potássio); *macronutrientes secundários* que são os elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre(S), e *micronutrientes* que são os elementos boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn).¹⁻⁵

1.1.1 Nutrientes da Planta

- O Nitrogênio faz parte da molécula de clorofila, indispensável à fotossíntese, o que promove a coloração verde das folhas. O nitrogênio favorece o crescimento rápido da planta, produzindo raízes fortes, auxiliando no desenvolvimento das folhas e do colmo e é integrante das proteínas vegetais.^{2,4,5,9}
- O Fósforo faz parte de compostos essenciais ao metabolismo vegetal (adenosinas, fosfolipídios, ácidos nucleicos, etc) que participam de fenômenos importantes como a respiração, fotossíntese e comunicação genética. O fósforo estimula o crescimento e formação das raízes, auxilia na floração e na formação de grãos e sementes, acelera a maturação, favorece o desenvolvimento das bactérias no solo melhorando o valor dos alimentos e forrageiras.^{2,4,6-9}
- O Potássio auxilia as enzimas que atuam na fotossíntese e na respiração. Auxilia também a formação de amidos (amido no grão) e açúcares, dá vigor as plantas aumentando-lhes a resistência (colmo resistentes e raízes abundantes), melhora a qualidade dos frutos promovendo assim maiores colheitas e melhor desenvolvimento dos grãos e sementes.^{2,4,5,9}

Quimicamente os fertilizantes são classificados em *inorgânicos ou minerais* sendo constituídos por compostos inorgânicos e também constituídos

por compostos orgânicos sintéticos. São classificados em *fertilizantes básicos* ou *simples* formados fundamentalmente de um único composto químico, contendo um ou mais nutrientes vegetais sejam eles macro ou micronutrientes. *Fertilizantes mistos ou misturas* são resultados de uma mistura de dois ou mais fertilizantes básicos. *Fertilizante complexo* é o que contém dois ou mais nutrientes resultantes de processo tecnológico em que se formam dois ou mais compostos químicos e *fertilizantes orgânicos* constituídos de compostos orgânicos de origem natural.^{1,2,4-9}

1.1.2 Natureza Física

A forma física de um fertilizante é um aspecto de fundamental importância tanto do ponto de vista agrônomo, como em relação ao seu manuseio, transporte, armazenamento e aplicação e podem ser encontrados no estado sólido, líquido e gasoso.^{1,9}

A *granulometria* diz respeito ao tamanho das partículas que é uma importante característica dos fertilizantes, pois todos os fenômenos que dependem do contato, como a velocidade de dissolução e a higroscopicidade, são intensificados ou reduzidos em função dessa característica.^{1,4,5,9}

A *fluidez* relaciona à capacidade de livre escoamento do fertilizante por determinados espaços, ou seja, a eficiência da distribuição mecânica dos mesmos. No caso de fertilizante sólido, está relacionado com a higroscopicidade, uniformidade e forma das partículas.^{1,4,5,9}

1.1.3 Natureza Química

Os nutrientes vegetais estão presentes nos fertilizantes sob forma de diferentes compostos químicos. Estas diferentes formas ou compostos químicos além de apresentarem diferentes graus de solubilidade apresentam comportamento variado no solo, influenciando de maneira diferenciada determinadas características como pH e salinidade.^{1,4,5,9}

1.1.4 Garantias Legais

As garantias legais referem-se à concentração de cada nutriente em um fertilizante, seja simples ou uma formulação. As garantias são indicadas pela empresa produtora. Cabe ao MAPA verificar se os fertilizantes, realmente contêm os teores garantidos de nutrientes. Para isso conta com ajuda de laboratórios em todo país, inclusive o da CIDASC.^{1,9}

Há uma tolerância legal para o estabelecimento de garantias. O limite de tolerância incide sobre os nutrientes considerados na forma individual e na somatória dos mesmos. Individualmente, a tolerância para os macronutrientes N, P₂O₅ e K₂O varia de 10 a 15% dependendo da concentração na formulação. Para os macronutrientes secundários (Ca, Mg e S) e os micronutrientes, quando em misturas, a tolerância é de 30%. Já na somatória N P K a tolerância é menor, pois o índice não pode ultrapassar 5%.^{1,9}

Em decorrência do não cumprimento das garantias à empresa poderá sofrer punições como multa ou até o fechamento da empresa em caso grave de erro. Sendo então o processo de fiscalização arquivado e instaurando-se sindicância para apuração de responsabilidade.^{1,9}

1.1.4.1 Inspeção – Fiscalização – Análise Fiscal – Análise Pericial

Segundo o Decreto N° 86.955 de 18 de fevereiro de 1982, inspeção é a constatação das condições higiênico-sanitárias e técnicas dos produtos ou estabelecimentos e fiscalização é a ação externa e direta dos órgãos do Poder Público destinado à verificação do cumprimento das disposições aplicáveis ao caso, e é realizada pelo agente fiscal, um funcionário do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento ou órgão conveniado, credenciado para exercer as atividades de inspeção e fiscalização.^{1,9}

A análise fiscal é procedimento laboratorial para identificar ocorrências de adulterações, falsificações e fraudes desde a produção até a comercialização do fertilizante. A análise pericial ou Perícia de Contraprova é a determinação analítica realizada por peritos, em amostras de fertilizantes, quando da contestação da análise fiscal condenatória.^{1,9}

1.2 Fósforo

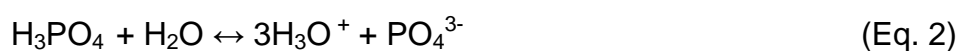
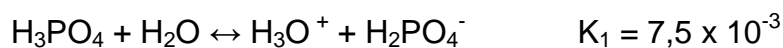
1.2.1 Matéria prima e fontes convencionais

Concentrado fosfático é o nome que se dá ao produto do processamento de beneficiamento da rocha fosfática. Esse minério beneficiado provém da região do Triângulo Mineiro e em Goiás, nas reservas de Tapira, Patos de Minas, Catalão e outras, que formam umas das maiores jazidas de fosfato da América Latina.^{2,7,8}

As fontes de fósforo encontradas hoje são os fosfatos de rocha moída, que sofreram ataque ácido para formar os superfosfatos, com calor para formar os termofosfatos, ou ainda, com amônia e ácido fosfórico, para obtenção de MAP(fosfato monoamônico) e DAP(fosfato diamônico). Além dessas reservas já citadas, principalmente nos últimos dez anos, se intensificou o uso dos fosfatos naturais reativos, procedentes de Arad e Carolina do Norte.^{2,7,8}

1.2.2 Reação dos fosfatos solúveis no solo

Quando é aplicado superfosfato triplo ou simples (fosfato monocálcico $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ao solo, ocorre imediatamente uma reação de hidrólise com a formação de ácido fosfórico e fosfato dicálcico numa primeira etapa (Equação 1). Devido ao pH natural do solo, o ácido fosfórico se dissocia até a formação de íons H_3O^+ resultando num abaixamento do pH = 1,5 ao redor do grânulo (Equação 2).^{7,5}



A elevada acidez ao redor do grânulo é responsável pela solubilização do Fe e Al de óxidos (Fe_2O_3 e Al_2O_3). O Fe^{3+} e Al^{3+} “livres” são os principais elementos responsáveis pela retenção ou “fixação” do fósforo na forma de

FePO_4 ou AlPO_4 . O fósforo retido ou fixado no solo não é disponível para as plantas. As reações de “fixação” do fósforo são tanto maiores quanto maior for o teor de argila, Fe e Al presente no solo.^{7,5}

Quanto maior o tamanho do grânulo do adubo, mais fósforo ficará disponível para a planta. Se o grânulo for pequeno irá sobrar pouco fósforo para a planta.^{7,5}

1.3 Determinação de Fósforo em Fertilizantes

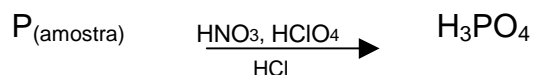
Dentre os nutrientes vegetais contidos nos fertilizantes, o fósforo é o que se apresenta em maior número de formas químicas diferentes, mesmo de uma mesma fonte, tem comportamento variável em função do solo, clima, cultura (planta), forma de aplicação e outros fatores secundários, o que não ocorre com outros nutrientes.^{1,6,7}

Para tentar simular a absorção dos nutrientes dos fertilizantes fosfatados, pesquisadores propuseram “extratores químicos”; os principais extratores estudados são:

- Água: solubiliza com eficiência o ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfato monocalcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), os fosfatos de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, e o polifosfato de amônio $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$; solubiliza muito pouco do fosfato dicálcico (CaHPO_4) e praticamente insolúvel nas demais formas de fósforo presentes nos fertilizantes.^{1,6,7}
- Solução de Citrato Neutro de Amônio ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO}^-)_3 = \text{Citr}^{3-}$): foi proposto com objetivo de avaliar o fosfato dicálcico contido no superfosfato; porém solubiliza com eficiência as demais formas de fósforo, exceto o fosfato tricálcico (apatitas).^{1,6,7}
- Solução de Ácido Cítrico 2% ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 = \text{H}_3\text{Citr}$): proposta para avaliar o fósforo contido nas escórias básicas e solubiliza praticamente todas as formas de fósforo contidas nos fertilizantes, com exceção dos fosfatos de ferro e de alumínio e das apatitas.^{1,6,7}
- Solução de Ácido Fórmico 2% (HCOOH): possui ação solubilizante semelhante a da solução de Ácido Cítrico 2%, porém solubiliza com mais eficiência certos tipos de apatitas.^{1,6,7}

1.3.1 Técnicas Padrões de Extração

1.3.1.1 Fósforo Total: nesta técnica a digestão da amostra é feita com ácidos oxidantes concentrados, onde todo o fósforo é solubilizado e convertido em ácido fosfórico.^{6,7,11}

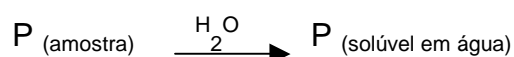


As formas inorgânicas de fósforo são solubilizadas com relativa facilidade, assim como em fósforo contido em materiais orgânicos.

Um dos processos aplicáveis em qualquer fertilizante é a digestão nitro-perclórica (HNO₃:HClO₄), que efetua uma oxidação energética, sendo uma reação perigosa e cara.^{6,7,11}

Outro processo é por via seca (incineração) que é mais barato e menos perigoso, porém deve ser feita em presença de um oxidante Mg(NO₃)₂.6H₂O que garante a oxidação do fósforo e evita a perda por volatilização.

1.3.1.2 Fósforo solúvel em água: a amostra é lavada exaustivamente com pequenas porções e sucessivas de água destilada, até completar um volume desejado.^{6,7,11}



1.3.1.3 Fósforo solúvel em Citrato Neutro de Amônio (pH=7,0): a amostra sofre agitação com solução CNA a 65 °C por 60 minutos, tempo necessário para que as proporções complexantes do citrato complexem com cátions em solução. O íon citrato apresenta-se predominante na forma Citr³⁻ que vai facilitar a complexação de cátions, como por exemplo, Al³⁺, Fe³⁺; e em menor quantidade ele se apresenta Citr²⁻ e Citr⁻.^{6,7,11}

1.3.1.4 Fósforo solúvel em Ácido Cítrico 2%: a amostra junto à solução de ácido cítrico 2% sofre agitação à temperatura ambiente por período de tempo de 30 minutos. A ação solubilizante da solução de ácido cítrico está baseada em dois fatores: complexação do ácido cítrico e seus íons e acidez da solução cujo pH 2,3.^{6,7,11}

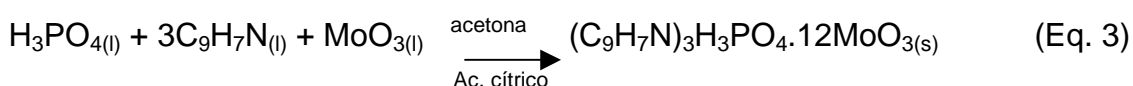
1.4 Determinação de Fósforo solúvel em Citrato Neutro de Amônio em Fertilizante

Existem relatados na literatura, métodos para a determinação de fósforo em fertilizantes, como a determinação volumétrica por reação de neutralização¹⁰ e por complexação com EDTA¹⁰, pelo método gravimétrico^{6,11} e espectrofotométrico pelo método do azul de molibdênio¹⁰ e método do fosfovanadomolibdato.^{10,11,13-15}

1.4.1 Método gravimétrico

Para determinar fósforo em fertilizantes através do método gravimétrico com “Quimociac”, o fósforo precisa estar na forma de ortofosfato. Para isto, a amostra deve ser digerida com ácidos oxidantes concentrados HCl ou HNO₃. O ácido H₂SO₄ não pode ser usado por provocar a formação do ácido molíbdico, principalmente se sulfato de amônio estiver presente, assim converte todas as formas de fósforo em íon ortofosfato (H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻).^{6,11}

Quando uma solução contendo o íon ortofosfato, ácido cítrico, acetona, ácido molíbdico e quinolina é aquecida, é formado o precipitado molibdofosfato. O precipitado é filtrado em cadinho de gooch, sofre secagem a 250°C e depois é pesado na forma anidra (C₉H₇N)₃H₃PO₄.12MoO_{3(s)}, (Equação 3).^{6,11}

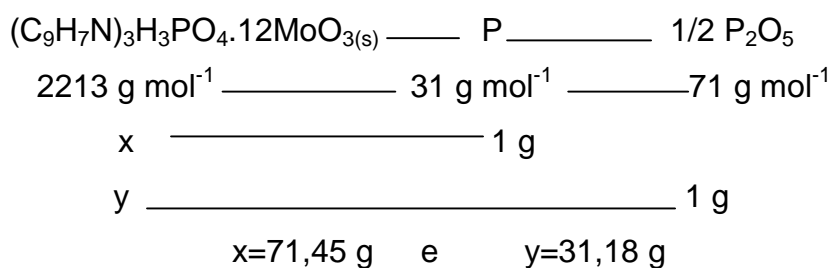


O método é livre de interferências, pois as adições do ácido cítrico e da acetona eliminam a possibilidade de formação do precipitado fosfomolibdato de amônio pela presença do íon NH₄⁺, e do precipitado molibdosilicato de quinolina pela presença de silicatos solúveis.^{6,11}

Os reagentes quinolina e molibdato e ácido cítrico, juntos recebem o nome de “Quimociac” concebido por Hoffman e Wiles (1963), isto é, “quinline, molibdate and citric acid”. No preparo do reagente é importante um repouso de 24 horas para precipitar o fósforo que possa estar contaminando os reagentes e outras impurezas e a acetona que ele deve conter é adicionada após a

filtração, devido a sua alta concentração e poder dissolver alguma impureza que seria precipitada. A quantidade de reagente “Quimociac” recomendada é de 50 mL para um máximo de 25 mg de P₂O₅; essa quantidade é suficiente para precipitação.^{6,11}

O precipitado de fosfomolibdato de quinolina é estável, de característica física e química bem definida e de alta sensibilidade, isto é, a proporção de fósforo nele contido é bastante pequena.⁶



Portanto, 1 g de P proporciona 71,45 g de precipitado ou 1 g de P₂O₅ proporciona 31,18 g. Apesar da sensibilidade do método, recomenda-se uma quantidade mínima de P₂O₅ a ser precipitada a fim de que a incidência dos erros analíticos sobre o resultado seja mínima.^{6,11}

As condições de separação e secagem do precipitado, separação em cadinho de gooch contendo fibra de vidro e secagem a 250°C por 30 minutos é estabelecida por Perrin (1958)⁶. Atualmente utiliza-se o procedimento com cadinho filtrante com placa de vidro sinterizado, recomendado por Johnson (1973).^{6,11}

1.4.2 Método Espectrofotométrico

O método espectrofotométrico usado para a determinação do fósforo solúvel em citrato neutro de amônio, é o método cujo complexo formado é o ácido molibdovanadofosfórico.^{10-11,13-15} Neste método, a determinação do fósforo é feita na forma de íon ortofosfato(H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻) reagindo com vanadato de amônio(NH₄VO₃) e o molibdato de amônio((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) com formação do complexo ácido molibdovanadofosfórico –

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$ que tem cor amarela brilhante e sua absorvância é medida em 400 nm.^{6,10,11,13-15}

Dentre os métodos colorimétricos para a determinação do fósforo¹⁰ o método cujo complexo formado é o ácido molibdovanadofosfórico ácido molibdovanadofosfórico é o menos sensível; a amplitude ótima de concentração de fósforo é de 5-40 mgL^{-1} , enquanto o método do azul de molibdênio¹⁰ é de 0,1-1,2 mgL^{-1} de fósforo, a menor sensibilidade do método do ácido molibdovanadofosfórico, facilitou sua aplicação em fertilizantes, onde o fósforo ocorre em elevada concentração.^{6,10,11}

O tempo necessário para o desenvolvimento da cor é 10 minutos e a estabilidade da solução colorida é de pelo menos 24 horas.^{6,10,11}

O método é o menos sensível à interferência de outros elementos como silicatos, cátion férrico, cloretos, fluoretos, óxido de nitrogênio e citrato. Pelo fato do citrato poder sofrer complexação do molibdênio na solução vanadomolibdica, usa-se um volume de solução vanadomolibdica de 15 mL e 5 mL de uma solução de CNA (1:10 v/v), que contornam a interferência do citrato.^{6,10,11}

O método espectrofotométrico utiliza uma curva padrão, isto é, um gráfico que relaciona as concentrações das soluções padrões do constituinte analisado com as absorvâncias da solução colorida pelas respectivas soluções padrões. A curva deve ser uma reta, obedecendo assim a Lei de Beer.^{6,10,11,15}

Nas curvas padrões deste método ocorrem um ligeiro curvamento a partir do padrão 4,0 mgL^{-1} de P_2O_5 , a grandeza da curva varia com diversas marcas e tipos de aparelhos. Outros cuidados no preparo das soluções padrões devem ser tomados: a solução padrão de KH_2PO_4 este deve ter alto grau de pureza, ser adequadamente preparada^{6,11,13}, e após o preparo armazenar em refrigerador, já soluções padrões como a vanadomolibdica, deve ser descartada após uma semana, pela possibilidade de desenvolver microrganismos. Cuidados quanto ao uso das cubetas e a repetibilidade das leituras também devem ser tomados.^{6,11}

Este método aplica-se na determinação de todas as formas de fósforo: total, solúvel em água, em citrato neutro de amônio mais água e em ácido cítrico 2%.^{6,11}

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar as metodologias gravimétrica e espectrofotométrica, para determinação de fósforo solúvel em citrato neutro de amônio em fertilizantes.

2.1 Objetivos Específicos

- 1- Determinação de P_2O_5 de amostra de fertilizante químico usando o método gravimétrico;
- 2- Determinação de P_2O_5 de amostra de fertilizante químico usando o método gravimétrico simplificado;
- 3- Comparar o método oficial e o simplificado em um grupo de 30 amostras de fertilizantes químicos;
- 4- Determinação de P_2O_5 de amostra de fertilizante químico usando o método espectrofotométrico;
- 5- Comparar os valores de P_2O_5 determinado, usando o método gravimétrico oficial e o espectrofotométrico;
- 6- Comparação dos resultados obtidos, relacionando e indicando o melhor método para a determinação de fósforo solúvel em CNA em fertilizantes químicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

- a) Balança – Shimadzu Modelo AY220;
- b) Chapa aquecedora – Tecnal TE038;
- c) Densímetro;
- d) Estufa - Biomatic;
- e) Espectrofotômetro – FEMTO 432C;
- f) Quarteador – Tipo Jones;
- g) pHmetro – GEHAKA PG2000.

3.2 Reagentes e soluções

- a) Ácido Clorídrico (HCl) 37%
- b) Ácido Nítrico (HNO₃) 65%
- c) Molibdato de Sódio (Na₂MoO₄.2H₂O)
- d) Ácido Cítrico (C₆H₈O₇.H₂O)
- e) Quinolina (C₉H₇N)
- f) Hidróxido de Amônio (NH₄OH)
- g) Solução de Quimociac:

Etapa 1- em um béquer A de 250 mL adicionou-se 150 mL de água destilada e em seguida foram dissolvidos 70 g de molibdato de sódio (Na₂MoO₄.2H₂O). Em um béquer B de 1000 mL, foi acrescentado 150 mL de água destilada onde foram dissolvidos 60g de ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O) e acrescentado 85 mL de ácido nítrico(HNO₃). O conteúdo do béquer A foi transferido para o béquer B.

Etapa 2- em um béquer C de 250 mL com 100 mL de água destilada foi acrescentado 35 mL de ácido nítrico e 5 mL de quinolina (C₉H₇N). O conteúdo deste béquer foi transferido para a solução A e B e deixado em repouso por 24 horas. *Etapa 3-* A solução foi filtrada em papel filtro S & S,589 faixa branca sob funil, em um balão de 1000mL, acrescentando 280 mL de acetona e finalmente completou-se com água destilada.

- h) Solução de citrato neutro de amônio: obtido pela dissolução de 185g de ácido cítrico 99,5% em 500 mL de água destilada, adição de 172,5 mL de hidróxido de amônio 28-30%. Esfriou-se e em seguida o pH foi ajustado a 7,00 ($\pm 0,05$), assim como a densidade a $1,09 \text{ gmL}^{-1}$ com ácido cítrico ou hidróxido de amônio.
- i) Solução Padrão (KH_2PO_4): foram pesados e transferidos para um balão de 1000 mL 0,9588g de KH_2PO_4 , previamente seco por 2 horas e a 105°C . O balão foi completado com água destilada, homogeneizado e armazenado em refrigerador.
- j) Solução Vanadomolibdica: em um béquer de 400 mL, foi aquecido a 80°C 250 mL de água destilada e em seguida foram dissolvidos 20 g de molibdato de amônio. Em um segundo béquer de 400 mL foi aquecido a temperatura de 80°C , 120 mL de água destilada e foi dissolvido 1 g de metavanadato de amônio, depois de esfriar foi adicionado a solução 180 mL de ácido nítrico. Ao final, a solução de molibdato foi vertida na solução de metavanadato aos poucos e sob agitação, o conteúdo foi transferido para um balão de 1000 mL, completado o volume com água destilada, homogeneizado e armazenado.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Seleção e Preparo das Amostras

Foram selecionadas 30 amostras de fertilizantes minerais sólidos, com teores (garantias) variadas de fósforo, entre aquelas analisadas na rotina do laboratório da CIDASC.

Essas amostras foram enviadas pelo MAPA para que fosse comprovada a garantia especificada pela empresa que produziu o fertilizante.

As amostras selecionadas foram homogeneizadas e divididas, por quarteação utilizando um quarteador tipo Jones (Figura 1), em duas frações iguais. Uma das frações destina-se a análise química e outra é armazenada.

1,6,11,12

A fração que é destinada à análise química é moída e passada em peneira com malha de 0,42mm (ABNT nº 40), onde é novamente homogeneizada e guardada.^{1,6,11,12}

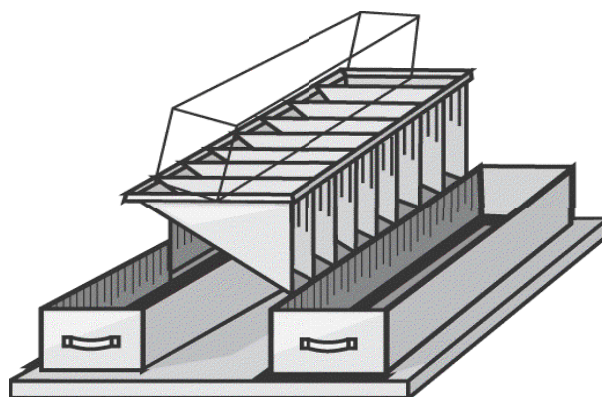


Figura 1 – Quarteador tipo Jones

3.3.2 Método Gravimétrico.^{6,10,11,13,17}

3.3.2.1. Extração de Fósforo em Fertilizante - Método Oficial^{6,11-13,15}

Foi pesado uma massa de 1,0g da fração destinada para análise química, transferido para um papel filtro S & S,589 faixa branca, adaptado em um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 500mL. Essa amostra foi lavada com 12 porções de água destilada para garantir o máximo da extração de fósforo solúvel em água. Após lavagem, foi transferido o papel filtro com o resíduo para um erlenmeyer de 250 mL que continha 100 mL de CNA previamente aquecido a 65°C. O erlenmeyer foi fechado com uma rolha e levado a uma estufa a 65°C com agitação contínua durante 1 hora. Depois de uma hora, retirou-se o erlenmeyer do agitador esperou-se esfriar e com muito cuidado o conteúdo foi transferido para o balão de 500 mL que já continha o fósforo solúvel em água. O balão volumétrico de 500 mL foi completado com água destilada, homogeneizado e deixado em repouso durante 2 horas.

Para a determinação de fósforo, foi coletado uma alíquota de 10 mL ou 25 mL do balão, dependendo da garantia da amostra (Tabela 1)

Tabela 1 – Garantia do fertilizante e a alíquota a ser usada na determinação.

Garantia de P ₂ O ₅ (%)	Alíquota (mL)
0 – 10	25 mL
Acima de 10	10 mL

A alíquota coletada, foi transferida para um béquer de 400mL e acrescentado 10 mL de ácido nítrico (1:1 v/v) e diluída a solução a 100 mL com água destilada. Em seguida, levada para aquecimento e fervida durante 10 minutos a temperatura ± 103 °C. Foi adicionada 20 mL de solução “Quimociac” após 10 minutos, fazendo com que o fósforo presente na solução fosse precipitado. O béquer foi retirado e levado à temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado à vácuo em cadinho de gooch e lavado com água, levado a estufa a 250°C durante 30 minutos para a secagem. Após 30 minutos o cadinho foi esfriado em dessecador e pesado como (C₉H₇N)₃H₃PO₄.12MoO₃(s).

3.3.2.2. Extração de Fósforo em Fertilizante - Método Simplificado.^{6,11}

Uma massa de 0,5 g de amostra de fertilizante foi transferido para um béquer de 100 mL e adicionado 20 mL de CNA. O béquer foi coberto com vidro de relógio e aquecido até a fervura suave por 10 minutos. Depois da fervura e a temperatura ambiente, o conteúdo do béquer foi transferido para um balão de 250 mL e o volume foi completado com água destilada. Depois de homogeneizado, foi pipetada uma alíquota da mesma forma como no método oficial, de acordo com a garantia, e colocado em um béquer de 400 mL, acrescentando 10 mL de ácido nítrico (1:1 v/v) e em seguida diluído a 100 mL com água destilada. Levou-se o béquer à chapa de aquecimento até a fervura por mais 10 minutos e adicionado mais 20 mL de “Quimociac” e esperou-se 1 minuto para retirá-lo da chapa. Após retirar o béquer da chapa, teve-se o cuidado de agitar umas 3 ou 4 vezes durante o resfriamento. À temperatura ambiente, o conteúdo foi filtrado em cadinho de gooch, previamente seco a 250°C, e lavado com água destilada. O cadinho foi levado em seguida para uma estufa à 250°C por 30 minutos, e após esse tempo ele foi esfriado em dessecador em seguida pesado.

3.3.2.3.Método Espectrofotométrico usando Ácido Molibdo vanadofosfórico.^{6,10,11,13-15,18}

Para a construção da curva de calibração foram numerados 8 balões volumétricos de 50 mL, adicionando em cada um 15 mL de solução vanadomolibdica, 5 mL de CNA (1:10 v/v) e alíquotas respectivamente de 0,5 mL a 4,0 mL de solução padrão de KH_2PO_4 (0,5 mg de P_2O_5), completados com água destilada, homogeneizados e deixados em repouso durante 10 minutos antes da leitura.

Para a extração de fósforo da amostra de fertilizante, uma massa de 0,5 g foi transferida para um béquer de 100 mL, adicionada 25 mL de solução de CNA, coberto com um vidro de relógio e levado à aquecimento até a fervura durante 10 minutos. Depois desse tempo, o béquer foi deixado esfriar a temperatura ambiente e o conteúdo transferido para um balão de 250 mL, com o cuidado de lavar o vidro de relógio e recolher a porção no béquer e também ser transferido para o balão. O balão foi completo com água destilada, e homogeneizado. Para recolher a alíquota do extrato foi necessário filtrar em papel S&S 589 faixa branca, onde os primeiros 20 ou 30 mL foram desprezados.

Para a determinação, foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL, alíquotas dos extratos preparados que continham no mínimo 0,5 mg de P_2O_5 . Quando as alíquotas eram inferiores a 5,0 mL, completou-se um volume com CNA (1:10 v/v).

Essas alíquotas foram transferidas para os balões, adicionado 15 mL de solução vanadomolibdica, completou-se o volume com água destilada, homogeneizou-se e esperou-se 10 minutos para fazer as leituras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Método Gravimétrico: Oficial e Simplificado

Inicialmente, a metodologia utilizada para a determinação de fósforo solúvel em citrato neutro de amônio, foi o método gravimétrico oficial. Este método é assim chamado por ser adotado oficialmente pelo MAPA, porém como é um método cuja determinação é lenta, os laboratórios utilizam um método simplificado para a rotina do laboratório. O método gravimétrico simplificado, foi analisado posteriormente.

É possível observar que a diferença entre os dois métodos está basicamente na primeira etapa onde são feitas às extrações de fósforo. A tabela 2 mostra as diferenças.

Tabela 2. Diferenças entre método gravimétrico oficial e simplificado

OFICIAL	SIMPLIFICADO
Extração de P_2O_5 solúvel em água – lava-se com 12 porções de água	Extração de P_2O_5 solúvel em água - feito junto a extração de CNA
Extração de P_2O_5 solúvel em CNA – aquecimento $\pm 65^\circ C$ + agitação por 1 hora	Extração de P_2O_5 solúvel em CNA – aquecimento a $\pm 103^\circ C$ por 10 minutos
Reagente – X	Reagente - X/2

No método oficial a extração de fósforo solúvel em água é feito através da lavagem com 12 porções sucessivas de água, no método simplificado a extração é feito com a extração de CNA. Para extrair o fósforo solúvel em CNA pelo método oficial, faz a digestão da amostra com a solução de CNA com aquecimento indireto em estufa a $65^\circ C$ sob agitação durante uma hora. No método simplificado a extração de CNA é feito de forma direta em chapa de aquecimento durante 10 minutos sobre fervura chegando-se à temperatura aproximada de $103^\circ C$. Usa-se no método simplificado, praticamente a metade dos reagentes utilizados no método oficial, acarretando numa economia para o laboratório.

As etapas seguintes para determinação de fósforo são as mesmas; para os dois métodos a alíquota a ser coletada do extrato é feita da mesma forma, dependendo da garantia. A tabela 1 fornece a alíquota ser coletada de extrato em relação à garantia.

Tabela 1- Garantia de P₂O₅ em relação à alíquota a ser coletada do extrato

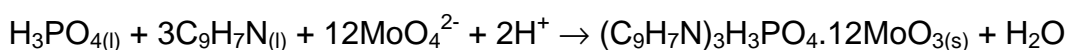
Garantia de P ₂ O ₅ (%)	Alíquota (mL)
0 – 10	25 mL
Acima de 10	10 mL

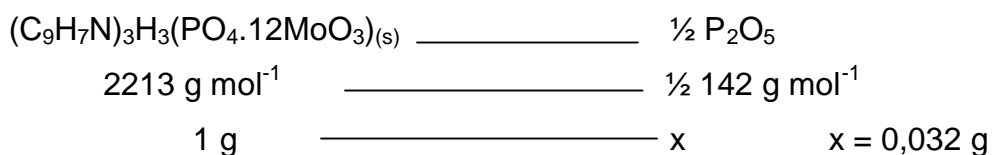
O extrato para os dois métodos sofre a digestão da mesma forma, indo a íon ortofosfato, assim como a adição de solução “Quimociac” para precipitação, a filtração e a secagem em estufa à 250°C são feitas da mesma forma.

Em um dia de trabalho no laboratório, usando o método oficial seriam realizadas determinações de apenas 8 amostras, e pelo método simplificado, como são realizadas 16 amostras em três horas, em um dia poderão ser realizadas a determinação de fósforo em 32 amostras. Para um laboratório que recebe uma grande demanda de amostras, é necessário um método eficiente, de qualidade e que seja capaz de analisar maior número de amostras-dia.

O método oficial é usado quando a determinação de uma amostra de fertilizante não se encontra dentro da tolerância permitida pelo MAPA, então antes de se emitir uma certificação analítica, faz-se à determinação pelo método que o MAPA tem como oficial, que hoje é o gravimétrico.

O teor de fósforo no fertilizante é expresso em “P₂O₅”, pois na natureza, este elemento não é encontrado na forma elementar P. Ele possui grande afinidade com o oxigênio, que combinado com este, forma o anidrido fosfórico.⁵ A designação P₂O₅ é a expressão padrão do teor relativo de fósforo, que é calculado segundo reação abaixo:





$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{0,032 \times m \times V}{V_1} \times 100$$

m = massa (g) do precipitado

$$= [(P_{\text{cad.vazio}} + \text{amostra}) - (P_{\text{cad.vazio}})]$$

V = volume (mL) a que foi diluído o extrato

V₁ = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação

Os resultados obtidos com para determinação de fósforo solúvel em CNA em fertilizantes, estão na Tabela 3.

Tabela 3. Garantia de P₂O₅ obtida pelo método oficial e método simplificado

Amostra	Garantia P ₂ O ₅ (%)	Método oficial (%)	Método Simplificado (%)
01	13	12,07	12,54
02	14	14,74	14,56
03	16	15,15	15,17
04	18	18,11	18,22
05	18	17,83	18,09
06	18	17,85	17,25
07	20	20,97	21,53
08	20	20,04	19,31
09	20	20,36	19,97
10	20	19,43	19,16
11	20	20,10	19,86
12	20	19,74	19,32
13	20	20,27	19,67
14	20	19,80	20,47
15	20	19,85	19,92
16	20	20,01	20,32

17	22	21,47	22,20
18	22	21,13	22,00
19	25	24,93	24,61
20	25	24,70	24,52
21	25	25,54	25,19
22	25	24,64	24,37
23	28	28,27	27,80
24	28	27,63	27,66
25	30	29,73	29,85
26	33	33,14	32,74
27	33	32,49	32,32
28	33	33,41	32,89
29	33	32,71	32,89
30	46	45,98	46,38

De acordo com a Tabela 3, todas as amostras se encontram dentro da tolerância permitida pelo MAPA.

Para fazer a validação das comparações dos métodos analíticos avaliados, o MAPA propõe um protocolo¹⁹ onde seja feito a avaliação com um método validado/ oficial utilizando amostras diferentes (Teste t emparelhado) e para ter uma boa confiabilidade o número de amostras analisadas devem ser 30.

A partir de cálculos do teste *t* emparelhado

$$t = (d_{\text{médio}} \times n^{1/2}) / S_d$$

onde: $d_{\text{médio}}$ = média das diferenças;

$$S_d = \text{desvio padrão das diferenças: } [\sum(d_i - x_{\text{médio}})^2 / (n-1)]^{1/2}$$

n = número de amostras analisadas

d_i = cada um dos valores das diferenças

$$t = 0,16 \times 30^{1/2} / 0,67$$

$$t = 1,30$$

Foi obtido o valor de $t = 1,30$ que de acordo com o tabelado, que é de 2,045, o valor encontrado é menor, portanto não há diferença significativa entre os dois métodos, com 95% de confiança.

O método gravimétrico é preciso e envolve uma medida direta, sem necessidade de calibração, mesmo nas condições normais de laboratório pode se obter resultados reprodutíveis com margem pequena de erro. No entanto, o fator limitante deste método é o tempo necessário para determinação do analito de interesse. O tempo usado para determinação de fósforo em fertilizante utilizando o método oficial foram em média 6 horas, realizadas com 8 amostras; o que faz deste, um método moroso e que limita esta aplicação a um número pequeno de determinações diárias.

Já para realizar o método simplificado, levou-se um tempo médio de 3 horas, para determinação de 16 amostras. Este método é usado como rotina no laboratório CIDASC¹.

4.2. Comparação do Método Espectrofotométrico e Método Oficial

Outra metodologia utilizada para determinação de fósforo solúvel em CNA, foi o método espectrofotométrico cujo complexo formado é o ácido molibdovanadofosfórico, escolhido pela sua sensibilidade e assim facilitando a aplicação aos fertilizantes.

A metodologia foi usada para determinação das mesmas 30 amostras analisadas pelo método gravimétrico, a fim de comparar os resultados e propor qual das metodologias é mais conveniente para ser usada no laboratório CIDASC.

No método escolhido para determinação de fósforo, a análise feita é dita colorimétrica¹⁰ neste caso a adição da solução vanadomolibdica à solução contendo fósforo absorve no comprimento de onda 400 nm, como pode ser observado na Figura 4.

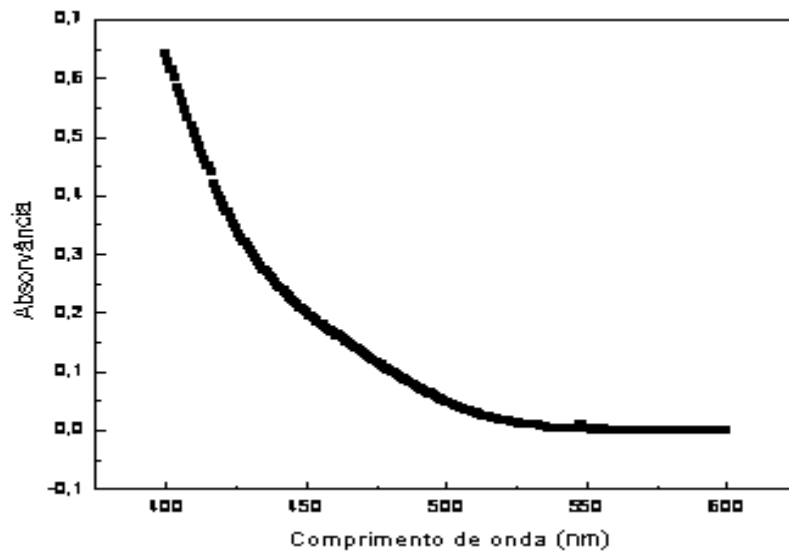


Figura 4 - Espectro do complexo vanadomolibdico

A solução vanadomolibdica foi utilizada como branco na construção da curva padrão, porque nas leituras deveriam conter apenas a quantidade de fósforo, que foi feita seguindo a recomendação da literatura⁶, numa faixa de concentração de fósforo 5 – 40 ppm, cujo gráfico de absorvância versus a concentração de P_2O_5 é verificado na Figura 5.

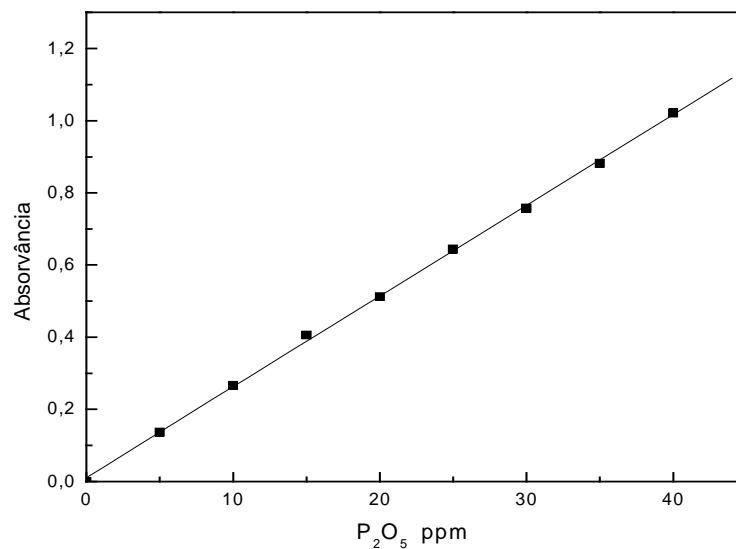


Figura 5. Curva padrão para análise de P_2O_5 em amostra de fertilizante

Através do gráfico da figura 5, pode-se obter a equação da reta $A = 0,01127 + 0,02514[P_2O_5]$ com $R = 0,99967$. Onde A = absorvância, $[P_2O_5]$ = concentração de fósforo e R = coeficiente de correlação.

A partir das extrações das amostras de fertilizantes, foram preparadas soluções contendo a solução vanadomolibdica e citrato. Como o citrato pode causar interferência nas determinações, teve-se o cuidado de estar sempre presentes 5 mL CNA(1:10 v/v), como foi feito na curva padrão.

Os resultados obtidos para a determinação de fósforo usando o método espectrofotométrico e comparando com o método gravimétrico oficial, estão na Tabela 4

Tabela 4. Garantia de P_2O_5 obtida pelo Método oficial e Método Espectrofotométrico

Amostra	Garantia P_2O_5 (%)	Método oficial (%)	Método Espectrofotométrico (%)
01	13	12,07	12,82
02	14	14,74	14,40
03	16	15,15	15,11
04	18	18,11	18,03
05	18	17,83	17,62
06	18	17,85	17,73
07	20	20,97	20,10
08	20	20,04	19,80
09	20	20,36	20,35
10	20	19,43	19,76
11	20	20,10	20,13
12	20	19,74	19,60
13	20	20,27	20,10
14	20	19,80	20,11
15	20	19,85	20,02
16	20	20,01	19,80
17	22	21,47	21,71
18	22	21,13	21,53

19	25	24,93	24,81
20	25	24,70	24,94
21	25	25,54	25,12
22	25	24,64	25,03
23	28	28,27	27,97
24	28	27,63	27,65
25	30	29,73	29,48
26	33	33,14	32,90
27	33	32,49	33,31
28	33	33,41	33,02
29	33	32,71	32,93
30	46	45,98	45,90

De acordo com a tabela 4, todas as amostras se encontram dentro da tolerância, permitida pelo MAPA.

A partir de cálculos através do teste t emparelhado

$$t = 0,15 \times 30^{1/2} / 0,66 \qquad t = 1,24$$

Foi obtido o valor de $t = 1,24$ de acordo com o tabelado, que é de 2,045, o valor encontrado é menor, portanto não há diferença significativa entre os dois métodos, com 95% de confiança.

A vantagem de usar o método espectrofotométrico, é a maneira simples para determinar a concentração do fósforo nas amostras a partir da curva padrão ou de calibração. Porém, o fator limitante, é o tempo necessário para preparar as soluções do analito de interesse. O tempo usado para determinação de fósforo em fertilizante utilizando o método espectrofotométrico foi de 2 horas para construção da curva padrão, pode-se usar a mesma curva para um lote de amostras. Pois os instrumentos analíticos tendem a variar a sensibilidade dependendo da temperatura, tempo de uso e do operador, portanto, deve ser feita diariamente. Para extração foram necessárias 2 horas e o preparo das amostras para a leitura foi em média 30 minutos.

O método espectrofotométrico comportou-se de maneira equivalente ao oficial, a aplicação deste em laboratórios para determinação de fósforo solúvel em citrato neutro de amônio e água seria satisfatória.

Comparando-se o método oficial, o método simplificado e o método espectrofotométrico; o método oficial é um método extremamente moroso que utiliza grande quantidade de reagentes, embora seja um método que utiliza basicamente vidrarias. Em comparação com o método simplificado poderia substituí-lo sem maiores problemas.

O método espectrofotométrico exige um pouco mais de recursos tecnológicos (espectrofotômetro), maior habilidade e cuidado no preparo das soluções e amostras; é um método mais acurado de determinação para o laboratório, podendo substituir o método adotado hoje oficialmente pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

5. CONCLUSÃO

O método gravimétrico oficial é um método moroso, utiliza de grande quantidade de reagentes, o método simplificado usa a metade dos reagentes e leva a metade do tempo na determinação das amostras, pode substituí-lo sem problemas na rotina do laboratório.

O método espectrofotométrico exige mais recurso tecnológico (espectrofotômetro), maior habilidade no preparo das soluções e amostras, é um método mais acurado, podendo substituir o método adotado hoje oficialmente pelo MAPA

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1- GALDINO, C. P.; Trabalho de Conclusão de Curso – Comparação de métodos analíticos de fósforo e potássio em fertilizantes; Pontifca Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2003.
- 2- ANAIS - Curso sobre fertilidade do solo e nutrição de plantas no sistema plantio direto , Associação dos Engenheiros Agrônomos de SC – Núcleo norte. Mafra, 2001.
- 3- www.cidasc.sc.gov.br Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina.
- 4- MALAVOLTA, E.; ABC da Adubação. 4ª edição. Editora Agronômica Ceres Ltda. São Paulo, 1979.
- 5- LOPES, A., Manual Internacional de Fertilidade do Solo. 2ª edição. Editora Potafos, Piracicaba – SP, 1998.
- 6- ALCARDE, J. C; Metodologia de Análise de Fertilizantes e Corretivos. Piracicaba – SP, 1979.
- 7- KORNDÖRFER, G. H.; Apostila do Instituto de Ciências Agrárias – Disciplina: Adubos e Adubação. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- 8- http://www.dnrm.gov.br/dnrm_legis/balan%ce%a7.017/pdf/fosfato.pdf. SOUZA, A. E.; Fosfato, Balanço Mundial Brasileiro, 2001. Visitado em 11/04

- 9- Manual de adubação e Calagem. Sociedade Brasileira de Química e Fertilidade do Solo. 10ª Edição. Porto Alegre – RS, 2004.
- 10- VOGEL, A. I.; Análise química quantitativa. 6ª edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- 11- PRESSINOTI, Q. H. C.; CARTER, J. M.; Apostila do Curso para Analistas de Fertilizantes – Centro de Estudos de Fertilizantes – CEFER, São Paulo. 1987
- 12- LANARV(Portaria/SNAD nº031 de 08 de junho de 1982, Capítulo I – Fertilizantes Minerais – Item 3.2)
- 13- A. O. A. C. – AMERICAN OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 15 Ed, v. 2, 1990.
- 14- ALCARDE, J. C.; Tese de Doutorado – Simplificações na metodologia de análise (N-P-K) de fertilizantes minerais – Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, São Paulo – SP, 1991.
- 15- ALCARDE, J. C. Métodos Simplificados de Análise de Fertilizantes Minerais. Brasília: Ministério da agricultura, 1982.
- 16- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental. 5ª edição; Editora Bookman; 2002.
- 17- OHLWEILER, O. A.; Química analítica Quantitativa, 4ª edição; Editora LTC; Rio de Janeiro – RJ, 1982.
- 18- KOLM, V.; Trabalho de Conclusão de Curso – Análise de esgoto doméstico. UFSC – Departamento de Química, Florianópolis – SC, 2002.

19- PARUSSOLO, A.; Protocolo para Avaliação da exatidão de Métodos de Análises de Fertilizantes e Corretivos do MAPA. LARV/ SUL. Porto Alegre – RS, 2004.