

A SOLUBILIDADE DE FOSFATOS NATURAIS EM SOLUÇÃO DE  
ÁCIDO CÍTRICO A 2%, NA PROPORÇÃO DE 1:200<sup>1</sup>

R.A. Catani<sup>2</sup>

RESUMO

O fósforo ( $P_2O_5$ ) de três amostras de fosfato tricálcico puro e o de farinha de ossos degelatinados apresentou-se totalmente solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, na proporção de 1 parte, em peso, de material para 200 partes, em volume, de solução. Por outro lado, o  $P_2O_5$  dos fosfatos naturais é apenas parcialmente solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, nas condições citadas.

O número de equivalentes miligramas de hidrogênio existente em 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% é o dobro do necessário para a dissolução tanto de 1,0 grama de fosfato tricálcico como de 1,0 g de fluofosfato de cálcio, componente mais importante das rochas fosfatadas.

Uma vez que 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% não solubilizam todo o  $P_2O_5$  das rochas fosfatadas, deve-se concluir que as suas características físico-químicas (composição química e rede cristalina do componente fosfático, porosidade, grau de finura, etc) diferem das apresentadas pelo fosfato tricálcico, além da possibilidade de ocorrência de outras substâncias (carbonatos), que as tornam menos solúveis. Como consequência, apenas uma fração dos componentes fosfáticos das rochas fosfatadas apresenta um comportamento similar ao fosfato tricálcico, frente à solução de ácido cítrico a 2%. Resulta, dessas considerações, a indicação da proporção de 1 grama de rocha fosfatada para 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% para extração do  $P_2O_5$  e a interpretação do teor extraído como equivalente ao  $P_2O_5$  contido no fosfato tricálcico (EFT)

INTRODUÇÃO

O fósforo ( $P_2O_5$ ) dos fertilizantes pode ser expresso

---

<sup>1</sup> Entregue para publicação em 10/01/70.

<sup>2</sup> Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz"

dos seguintes modos: teor total, teor solúvel em água, teor solúvel em solução de citrato de amônio, e teor solúvel em solução de ácido cítrico a 2%.

O teor total traduz apenas a riqueza estática de fósforo do adubo, sem indicar a presença de qualquer composto ou forma de fosfato. Resulta daí a impossibilidade de se avaliar a disponibilidade do fósforo através do teor total de  $P_2O_5$ .

O teor de fósforo solúvel em água indica a presença de fosfato monocálcico (nos superfosfatos) ou de fosfatos de amônio. Representa, em geral, uma forma que deveria ser disponível aos vegetais.

O teor de fósforo solúvel em solução de citrato de amônio indica a forma de fosfato bicálcico nos fertilizantes que contêm superfosfatos e outros materiais, que sofreram um tratamento com ácidos em sua fabricação. No entanto, quando a extração do fósforo com solução de citrato de amônio é empregada em materiais que não foram tratados com ácidos, como metafosfatos, fosfatos naturais e outros, a interpretação dos resultados torna-se difícil. Os americanos (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965) denominam de disponível (available) a soma dos teores de  $P_2O_5$  solúvel em água e solúvel em solução de citrato de amônio. As restrições que podem ser feitas ao termo "disponível" para a soma das parcelas mencionadas, já foram apresentadas (CATANI & NASCIMENTO, 1952; CATANI, NASCIMENTO & COSTA, 1956; TERMAN, HOFFMAN & WRIGHT, 1964). Em resumo, os citados autores julgam que a denominação "disponível", que envolve um conceito agrônômico de difícil definição e caracterização, deva ser substituída por "solúvel em água mais solúvel em solução de citrato de amônio".

A solução de ácido cítrico a 2% foi proposta por Wagner, em 1899, conforme citam JACOB & HILL (1953), para avaliar a disponibilidade do fósforo em escórias básicas (de conversores básicos de Thomas). Entretanto, a descrição detalhada da técnica de extração foi feita somente em 1903, por Wagner e colaboradores (JACOB & HILL, 1953).

Os Estados Unidos da América do Norte adotaram em 1923, a técnica de Wagner de extração do fósforo com solução de ácido cítrico a 2%, somente com o objetivo de avaliar a eficiência das escórias básicas.

A citada técnica, que consistia no emprego de 5,0 gramas de escória a 500 ml de solução de ácido cítrico a 2%

(1:100), foi utilizada até 1949, quando foi substituída pela técnica que usa 1,0 g de escória e 100 ml de solução neutra de citrato de amônio, em face dos dados obtidos por JACOB & OUTROS (1949).

No Brasil, a solução de ácido cítrico a 2% vinha sendo utilizada para a extração do fósforo ( $P_2O_5$ ) de escórias e de fosfatos naturais, segundo a técnica de Wagner (5,0 gramas de material em 500 ml de solução de ácido cítrico a 2%), até 1961. A partir desse ano, (decreto nº 50146 de 27/1/1961), a extração do fósforo ( $P_2O_5$ ) de fosfatos naturais passou a ser executada na proporção de 1,0 g de material para 300 ml de solução de ácido cítrico a 2%. Para misturas de adubos contendo fosfatos naturais, o peso da mistura indicado é o que contém 1,0 g do fosfato natural.

Como é evidente, o teor de  $P_2O_5$ , solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, dos fosfatos naturais, aumentou consideravelmente com a variação da proporção na extração de 1:100 para 1:300, o que pode ser constatada em CATANI & NASCIMENTO (1952). Com efeito, certos materiais fosfáticos de origem primária como as apatitas de Jacupiranga e Araxá, passaram de 4,6 e 5,3 para 9,2 e 11,6, respectivamente, em sua porcentagem de  $P_2O_5$ . Em relação à porcentagem de  $P_2O_5$  solubilizada, em função do teor total, as variações nos citados materiais foram de 11,8 e 16,7 (% do  $P_2O_5$ , em função do teor total) na proporção de 1:100, para 23,7 e 36,5, respectivamente. Para alguns fosfatos de origem secundária como os fosfatos do Morro do Serrote (São Paulo), Flórida (Estados Unidos) e hiperfosfato (África), o teor de  $P_2O_5$  passou de 7,6, 7,3 e 12,5 para 16,6, 17,4 e 23,9, respectivamente. Quanto à porcentagem de  $P_2O_5$  solubilizada em função do teor total, as variações foram de 22,6, 22,7 e 47,8 para 49,3, 54,9 e 91,2, respectivamente, quando a proporção de peso de fosfato para volume de solução de ácido cítrico a 2% variou de 1:100 para 1:300.

A especificação da relação 1:300, recomendadas pelo Instituto de Química Agrícola, e que se encontra anexada ao Decreto nº 50146, de 27/1/1961, com a designação "Método de extração de acordo com o artigo 30", tem sido criticada sob diversos aspectos. A maioria das críticas é no sentido de considerar muito ampla a relação 1:300, que fornece um teor muito elevado de  $P_2O_5$  solubilizado, originando uma interpretação muito favorável aos fosfatos naturais. Esta interpretação muito favorável aos fosfatos naturais, e que não corresponderia à realidade, poderia até certo ponto, prejudicar o desenvolvimento da indústria dos fosfatos solúveis. Por outro lado, há também críticas,

ainda que em menor número, no sentido contrário, isto é, consideram alguns autores que a relação 1:300 deveria ser ampliada, a fim de que os resultados analíticos pudessem representar mais fielmente a eficiência dos fosfatos naturais, apreciada através de numerosos resultados experimentais obtidos com diversas culturas.

Em resumo, parece que a questão pode ser apresentada e examinada sob vários aspectos. Em primeiro lugar, deve-se reconhecer a eficiência de alguns fosfatos naturais no acréscimo significativo da produção de muitas culturas. Em segundo lugar, deve-se admitir que a solução de citrato de amônio, tal como preconiza o método oficial americano (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE AOAC, 1965) não é adequada para a extração do  $P_2O_5$  de fosfatos naturais. Isso porque a citada solução solubiliza muito pouco os fosfatos naturais, fornecendo de 2,5 a 6% de  $P_2O_5$ . Esses dados apresentam uma amplitude de variação muito pequena, o que não permite uma distinção entre os vários tipos de fosfatos naturais, e estão abaixo do valor real da maioria dos fosfatos naturais. Por outro lado, a solubilidade dos diversos fosfatos naturais em solução de ácido cítrico a 2%, apresenta uma grande amplitude de variação, o que já pode permitir uma diferenciação entre os diversos tipos de fosfatos. Com efeito, pode-se distinguir um fosfato de origem primária de um de origem secundária, a partir da solubilidade em solução de ácido cítrico a 2%. Mas, é quase impossível uma interpretação agrônômica da eficiência dos fosfatos naturais, baseada na solubilidade em solução de ácido cítrico a 2%. Isso porque os resultados experimentais, obtidos com a aplicação de fosfatos naturais e outros tipos, incluindo-se os fosfatos solúveis em água, em diversas plantas cultivadas, podem variar consideravelmente, não só de acordo com o tipo de fosfato natural, mas também com outros fatores, como dose de fosfato, natureza da planta, características do solo, condições climáticas de diferentes regiões geográficas onde se cultiva a mesma planta, etc. Examinando-se alguns dados, publicados por vários autores com diversas plantas, em experimentos de campo e de laboratório, nos últimos anos, isto é, de 1960-1969, no Estado de São Paulo (AGUIAR & OUTROS, 1960; RAMOS & OUTROS, 1960; BOOCK & FREIRE, 1960; VIEGAS & OUTROS, 1960 a, 1960 b e 1960 c; VIEGAS & OUTROS, 1961 a, 1961 b, 1961 c, 1961 d, 1961 e e 1961 f; BOOCK & FREIRE, 1961; CATANI & GLÓRIA, 1961; WUTKE & OUTROS, 1962; BLANCO & OUTROS, 1962; ALVAREZ & OUTROS, 1965 a, 1965 b; BLANCO & OUTROS, 1965; NEME & LOVADINI, 1967; FREIRE & OUTROS, 1968), verifica-se que os fosfatos solúveis em água (superfosfato simples e triplo) são, de um modo geral, mais eficientes do que os fosfatos naturais. Verifica-se ainda que, dentre os fosfatos naturais, os mais so-

lúveis em solução de ácido cítrico a 2% apresentam uma tendência de se evidenciarem como mais eficientes. No entanto, julga-se muito difícil a possibilidade de se utilizar os resultados experimentais para se estabelecer a relação mais conveniente, entre o peso do fosfato natural e o volume de solução de ácido cítrico a 2%, para a extração do  $P_2O_5$ , pelas razões já apontadas.

A questão, portanto, consiste em se estabelecer um critério, a fim de servir de base para escolha da relação entre o peso do fosfato natural e o volume de solução de ácido cítrico a 2%.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar dados que permitam estabelecer um critério, que sirva de base para indicar uma relação adequada entre o peso do material fosfático e o volume de solução de ácido cítrico a 2%.

#### MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram os ortofosfatos de cálcio da Merck, da Kahlbaum e da Mallinckrodt, todos p.a. Além desses materiais, foram utilizados os dados de outro trabalho, referentes à farinha de ossos gelatinados (CATANI & NASCIMENTO, 1952).

As técnicas e métodos de extração e de determinação do  $P_2O_5$ , já foram descritos em diversos trabalhos (CATANI & NASCIMENTO; CATANI & PELLEGRINO, 1960; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC, 1965; CATANI, PELLEGRINO & JACINTO, 1966).

Além do teor total de  $P_2O_5$  foram determinados os teores solúveis em solução de ácido cítrico a 2%, nas proporções de 1:100, 1:150, 1:200, 1:250 e 1:300.

#### RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos acham-se condensados nos quadros 1 e 2.

QUADRO 1 - Teor total de  $P_2O_5$  dos materiais fosfáticos

	% $P_2O_5$ total
1 - Fosfato tricálcico Merck	45,10
2 - Fosfato tricálcico Kahlbaum	45,30
3 - Fosfato tricálcico Mallinckrodt	45,17
4 - Farinha de ossos degelatinados (peneira 100)	31,00

QUADRO 2 - Variação da porcentagem de  $P_2O_5$  solubilizada em função do volume de solução de ácido nítrico a 2%

	Teores de $P_2O_5$ solubilizados				
	1:100	1:150	1:200	1:250	1:300
1 - Fosfato tricálcico Merck	36,3	42,3	44,3	45,0	-
2 - Fosfato tricálcico Kahlbaum	37,8	42,9	44,6	45,2	-
3 - Fosfato tricálcico Mallinckrodt	39,0	43,8	45,1	45,1	-
4 - Farinha de ossos degelatinados (peneira 100)	27,8	28,9	30,0	30,2	30,3

Os dados dos quadros 2 e 3 esclarecem que a partir da relação 1:150 (1 grama de qualquer um dos materiais fosfáticos estudados com 150 ml de solução de ácido cítrico a 2%), mais de 90% do  $P_2O_5$  estão solubilizados. A farinha de ossos foi incluída na relação dos materiais fosfáticos estudados por apresentar uma composição próxima de um fosfato tricálcico.

QUADRO 3 - Porcentagens de  $P_2O_5$  solubilizadas pela solução de ácido cítrico a 2%, calculadas em função do teor total.

Materiais Fosfáticos	1:100	1:150	1:200	1:250	1:300
1 - Fosfato tricálcico Merck	80,4	93,8	98,2	100,0	-
2 - Fosfato tricálcico Kahlbaum	83,6	94,7	98,1	100,0	-
3 - Fosfato tricálcico Mallinckrodt	86,3	97,0	100,0	100,0	-
4 - Farinha de ossos de gelatinados (peneira 100)	89,7	93,3	96,8	97,3	97,7

Os dados obtidos, para os materiais fosfáticos estudados, podem encontrar uma explicação razoável, levando-se em conta as características do ácido cítrico, de sua solução a 2% e dos fosfatos de cálcio.

O ácido cítrico é um ácido tribásico,  $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ , cujo peso molecular é 210,15. Os valores das constantes termodinâmicas de ionização, a 25°C, são os seguintes (BRUCKENSTEIN & KOLTHOFF, 1959):

$$pK_1 = 3,13; \quad pK_2 = 4,76; \quad e \quad pK_3 = 6,40.$$

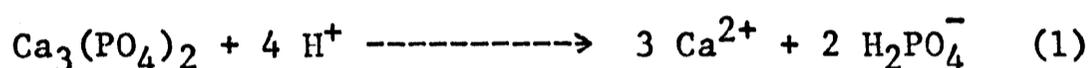
Os valores do pH, determinados em soluções de ácido cítrico de diversas concentrações, a 25°C, acham-se reunidos no quadro 4 (CATANI & ALCARDE, 1966).

QUADRO 4 - pH de soluções de ácido cítrico de diversas concentrações

Concentração em molaridade	pH
0,500	1,65
0,250	1,85
0,100	2,10
0,050	2,25
0,025	2,40
0,010	2,65
0,005	2,80

Uma solução de ácido cítrico a 2% é 0,095 molar ou pelo menos 0,19 normal em relação ao hidrogênio, considerando - se apenas dois hidrogênios ionizáveis. Talvez, a solução 0,095 molar pudesse ser considerada até 0,285 normal em relação ao hidrogênio, uma vez que o valor de  $pK_3 = 6,40$ . De qualquer maneira, pode-se considerá-la 0,19 normal. Os volumes de 100-150-200-250 e 300 ml da citada solução contêm, respectivamente, 19,0 - 28,5 - 38,0 - 47,5 - 57,0 equivalentes-miligramas de hidrogênio.

O fosfato tricálcico,  $Ca_3(PO_4)_2$ , apresenta um peso molecular 310,2 e o valor do seu equivalente-grama, calculado pelo método usual é 1/6 do mol ou pode ser 1/4 quando se considera a reação simbolizada pela equação 1.



Considerando o equivalente-grama igual a 1/6 do mol, o valor do equivalente-miligrama do fosfato tricálcico seria 51,7 mg e 1 grama ou 1000 miligramas de  $Ca_3(PO_4)_2$  corresponde - ria a 19,3 e.mg.

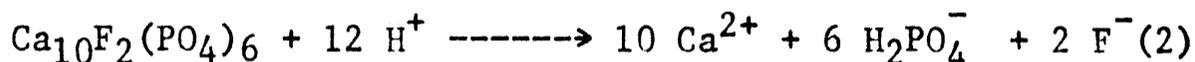
Considerando o equivalente-grama a 1/4 do mol, de acôrdo com a equação 1, o valor do e.mg do fosfato tricálcico , seria 77,6 mg e 100 mg do mencionado composto corresponderia a 12,9 e.mg.

Vê-se que 150 ml de solução de ácido cítrico a 2% já contêm um número de e.mg de hidrogênio, 28,5, suficiente para solubilizar 1 g de fosfato tricálcico. Um volume de 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% contêm, no mínimo, o dôbro do número de e.mg de hidrogênio necessário para a solubilização de 1 g de  $Ca_3(PO_4)_2$ . Portanto, os dados obtidos (Quadros 2 e 3) são explicáveis, tendo-se em vista os cálculos apresentados.

Os fosfatos naturais apresentam como componentes fosfáticos mais importantes, a fluorapatita e a hidroxiapatita, ou ainda, a hidroxifluorapatita, denominação dada às espécies minerais da série isomorfa, de composição intermediária entre a hidroxi e a fluorapatita (CHAVERRI & BLACK, 1966). Além dos componentes fosfáticos, as rochas fosfatadas ou fosfatos naturais, podem conter outras substâncias que as impurificam, diminuindo ou aumentando a sua solubilidade.

A fluorapatita,  $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ , e a hidroxiapatita,

$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , apresentam pesos moleculares muito próximos, 1008,68 e 1004,68, respectivamente. O equivalente-grama de fluorapatita, calculado pelo método usual é 1/20 do mol ou pode ser 1/12 do mol, quando se considera a reação simbolizada pela equação (2).



O valor do equivalente-miligrama da fluorita seria 50,4 mg e 1 g ou 1000 mg do composto corresponderia a 19,8 e.mg, quando se considera o equivalente-grama igual a 1/20 do mol. Considerando-se o equivalente-grama igual a 1/12 do mol, conforme equação (2), o valor do e.mg seria 84,1 mg e 1000 mg da fluorita corresponderiam a 11,9 e.mg.

O volume de 150 ml de solução de ácido cítrico a 2% já contém 28,5 e.mg de hidrogênio e o volume de 200 ml contém 38,0 e.mg de hidrogênio. Pode-se, portanto, admitir que 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% teria capacidade de solubilizar todos os componentes fosfáticos da rocha fosfática, se o mesmo ocorresse numa forma equivalente ao fosfato tricálcico.

Os dados apresentados levam à conclusão de que 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% solubilizam praticamente todo  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 1 grama de fosfato tricálcico e contém um número de equivalentes-miligramas de hidrogênio suficiente para dissolver todo o  $\text{P}_2\text{O}_5$  dos fosfatos naturais. Se os 200 ml da citada solução não solubilizam todo o  $\text{P}_2\text{O}_5$  das rochas fosfáticas, isso ocorre porque as suas características físico-químicas (composição química e rede cristalina do componente fosfático, porosidade, grau de finura, etc) são diferentes das apresentadas pelo fosfato tricálcico, além da ocorrência de impurezas (carbonatos) que as tornam menos solúveis. Como consequência, apenas uma fração dos componentes fosfáticos das rochas fosfatadas apresenta um comportamento similar ao fosfato tricálcico, frente à solução de ácido cítrico a 2%.

Resulta dessas considerações, a indicação da proporção de 1 g de rocha fosfatada para 200 ml de solução de ácido cítrico a 2%, para a extração do  $\text{P}_2\text{O}_5$  e a interpretação do teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  extraído, como equivalente ao  $\text{P}_2\text{O}_5$  contido no fosfato tricálcico (EFT). Assim, utilizando os dados do quadro 1 do trabalho já citado (CATANI & NASCIMENTO, 1952), referentes à solubilização do  $\text{P}_2\text{O}_5$ , na proporção de 1 g de fosfato natural para 200 ml de solução de ácido cítrico a 2%, ter-se-ia o quadro 4.

QUADRO 4 - Teor de  $P_2O_5$  numa forma equivalente ao fosfato tricálcico de diversos materiais fosfáticos (extração na proporção de 1:200 ml de solução de ácido cítrico a 2%)

Material Fosfático	Teor de $P_2O_5$ , equivalente ao contido no fosfato tricálcico
	%
Apatita Jacupiranga (peneira 100)	7,1
Apatita Araxá (peneira 100)	8,8
Fosfato Morro do Serrote (peneira 100)	12,5
Fosfato Olinda (peneira 100)	11,9
Fosfato Flórida (peneira 200)	12,6
Hiperfosfato (peneira 270)	19,3
Farinha de ossos degelatinados (peneira 100)	30,0

Os dados do quadro 4 permitiriam afirmar que enquanto a apatita de Jacupiranga apresenta 7,1% de  $P_2O_5$  numa forma equivalente ao  $P_2O_5$  do fosfato tricálcico, o hiperfosfato apresenta 19,3% de  $P_2O_5$  na mesma forma e a farinha de ossos contém 30%.

As farinhas de ossos degelatinados e as autoclavadas fornecem um teor de  $P_2O_5$  solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, na proporção de 1:200, próximo ao total, porque na realidade o seu componente fosfático principal apresenta uma composição semelhante a do fosfato tricálcico.

#### CONCLUSÕES

a) O fósforo ( $P_2O_5$ ) do fosfato tricálcico puro é totalmente solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, quando a relação entre peso do material e volume de solução é de 1:200.

b) O fósforo da farinha de ossos degelatinados (peneira 100) é também completamente solúvel em solução de ácido cítrico a 2% na proporção de 1:200.

c) O número de equivalentes miligramas de hidrogênio (38 no mínimo) existente em 200 ml de solução de ácido cítrico a 2% corresponde ao dobro do necessário para a dissolução tanto de 1,0 g de fosfato tricálcico como de 1,0 g de fluofosfato de cálcio, componente fosfático principal das rochas fosfatadas.

d) Adotando-se a proporção de 1:200, para a extração do fósforo ( $P_2O_5$ ) dos fosfatos naturais com solução de ácido cítrico a 2%, o teor solubilizado poderia ser expresso como equivalente ao contido no fosfato tricálcico (EFT).

#### SUMMARY

The solubility of three samples of pure tricalcium phosphate and of one sample of bone meal in 2% citric acid solution, in the proportion of 1:200, is almost total, that is, their content in  $P_2O_5$ . By other side, the rock phosphates present a partial solubility in 200 ml of 2% citric acid.

The number of milliequivalents of hydrogen in 200 ml of 2% citric acid solution is almost the double of the number required for the solubilization of 1 gram of phosphate or calcium fluophosphate.

On the basis of the data obtained from this study it is possible to establish the proportion of 1:200 for the extraction of  $P_2O_5$  of rock phosphate and to interpret the extracted  $P_2O_5$  as equivalent to tricalcium phosphate (TFE).

#### LITERATURA CITADA

- AGUIAR, H.C. & OUTROS, 1960 - Adubação do algodoeiro. VIII - Ensaio com diversos adubos fosfatados (2ª série). Bragantia, 19 (1ª Parte): 33-56.
- ALVAREZ, R. & OUTROS, 1965 a - Adubação da cana-de-açúcar. X - Experiências com diversos fosfatos (1959-1960). Bragantia, 24: 1-8.
- ALVAREZ, R. & OUTROS, 1965 b - Adubação da cana-de-açúcar. XI - Experiências com diversos fosfatos (1961-1963). Bragantia, 24: 97-108.
- BLANCO, H.G. & OUTROS, 1965 - Comportamento de fertilizantes fosfatados, em diferentes condições de acidez do solo, para o trigo, com estudo do efeito residual para a soja. Bragantia, 24: 261-290.
- BLANCO, H.G. & OUTROS, 1962 - Competição de fertilizantes fosfatados para o trigo. Bragantia, 21 (2ª parte) : 867-874.

- BOOCK, O.J. & FREIRE, E.S., 1960 - Adubação da batatinha. Experiências com alguns fosfatos. *Bragantia*, 19 (1ª parte): 627-638.
- BOOCK, O.J. & FREIRE, E.S., 1961 - Adubação da batatinha com diversos fosfatos. *Bragantia*, 20 (1ª parte): nota nº 10 XLIX-LII.
- BRUCKENSTEIN, S. & KOLTHOFF, I.M. 1959 - Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water. Em: *Treatise on Analytical Chemistry*. Part I, Volume 1. pp. 421-474. Editado por I.M. Kolthoff & P. J. Elving. Interscience Encyclopedia, Inc. New York.
- CATANI, R.A. & GLÓRIA, N.A., 1961 - A disponibilidade do fósforo de diversos fosfatos estudada por meio do método de Neubauer. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 18: 193 - 204.
- CATANI, R.A. & NASCIMENTO, A.C. 1952 - Solubilidade de alguns fosfatos naturais. *Revista de Agricultura (Piracicaba)*, 27: 141-168.
- CATANI, R.A., NASCIMENTO, A.C. & COSTA, N.A., 1956 - Fertilizantes fosfatados, classificação e interpretação dos resultados analíticos. *Anais da Quarta Reunião Brasileira de Ciência do Solo*. Publicados pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Rio de Janeiro, Brasil. pp. 49-64.
- 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. "Luiz de Queiroz"*, 17: 247-254.
- CATANI, R.A., PELLEGRINO, D. & JACINTHO, A.O., 1966 - A determinação do fósforo em fertilizantes pelos métodos espectro fotométrico e colorimétrico, diferenciais do ácido fosfomolibdico. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 23: 42-52.
- CATANI, R.A. & ALCARDE, J.C., 1966 - O pH de soluções de ácido acético, cítrico, oxálico e tartárico. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 23: 146-163.
- CHAVERRI, J.G. & BLACK, C.A., 1966 - Theory of the solubility of phosphate rock. *Iowa State Journal of Science*, 41: 77-95.

- FREIRE, E.S. & OUTROS, 1968 - Adubação da cana-de-açúcar. XIII - Estudo conjunto de experiências com diversos fosfatos realizadas entre 1950 e 1963. *Bragantia*, 27: 421-436.
- GOMES, G. & OUTROS, 1961 - Adubação do milho. XIX - Ensaio com diversos fosfatos (5ª série). *Bragantia*, 20 (1ª parte): 35-42.
- JACOB, K.D. & HILL, W.L., 1953 - Laboratory Evaluation of Phosphate Fertilizers. Em: *Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition*. Editado por W.H. Pierre & A.G. Norman. Academic Press Inc. Publishers. New York. pp. 299-345.
- JACOB, K.D. & OUTROS, 1949 - Report on phosphoric acid in fertilizers. Comparison of neutral ammonium citrate and two per cent citric acid solutions as solvent for basic slag. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 32: 202-228.
- NEME, N.A. & LOVADINI, L.A.C., 1967 - Efeito de adubos fosfatados e calcário na produção de soja perene em terra de cerrado. *Bragantia*, 26: 365-372.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965 10<sup>th</sup> edition. Published by Ass. Off. Agr. Chem. Washington, D.C. pp. 9-32.
- RAMOS, I. & OUTROS, 1960 - Adubação do algodoeiro. IX - Ensaio com diversos adubos fosfatados (3ª série). *Bragantia*, 19 (1ª parte): 101-128.
- TERMAN, G.L., HOFFMAN, W.M. & WRIGHT, B.C., 1964 - Crop Response to Fertilizers in Relation to Content of "Available" Phosphorus. Em: *Advances in Agronomy*. Editado por A.G. Norman, 16: 59-100.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1960 a - Adubação do milho. XV - Ensaio com diversos fosfatos (1ª série). *Bragantia*, 19 (2ª parte): 943-960.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1960 b - Adubação do milho. XVI - Ensaio com diversos fosfatos (2ª série). *Bragantia*, 19 (2ª parte): 997-1010.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1960 c - Sobre o efeito de dois fosfatos naturais. *Bragantia*, 19 (2ª parte): nota nº 23- cxiii-cxviii.

- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1961 a - Adubação do milho. XVII - Ensa<sub>u</sub>ios com diversos fosfatos (3ª série). Bragantia, 20 (1ª parte): 1-14.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1961 b - Adubação do milho. XVIII - Ensa<sub>u</sub>ios com diversos fosfatos (4ª série). Bragantia, 20 (1ª parte): 15-34.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1961 c - Adubação do milho. XX - Ensa<sub>u</sub>ios com diversos fosfatos (6ª série). Bragantia, 20 (1ª parte): 389-402.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1961 d - Adubação do milho. XXI - Ensa<sub>u</sub>ios com diversos fosfatos (7ª série). Bragantia, 20 (1ª parte): 461-470.
- VIEGAS, G.P. & OUTROS, 1961 e - Adubação do milho. XXII - Ensa<sub>u</sub>ios com diversos fosfatos (8ª série). Bragantia, 20 (1ª parte): 537-546.
- WUTKE, A.C.P. & OUTROS, 1962 - Disponibilidade de fosfatos naturais. Bragantia, 21 (1ª parte): 271-284.