

## TRANSFORMAÇÃO DO FOSFATO MONOCÁLCICO EM FOSFATO BICÁLCICO

Nelson Calixto Milcken\*  
Constantino B. de Oliveira  
Carlos A. de Araújo\*  
Celso Machado\*  
Maria Idalina T. Daher\*  
Maria Gizelda de O. Tavares\*  
Terezinha de H. B. O. Tocantins\*

### ABSTRACT

The state of Goiás is rich in monocalcic phosphate. Which is used as fertilizer and has low price. in order to change it to bicalcic phosphate, which has high price and is used for cattle feeding.

A new technique of bicalcic obtention was developed from the monocalcic, and not from the phosphatic rocks or from the calcium oxide teaction with sulphuric acid.

The methodology applied was the following:

Preparation of the samples trying to obtain them with contents of free acidity varying from one to six in fungtion of sulphuric acid (samples which are called T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>.....

(1) Recebido para publicação em dezembro de 1982.

\* - Docentes e pesquisadores do Departamento de Química Analítica do IQG - UFG.

T<sub>6</sub> respectively).

After obtaining the wished degrees of acidity, the thermic treatment was given, that is, the sample were subjected to temperatures, such as 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 260, 280 and 300 degrees centigrade, in an exposition time of 20, 30 and 40 minutes.

At the end, the samples were analysed in order to dose the contents of soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 2% citric acid. Through the analysis of these contents, it was concluded that from the treatments made, the most efficient method to transform the monocalcic phosphate in bicalcic was the T<sub>1</sub> treatment with the exposition time of 40 minutes, under the temperature of 280°C.

#### RESUMO

O Estado de Goiás é rico em fosfato monocálcico (de baixo preço), o qual é usado como adubo. Com a finalidade de transformá-lo em fosfato bicálcico (de preço elevado) e utilizá-lo na alimentação de bovinos, desenvolveu-se nova técnica de obtenção do bicálcico, a partir do monocálcico, e não, a partir da rocha fosfática ou da reação do óxido de cálcio com ácido sulfúrico.

A metodologia aplicada foi a seguinte: preparo das amostras visando obtê-las com teores de acidez livre variando de 1 a 6 em função do ácido sulfúrico (amostras estas chamadas de T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, ..., T<sub>6</sub> respectivamente). Após obtidos os graus de acidez desejados, iniciaram-se os tratamentos térmicos das mesmas, ou sejam, as amostras foram submetidas às temperaturas de 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 260, 280 e 300 graus centígrados durante tempos de exposição de 20, 30 e 40 minutos.

Finalmente, as amostras foram analisadas a fim de se obter os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água e em ácido cítrico a 2%. Pelas análises desses teores, concluiu-se o seguinte; dos tratamentos efetivados, o que apresentou maior eficiência de transformação do fosfato monocálcico para bicálcico foi o denominado de T<sub>1</sub> com tempo de exposição de 40 minutos sob a temperatura de 280°C.

## INTRODUÇÃO

O Estado de Goiás é rico em fosfato monocálcico (fosfato natural de Catalão), que é usado na correção da fertilidade do solo. Também o Estado possui um dos maiores rebanhos bovinos do país. Devido aos baixos teores de fósforo em seus solos e pastagens (3) os criadores necessitam suplementar a alimentação dos animais com os chamados "sais minerais", cujo principal componente é o fosfato bicálcico. Este produto, entretanto, é oriundo de uma única firma no país, a qual obtém a partir da reação do óxido de cálcio com ácido sulfúrico.

Na Rússia, VOLFKOVICH (1964), desenvolveu técnica de produção do fosfato bicálcico a partir da rocha fosfática, extraindo-o com ácido sulfúrico sob altas temperaturas (1200 C a 1500 C).

Este trabalho tem a finalidade de estudar uma nova alternativa para esta obtenção, empregando não as matérias-primas usadas anteriormente, mas o fosfato monocálcico, que como já se disse, existe em abundância no Estado de Goiás.

Visando avaliar se há ou não, transformação do fosfato monocálcico (de baixo custo) em bicálcico (de custo elevado) sob temperaturas relativamente baixas e diferentes teores de acidez livre, realizou-se este ensaio. Com isso, a redução do preço de mercado, para o fosfato bicálcico, poderia fazer com que os criadores suprissem mais facilmente a deficiência nutricional de seus animais. De acordo com COSTA (1979), o consumo em níveis adequados daria ao rebanho os seguintes melhoramentos:

- Aumento da fertilidade
- Aumento do ganho de peso
- Aumento de produção de leite

## MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL - A coleta de material foi feita na fonte produtora de fosfato monocálcico (fosfato supersimples, como é conhecido) no Estado de Goiás.

MÉTODOS - Iniciou-se com o preparo das amostras, visando obtê-las com teores variáveis de acidez, (de 1 a 6 unidades de acidez livre em função do  $H_2SO_4$ ), segundo a seguinte metodologia:

-Mediu-se inicialmente a acidez livre do fosfato monocálcico, o qual apresentou um teor de 1,57%.

-Para a obtenção das amostras aqui chamadas de  $T_1$ , tomou-se o fosfato monocálcico original e adicionou-se calçita ( $CaCO_3$ ) a fim de baixar a acidez, a qual, após titulação com  $NaOH$  0,098N e indicador verde de bromocresol(1), ficou com 1,03%. Esta foi a acidez com a qual as amostras  $T_1$  foram analisadas.

-Para as amostras, aqui chamadas de  $T_2$ , não se fez nenhum tratamento, ficando portanto, com a acidez original.

-Para as amostras, aqui chamadas de  $T_3$ , tomou-se o fosfato com acidez 1,57% e adicionou-se ao mesmo um volume de  $H_2SO_4$  38%, capaz de elevar a acidez que, após titulação com  $NaOH$ , apresentou 3,4% de acidez livre. Esta foi a percentagem de acidez com que as amostras  $T_3$  foram analisadas.

- Com relação às amostras  $T_4$ , o fosfato monocálcico foi tratado com  $H_2SO_4$  a 38% e dosado sua acidez livre, acusando um teor de 4,07%, e esta foi a acidez, com a qual as amostras  $T_4$  foram analisadas.

- No tratamento das amostras denominadas  $T_5$ , o fosfato monocálcico foi tratado com um volume de  $H_2SO_4$  para elevar a acidez ao nível de 5,14%.

- Com relação ao tratamento das amostras denominadas de  $T_6$ , o fosfato monocálcico, foi tratado com  $H_2SO_4$ , a fim de elevar a acidez livre que no doseamento acusou uma percentagem de 6,18. Este foi então o teor de acidez com o qual as amostras  $T_6$  foram analisadas.

Após se obter os graus de acidez de cada amostra, partiu-se para os tratamentos térmicos das mesmas. Cada amostra foi submetida às seguintes temperaturas: 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 260, 280 e 300°C, durante tempos variáveis de 20, 30 e 40 minutos. Esses tratamentos térmicos foram feitos em mufla, utilizando-se termômetros para o

controle das temperaturas. As quantidades tratadas foram de aproximadamente 40 gramas.

Finalmente, as amostras foram analisadas, a fim de dosar os teores de  $P_2O_5$  solúvel em água e em ácido cítrico a 2%. Os percentuais de  $P_2O_5$  tanto em água como em ácido cítrico, foram obtidos de acordo com os métodos adotados oficialmente (5), ou seja, pelo método gravimétrico, usando como precipitante o complexo de molibdato, cujo nome na prática é Quimociac.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos doseamentos efetuados estão apresentados nas tabelas 1 e 2 que se seguem.

— Sabendo-se que o fosfato monocálcico é solúvel em água (16%) e solúvel em ácido cítrico (18%) e que o bicálcico é pouco solúvel em água (1 a 2%) e solúvel em ácido cítrico (18%), avaliou-se o seguinte:

### AMOSTRAS $T_1$

Houve uma queda percentual nos teores de  $P_2O_5$  solúveis em água, de uma maneira inversamente proporcional em relação ao aumento de temperatura, até 230°C. Nas temperaturas de 240°C até 300°C, observou-se, nos tempos de exposição de 30 a 40 minutos, que houve uma conversão nítida do monocálcico em bicálcico. Nos tempos de exposição de 20 minutos esta conversão foi mais amena. Nesta acidez a melhor relação de conversão foi na temperatura de 280°C com exposição de 40 minutos.

### AMOSTRAS $T_2$

Observou-se queda percentual nos teores de  $P_2O_5$  solúvel em água, em função dos tratamentos térmicos até 240°C. Acima destas temperaturas, houve a conversão do monocálcico em bicálcico, porém, os teores de  $P_2O_5$  desceram a níveis inadequados. Por exemplo:

TABELA I - Teores de  $P_2O_5$  em porcentagens, obtidos na transformação do Fosfato Monocálcico em Bicaálcico segundo os diversos tratamentos (térmicos), solúvel em água.

Tratamento térmico	Tempo da reação	$P_2O_5$ obtido em água					
		Amostras					
		1	2	3	4	5	6
Em 9C	Minutos						
	20	15,16	15,91	16,17	14,11	16,27	16,42
	30	14,51	15,42	16,35	14,74	15,95	16,33
	40	13,89	15,36	15,96	14,64	16,02	16,03
160	20	14,62	16,02	16,00	14,68	16,35	16,15
	30	13,90	15,53	16,15	14,97	16,15	16,56
	40	13,40	15,09	15,78	14,74	16,41	16,90
170	20	14,66	16,08	15,78	14,65	16,29	15,92
	30	10,57	16,28	16,21	14,99	16,63	16,77
	40	13,57	15,18	15,39	15,36	16,49	16,10
180	20	14,44	14,88	15,84	15,31	15,98	17,14
	30	13,07	14,53	15,92	15,57	16,43	16,63
	40	13,07	14,49	16,31	15,29	16,92	15,55
190	20	13,07	15,39	16,05	13,93	16,22	16,60
	30	12,73	14,70	16,18	14,91	16,97	16,07
	40	12,60	13,90	15,13	14,80	17,11	15,51
200	20	12,70	14,05	15,43	14,61	16,00	16,64
	30	12,56	13,81	15,51	14,78	17,16	16,83
	40	12,65	13,57	15,87	14,88	17,69	15,86
210	20	13,01	13,95	15,79	14,67	17,03	16,94
	30	12,61	14,21	15,62	14,36	8,02	16,85
	40	11,89	12,33	13,95	15,00	9,74	15,83
220	20	13,00	13,97	15,99	14,59	17,47	16,38
	30	12,43	14,11	14,43	15,80	17,01	16,91
	40	12,01	13,69	10,42	11,37	9,15	16,88
230	20	12,77	13,38	16,12	14,50	16,26	16,94
	30	11,87	13,09	15,74	15,65	14,51	16,22
	40	10,73	11,70	11,22	13,97	12,68	15,13
240	20	12,06	12,74	14,60	14,62	16,84	16,30
	30	7,46	11,14	7,38	13,45	15,71	15,71
	40	3,90	10,83	4,83	12,74	10,50	14,33
260	20	11,49	11,91	14,68	14,59	10,09	15,91
	30	6,45	11,18	9,58	11,20	2,70	11,72
	40	3,50	3,62	4,53	8,18	1,62	8,50
280	20	10,30	6,77	13,81	15,50	1,42	14,33
	30	3,57	3,07	6,01	13,60	6,92	14,46
	40	2,04	2,66	5,42	6,45	1,75	8,34
300	20	9,07	7,11	14,01	15,22	12,19	6,24
	30	2,66	3,22	10,80	5,53	3,21	4,83
	40	1,33	1,02	2,68	4,41	1,31	2,23

TABELA II - Teores de  $P_2O_5$  em percentagens, obtidos na transformação do Fosfato Monocalcico em Bicalcico segundo os diversos tratamentos (termicos), solúvel em ácido cítrico.

Tratamento térmico	Tempo da reação	$P_2O_5$ obtido em ác. cítrico a 2%					
		Amostras					
Em °C	Minutos	%					
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
150	20	16,62	17,61	17,27	15,62	18,32	17,10
	30	16,64	17,12	18,36	17,64	18,10	18,07
	40	16,46	17,29	17,68	17,17	17,65	17,36
160	20	16,69	17,50	17,54	16,82	18,36	18,05
	30	16,99	17,08	18,55	17,26	17,49	17,51
	40	16,45	17,24	17,87	16,59	17,70	18,23
170	20	16,51	16,94	17,73	15,62	18,19	18,18
	30	16,88	17,37	17,73	17,40	17,62	17,61
	40	17,22	17,31	17,73	16,58	18,27	17,57
180	20	16,30	17,33	17,74	16,48	17,72	18,54
	30	17,05	16,39	17,66	17,84	17,99	17,72
	40	16,83	16,54	18,12	17,21	18,18	17,71
190	20	17,47	16,45	18,08	15,68	17,50	17,60
	30	17,00	16,99	17,72	17,08	18,34	16,83
	40	16,99	16,71	18,21	17,44	18,92	18,26
200	20	17,07	17,42	18,20	16,57	17,75	17,68
	30	17,70	16,67	17,41	23,68	18,75	17,91
	40	17,61	17,49	17,66	17,19	19,02	17,22
210	20	17,21	17,15	17,75	17,13	18,68	18,79
	30	17,24	16,81	17,73	17,20	13,77	18,36
	40	17,44	16,50	18,19	18,00	15,11	17,25
220	20	16,85	16,12	17,88	16,60	18,96	17,32
	30	17,21	17,18	17,73	17,86	18,92	17,81
	40	16,85	17,21	17,45	17,78	18,18	18,36
230	20	17,38	16,86	18,35	17,23	17,79	17,43
	30	17,43	17,11	18,12	17,66	17,29	18,33
	40	17,56	17,00	17,66	17,35	17,25	17,37
240	20	17,10	16,71	17,15	16,55	18,79	17,34
	30	16,55	16,80	14,59	17,12	18,50	17,63
	40	14,95	16,95	12,22	17,00	15,85	15,85
260	20	16,97	17,41	17,60	16,76	14,80	17,64
	30	15,61	17,14	16,26	16,87	5,93	13,31
	40	13,29	10,76	11,70	16,28	4,43	8,89
280	20	16,84	15,62	17,05	17,39	3,69	15,37
	30	14,57	10,12	12,32	17,50	13,19	17,01
	40	11,71	8,24	11,90	14,14	4,58	10,30
300	20	12,31	15,52	17,51	17,82	16,64	7,71
	30	12,89	9,34	16,70	9,84	8,08	5,32
	40	8,54	6,88	7,89	9,89	4,44	3,44

3,22% (solúvel em  $H_2O$ ) e 9,34% (solúvel em ácido cítrico)  
300°C, 30!

1,02% (solúvel em  $H_2O$ ) e 6,88% (solúvel em ácido cítrico)  
300°C, 40!

#### AMOSTRAS $T_3$

Comportamento semelhante aos apresentados pelas amostras  $T_1$  e  $T_2$  até à temperatura de 230°C, a partir daí, iniciou-se a conversão de monocálcico em bicálcico. Embora de uma maneira não muito proporcional, se observados os percentuais de  $P_2O_5$  com relação às temperaturas e tempos de exposição; sendo que os melhores resultados foram os de 240°C a 260°C, com tempos de exposição de 40 minutos.

#### AMOSTRAS $T_4$

Observou-se um leve abaixamento dos teores percentuais de  $P_2O_5$  solúveis em água, de maneira proporcional à elevação de temperatura, porém, somente a partir da temperatura de 260°C é que ficou acentuada a conversão do monocálcico em bicálcico, com o tempo de exposição de 40 minutos, sendo que apresentou melhor relação de conversão foi o de 280°C com exposição de 40 minutos, obtendo-se os seguintes resultados: 6,45% (em água) e 14,14% (em ácido cítrico 2%).

#### AMOSTRAS $T_5$

O mesmo comportamento foi observado até à temperatura de 240°C, notando-se que em 260°C, durante 40 minutos de exposição começa a haver conversão do monocálcico em bicálcico, sendo que esta temperatura e este tempo apresentaram a melhor relação de conversão.

#### AMOSTRAS $T_6$

Comportamento análogo aos tratamentos anteriores, até à temperatura de 240°C. Conversões foram observadas a partir de 260°C e, a melhor relação de conversão foi à temperatura de 280°C e tempo de exposição de 40 minutos, cujos valores



foram: 8,34% (em água) e 10,30 ( em ácido cítrico a 2%).

De maneira global, observa-se que a acidez mais elevada, inibe a conversão do fosfato monocálcico em fosfato bicálcico, pois nas temperaturas a que foram submetidas, os teores de fosfato ( $P_2O_5$ ) solúveis em água, permaneceram mais altos.

### CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu concluir que as transformações, através de um deslocamento do equilíbrio existente, do fosfato monocálcico para o fosfato bicálcico, foram efetuadas através do controle de temperatura e acidez.

Este trabalho inicial, além de confirmar a hipótese de que, tais transformações poderiam ocorrer, também ensejaria a oportunidade de obter, através de trabalhos futuros, ou tras informações de grande valia na produção do fosfato bicálcico. Já estão sendo iniciados trabalhos no sentido de comprovar outra teoria, qual seja, de que pelo tratamento térmico já efetuado nas amostras do fosfato monocálcico, grande parte (senão a maioria) das concentrações de flúor (indesejáveis), vindos da rocha que deu origem ao produto final, seria eliminada.

Mais objetivamente, conseguiu-se relacionar uma faixa de tratamento térmico que possibilite a transformação do fosfato monocálcico em bicálcico.

Quanto à variação de acidez, nota-se que nos teores de  $P_2O_5$  (em água), houve um acréscimo quando se aumentava a acidez, já nos teores de  $P_2O_5$  em ácido cítrico a 2%, tais variações não foram observadas.

Verificando as tabelas de resultados obtidos nos diversos tratamentos, concluiu-se que o mais coerente, foi o tratamento  $T_1$  (acidez mais ou menos 1%), com tempo de exposição de 40 minutos sob a temperatura de 280°C.

## BIBLIOGRAFIAS CITADAS

- 1- Manual de Métodos Analíticos para una planta de fabricacion y granulacion de superfosfato normal de 50.000 TM/ANO Situada em Anápolis, Estado de Goiás, Brasil.p.23-4.
- 2- GUEDES, Sebastião Costa - Boletim informativo da Pfizer p. 4-8.
- 3- AGROCERES - Yates - Pastagens consorciadas. 1973. p.10-11.
- 4- COSTA, Celso de Paula - Os minerais na Nutrição de bovinos. Depto de Zootecnia, EAV, UFG - Goiânia, 1979.p. 9-11.
- 5- Diário Oficial da União (Secção I - Parte I) - 26 de junho de 1975.
- 6- VOLFKOVICH, D.I. et alii - The Progres of Hydrothermal Processing of Phosphate Rock. Khimiya, Moscou. 1964. p. 49-60.