

CARACTERIZACION DE LA SOLUBILIDAD EN ACIDO CITRICO DEL FOSFORO DE ROCAS FOSFORICAS^a

Yolanda Moguel Ordoñez^b

Arturo F. Castellanos Ruelas^b

RESUMEN

Se analizó la solubilidad cítrica del fósforo (SCF) de 52 rocas fosfóricas, muestreadas en 7 estados de la República, con objeto de comparar los resultados mediante dos métodos y estudiar la relación existente entre su color y la SCF. El primer método de análisis consistió en una doble solubilización del fósforo, en agua y en ácido cítrico al 2%. En el segundo método, el fósforo fue solubilizado únicamente en ácido cítrico al 2%. Dependiendo de su color, las rocas se agruparon en: amarillas, blancas, cafés, grises y rosadas. A cada color, se le asignó aleatoriamente un valor numérico. Los resultados promedio de SCF fueron $43.1 \pm 16.2\%$ y $50.0 \pm 19.3\%$ para el método de dos y de una solubilización, respectivamente ($p < .01$). Estos resultados son bajos, pues muestras con valor inferior a 75% de SCF se consideran inapropiadas fuentes de fósforo disponible. También se encontró efecto del color ($p < .01$), sobre la SCF, obteniéndose mejores porcentajes con las rocas blancas y peores con las grises. Las rocas cafés, rosadas y amarillas tuvieron una SCF intermedia. Habiendo solubilizado una mayor cantidad de fósforo y siendo más sencillo de realizar, es recomendable medir la SCF mediante el método de una sola solubilización.

PALABRAS CLAVE: Roca fosfórica, Fósforo, Solubilidad cítrica.

Tec. Pecu. Mex. Vol. 34 No. 1 (1996).

En México, el empleo de roca fosfórica en la industria de los alimentos balanceados para animales ha sido una práctica generalizada. En fechas recientes, con la apertura comercial internacional, la roca fosfórica cada vez se ve más desplazada del mercado por los ortofosfatos de calcio.

Las rocas fosfóricas nacionales tienen un contenido de fósforo (P) muy variable, siendo algunas de baja calidad. Se ha informado (1) que el 50% de diversas muestras analizadas tuvieron un contenido de P inferior al 12%, establecido como mínimo en la Norma Oficial Mexicana NOM-Y-165-A-1980. También se ha señalado (2, 3) que este mineral contiene cantidades de flúor superiores al 0.5% señalado como máximo permisible en la misma Norma Oficial.

La disponibilidad o valor biológico del P de las rocas fosfóricas ha sido documentada en diversas guías de alimentación (4, 5). Para medirla, preferentemente se utilizan pollos, en los cuales se determina el contenido de minerales totales o de P en la tibia (6, 7).

Este método *in vivo* requiere de 3 a 6 semanas de ejecución.

Una forma rápida de medir la disponibilidad del P de fuentes fosforadas, destinadas a la alimentación de animales es a través de la estimación de su solubilidad *in vitro*. Para ello, se han propuesto numerosos solventes (8, 9, 10, 11), siendo los principales: agua, citrato de amonio, ácido clorhídrico y ácido cítrico. La medición *in vitro* se ha utilizado desde hace algún tiempo en la agricultura para evaluar la capacidad de solubilización del P en el suelo y así poder estimar la absorción del P por las plantas, contenido en fertilizantes fosforados (12, 13).

El método oficial utilizado en la Comunidad Económica Europea para evaluar fuentes fosforadas destinadas a la alimentación de animales, consiste en hacer una doble solubilización de P, primero en agua y luego en ácido cítrico. Mediante este método, se extraen en el agua los ortofosfatos monocalcicos y en el ácido, los ortofosfatos di y tricálcicos (14). Esta técnica se considera cualitativa. El empleo de este método ya ha sido informado en nuestro país (10, 15).

^a Recibido para su publicación el 27 de Febrero de 1995.

^b Campo Experimental Mocochá. INIFAP-SAGAR. Apartado Postal 100-D. Mérida, Yuc.

Algunos autores (11, 16) señalan que existe una correlación significativa entre los resultados de disponibilidad de P obtenidos *in vivo* y los encontrados mediante la medición de su solubilidad *in vitro* en ácido cítrico.

Estudios preliminares, llevados a cabo en nuestro laboratorio, indicaron que la solubilidad cítrica de algunas rocas fosfóricas de color gris era menor que la obtenida con rocas de otros colores. Este aspecto no se encuentra documentado en la literatura científica.

Con base en lo anteriormente expuesto, se analizaron rocas fosfóricas muestreadas en diferentes localidades de México con objeto de conocer la solubilidad cítrica del P (SCF), medida a través de dos métodos y estudiar la relación existente entre el color de la roca fosfórica y la SCF.

Para ello, se muestreó la roca fosfórica vendida en establecimientos comerciales de los siguientes estados: Baja California Sur (seis muestras), Michoacán (dos muestras), Nuevo León (nueve muestras), San Luis Potosí (diez y siete muestras), Sinaloa (cinco muestras), Hidalgo (nueve muestras) y Puebla (cuatro muestras).

La SCF se analizó utilizando dos métodos. El primero (16) consistió en una doble solubilización del P a temperatura ambiente, inicialmente en agua durante 1 h y posteriormente el residuo fue solubilizado en ácido cítrico al 2% durante 2 h. El segundo método, requirió de la molienda de la muestra en forma suficientemente fina como para hacerla pasar por una malla del número 140; posteriormente, el fósforo fue extraído en ácido cítrico al 2% durante 2 h en baño maría con agitación, a una temperatura de 40 C.

Se determinó el P (17) en las muestras originales, en la fracción soluble en agua y en la fracción soluble en ácido. El resultado de SCF se expresó como el porcentaje de P solubilizado en relación al P total.

Se registró el color de cada muestra.

clasificándolas de acuerdo con las tonalidades propuestas en la guía de colores de suelos de Munsell (18). Las muestras se aglutinaron en 5 grandes grupos: amarillo, blanco, café, gris y rosado. A cada color se le asignó aleatoriamente un valor numérico de 1 al 5.

Los resultados de la SCF obtenidas por los dos métodos se analizaron por medio de mínimos cuadrados, mediante un modelo lineal de efectos fijos que incluyó la media general, el efecto del método y el error aleatorio (NID (0, σ^2)) asociado a cada observación. También se calculó la correlación entre los valores de SCF calculada mediante los dos métodos. El efecto del color sobre la SCF obtenida con cada método se analizó mediante mínimos cuadrados, utilizando la misma metodología descrita arriba. Para la comparación de medias obtenidas en cada color, se empleó la prueba de Diferencia Mínima Significativa (19).

La concentración de P total en las muestras analizadas fue de $9.5 \pm 2.7\%$ (media \pm desviación estándar). La SCF fue de $43.1 \pm 16.1\%$ cuando se usó el método de la doble solubilización y de $50.0 \pm 19.3\%$ cuando se usó el método de una sola solubilización ($p < .01$). La correlación entre ambos métodos fue de $r = .91$ ($p < .01$).

En el Cuadro 1 se encuentran los resultados de la SCF dependiendo del color de las muestras. Para cada método se encontró efecto ($p < .01$) del color de la roca sobre su porcentaje de SCF. En orden creciente de SCF, las rocas se clasificaron de la siguiente manera: gris, café, rosado, amarillo y blanco.

El contenido de P total encontrado se considera bajo, comparado con los resultados indicados por otros autores (20, 3), que también trabajaron con rocas fosfóricas obtenidas en el país.

De igual manera, los valores de SCF obtenidos fueron bajos, pues aquellas fuentes fosforadas que no alcanzan un 75%

de SCF se consideran inapropiadas, debido a su reducida disponibilidad de P (16). Solubilidades cítricas del P entre 75 y 90% indican buenas fuentes de fósforo y solubilidades mayores al 90% clasifican a las fuentes como muy buenas (16).

Entre los dos métodos estudiados, los mejores resultados se obtuvieron con el que utiliza una sola solubilización, debido a que permitió extraer mayor porcentaje de SCF de las muestras. Probablemente la molienda de las muestras y su incubación en condiciones controladas de temperatura propiciaron esta mejor solubilización. Además es más fácil, rápido y sencillo de realizar, en comparación con el método que requiere doble solubilización.

Es importante señalar la gran dispersión en los resultados de SCF, evidenciada en la desviación estándar, indican que entre estas rocas fosfóricas había gran variabilidad en cuanto a la disponibilidad del P. Otros autores (21), trabajando con un número mayor de rocas fosfóricas, encontraron que la disponibilidad del P para el pollito oscilaba entre el 25% y 85%.

Probablemente, por esta gran variación en la disponibilidad del fósforo, se explica que se

encuentren informados en la literatura resultados contradictorios. Trabajando con pocas muestras, algunos autores indican que las rocas fosfóricas son buenas fuentes de P disponible (7); otros por lo contrario, señalan que la disponibilidad del P en rocas fosfóricas solo representa un 65 a 68% de la disponibilidad de una buena fuente de P, como es el fosfato dicálcico (6).

La información obtenida en cuanto al efecto del color sobre la SCF es importante, ya que es posible tener una idea de la calidad de una roca fosfórica de manera rápida, simplemente observando su color. Dada la falta de información a este respecto, estos resultados deben tomarse con precaución, pero sirven de base para futuras investigaciones.

Los resultados permiten concluir que las rocas fosfóricas analizadas tuvieron una SCF muy variable y que, en general, se consideraron de mala calidad. Es recomendable medir la SCF mediante el método de una sola solubilización con ácido cítrico al 2%. Finalmente, es posible tener una idea rápida de la SCF de una roca fosfórica mediante su color, siendo mejores las rocas fosfóricas de color blanco y peores las grises.

CUADRO 1. INFLUENCIA DEL COLOR Y DEL METODO DE EXTRACCION SOBRE EL PORCENTAJE DE SOLUBILIDAD CITRICA DEL FOSFORO DE ROCAS FOSFORICAS.

Color (n)	(Media ± desviación estándar)	
	Agua y Ac. Cítrico	Ac. Cítrico
Gris(24)	34.0±16.8 ^a	39.6±19.4 ^a
Café (17)	47.4±12.0 ^b	54.6±14.1 ^b
Rosado(7)	53.5± 9.6 ^b	59.4± 8.5 ^b
Amarillo (1)	55.3	71.6
Blanco (3)	62.9±16.9 ^c	76.1±21.2 ^c

Literales diferentes en cada columna indican ^{a-b}p<.05, ^{a-c}p<.01

EVALUATION OF THE CITRIC ACID SOLUBILITY OF PHOSPHORUS OF ROCK PHOSPHATES

SUMMARY

Citric acid solubility (CAS) of phosphorus from 52 raw rock phosphates sampled in 7 different states of Mexico was performed in order to compare two different methods and to detect the relationship of the rocks' color with their CAS. The first method involved a double extraction of phosphorus: in water and in diluted citric acid (2%). The second method used only citric acid as the solvent. Samples were categorized according to their color in 5 groups: yellow, white, brown, gray and pink. The means for citric acid solubility of samples was $43.1 \pm 16.6\%$ and $50.0 \pm 19.3\%$ for the first and second extraction methods, respectively ($p < .01$). This percentage is low since samples with less than 75% solubility are considered to be inappropriate for animal feeding purposes. Color had a significant effect ($p < .01$) on CAS. White samples were found to have the best solubility and gray samples the worst. The other 3 colors were intermediate. Because it extracts more soluble P and is easier to perform, the second method (the one that only uses citric acid as a solvent) is recommended.

KEY WORDS: Rock phosphate, Phosphorus, Citric solubility.

REFERENCIAS

1. Lopez L R J, Rosiles M R. Determinación de 23 elementos minerales en rocas fosfóricas utilizadas como suplemento para alimentación animal. *Vet. Mex.* 1988; 19:237.
2. Lopez L R J, Rosiles M R. Evaluación del contenido de flúor en rocas fosfóricas mexicanas por medio del electrodo específico. *Vet. Mex.* 1989; 20:57.
3. Tejada de Hernández I, Merino Z H. Composición química de las rocas fosfóricas de México y su utilización como fuente de minerales en nutrición animal. *Tec. Pec. Mex.* 1971; 15: 21.
4. Anónimo. Calcium and phosphorus in animal nutrition. Ed. International Mineral and Chemical Company. Mondelein, Ill., USA; 1980.
5. Hubbell Ch H. Fedstuffs analysis table. *Fedstuffs.* 1984; 26: 33.
6. Osorio J G, Jensen L S. Biological availability of phosphorus from a Venezuelan rock phosphate for broiler chicks. *Nutr. Reports Int.* 1986; 33(3):545.
7. Tejada de Hernández I, Merino Z H. Disponibilidad para el pollito del fósforo de rocas fosfóricas producidas en México. *Tec. Pec. Mex.* 1973; 25(2):27.
8. Caswell L F. Feed phosphates: relating lab solubility to turkey nutrition. *Feed Management.* 1987; 9:8.
9. Day E J, McNaughton J, Dilworth B C. Chemical versus chick bioassays for phosphorus availability of feed grade sources. *Poultry Sci.* 1973; 52:393.
10. Juárez L C, Tejada de Hernández I. Pruebas químicas para determinar el fósforo disponible en rocas fosfóricas. Reunión de Investigación Pecuaria en México. (Memorias). Cd. Victoria, Tamps. 1991:51.
11. Sullivan T W, Douglas J H, González N J, Bond P L. Correlation of biological value of feed phosphates and their solubility in water, dilute hydrogen chloride, dilute citric acid and neutral ammonium citrate. *Poult. Sci.* 1992; 71(12):2065.
12. Guzman E C, Nuñez E R, Martínez G A. Solubilización de dos rocas fosfóricas nacionales mediante mezclado con azufre, fertilizante nitrogenado y estiércol de bovino, bajo fermentación aeróbica y anaeróbica. *Agrociencia.* 1980; 41:145.
13. Tisdale S L, Nelson W L. Fertilidad de suelos y fertilizantes. UTHEA. 1966. México.
14. Berhart D N, Chess W B. Determination of phosphate composition of stock food calcium phosphate. *J.A.O.A.C.* 1963; 46(2):312.
15. Moguel O Y, Castellanos R A. Medición de la solubilidad cítrica de algunas fuentes fosforadas. Congreso Nacional de la Asociación Mexicana de Especialistas en Nutrición Animal A.C. A.M.E.N.A. (Memorias). Cocoyoc. Mor. 1987;245.
16. Gueguen L. Les critères de qualité nutritionnelle des compléments minéraux en alimentation animale. *Bull. de la Assoc. Française de Zoot.* 1970; 58(7-8-9):116.
17. Tejada de Hernández I. Manual de laboratorio para análisis de ingredientes utilizados en alimentación animal. Patronato de Apoyo a la Investigación y Experimentación Pecuaria en México. 1983. México, D.F.
18. Munsell A C. Soil Color Charts. MacBeth Division of Kollmorgen Corporation. Second Edition. 1975. 2441 North Calvert St. Baltimore, Maryland. U.S.A.
19. Snedecor G W, Cochran W G. Statistical Methods. The Iowa State University Press. 1980. Ames, Iowa. U.S.A.
20. Camacho. J M. Contribución al estudio de la composición química de las rocas fosfóricas de México utilizadas como fuente de minerales en nutrición animal. Tesis de Licenciatura. Fac. Med. Vet. y Zoot. UNAM. 1979. México, D.F.
21. DeGroot C. Biological availability of phosphorus in feed phosphates for broilers. *Proc. 4th European Sympos. on Poultry Nutr.* 1983:91