

29



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA COMPO- SICION QUIMICA DE LAS ROCAS FOSFORICAS DE MEXICO UTILIZADAS COMO FUENTE DE MINERALES EN LA NUTRICION ANIMAL.

T E S I S

Que para obtener el título de:

MEDICO VETERINARIO ZOOTECNISTA

p r e s e n t a :

JOSE CAMACHO MAURY

Aesor: M.V.Z. HUMBERTO TRONCOSO ALTAMIRANO

México, D. F.

1979

8199



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

I._ RESUMEN	1
II._ INTRODUCCION	3
III._ OBJETIVOS	23
IV._ MATERIAL Y METODOS	24
V._ RESULTADOS Y DISCUSION	40
VI._ CONCLUSIONES	56
V._ BIBLIOGRAFIA	58

R E S U M E N

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS ROCAS FOSFORICAS DE MEXICO UTILIZADAS COMO FUENTE DE MINERALES EN LA NUTRICION ANIMAL.

Camacho Maury, José

Asesors: M. V. Z. Humberto Troncoso Altamirano

Se analizaron 35 muestras de roca fosfórica, colectadas en el Distrito Federal en fábricas de alimentos balanceados y sales minerales para animales. Se determinó el contenido de calcio, fósforo, flúor, arsénico y la solubilidad, a través de análisis químicos.

Las muestras se agruparon por proveedores (A), (B), (C), (D) y (E), los resultados obtenidos se expresan en esta forma, y en forma general. El contenido de calcio en los proveedores A, B y C, estuvieron por abajo del mínimo establecido, al igual que el promedio general; sin embargo, los proveedores D y E, si alcanzaron el nivel mínimo (según a la norma). Los promedios de fósforo por proveedores fueron todos bajos; por consiguiente, el promedio general también fué bajo. En los niveles de flúor por proveedores, A, B y C, estuvieron por abajo del nivel máximo permitido, lo mismo que el promedio general; D y E, se encontraron un poco elevados. En los promedios de arsénico por proveedores, el rango varió de 10 a 90 ppm, siendo el promedio general de 50 ppm. Los promedios de solubilidad fueron: - A, 19.79%; B, 24.78%; C, 9.33%; D, 26.64% y E, 24.75%. El promedio general fué de 22.22%.

Abril de 1979.

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA
DE LAS ROCAS FOSFORICAS DE MEXICO UTILIZADAS COMO
FUENTE DE MINERALES EN LA NUTRICION ANIMAL..**

INTRODUCCION

La alimentación de los animales en las explotaciones pecuarias, representa con mucho el mayor costo de la producción. En las explotaciones lecheras, el pienso constituye la mitad o más del gasto total. Al mantener caballos de trabajo o al criar animales de carne, el pienso por lo general comprende el 75% o más de los costos totales (6).

La cantidad y la calidad de los alimentos deben responder a las necesidades derivadas del mantenimiento, desarrollo y producción de los animales (26). Ciertos ingredientes del pienso los asimila el cuerpo del animal para propósitos específicos. Estos ingredientes se llaman nutrimentos. Una clase de nutrimento son los minerales (6).

Los animales domésticos obtienen minerales a partir de dos fuentes principales de los alimentos que consumen y de los compuestos inorgánicos de origen geológico o industrial, que se utilizan como suplementos en los alimentos comerciales.

El organismo animal contiene gran número de elementos minerales. En la actualidad, tan sólo 15 de ellos pueden con-

siderarse con certeza como esenciales bajo el punto de vista de la alimentación.

Ellos son: calcio, fósforo, azufre, potasio, sodio, magnesio, hierro, zinc, cobre, manganeso, iodo, cobalto, molibdeno y selenio. Los siete primeros de la lista, desde el calcio hasta el magnesio, suelen denominarse minerales macronutrientes o macrominerales, a causa de las concentraciones relativamente elevadas que precisan los animales. Los restantes, en los que puede incluirse o no al hierro, se denominan frecuentemente elementos vestigiales o minerales micronutrientes a causa de las cantidades más reducidas que se precisan, y porque sus concentraciones son generalmente bajas en los tejidos (24).

Una ración no puede considerarse completa si no lleva cantidades suficientemente equilibradas de compuestos inorgánicos o minerales, imprescindibles para cubrir las necesidades de nutrición y para posibilitar una serie de funciones fisiológicas en el organismo (7).

Los animales de granja se encuentran expuestos a padecer deficiencias nutricionales, como resultado de la carencia de algún mineral en su dieta; probablemente las deficiencias de calcio y fósforo representan uno de los principales problemas en la práctica, además, de los que se manifiestan por la carencia de sal común.

Los compuestos de calcio y fósforo constituyen aproximadamente las tres cuartas partes de la materia mineral del -

cuerpo de los animales de granja y más del 90% de la materia mineral de sus esqueletos, y forman también más de la mitad de la materia mineral de la leche. Como consecuencia de ello, los animales en crecimiento, las hembras en gestación y las hembras que están produciendo leche necesitan aportaciones abundantes de calcio y de fósforo.

Incluso los animales adultos, para su mantenimiento, necesitan cantidades suficientes de estos minerales para reponer las pérdidas diarias del organismo y evitar los trastornos que finalmente se producirían al carecer de ellos.

Hoy, los animales domésticos padecen deficiencia en fósforo y calcio con mucha más frecuencia que en tiempos pasados. Esto se debe a dos causas: primero, la riqueza de minerales en los alimentos más comunes, en especial la de los forrajes ha disminuido en las regiones agrícolas, por agotamiento de estos minerales en los suelos. En segundo término, las necesidades de los animales por ambos elementos minerales se han venido incrementando, por haber aumentado sus rendimientos en carne y leche merced a su mejora genética y a la aplicación de métodos de alimentación y explotación más adecuados e intensivos (13).

En muchas circunstancias, las raciones alimenticias contienen cantidades abundantes de ambos elementos minerales, y no es necesario agregarles suplementos ricos en ellos. Pero algunas veces, existe escasez de calcio o de fósforo y aún de los dos, capaz de disminuir la producción y motivar inclu

so serios trastornos (13).

El ganado necesita más calcio que fósforo, ya que sus necesidades son mayores para el primer elemento, e inclusive, - las concentraciones de calcio en el organismo, son superiores a las de fósforo.

A pesar de ello, los caballos y los rumiantes, padecen con menor frecuencia escasez de calcio que de fósforo, debido a que su dieta está constituida en gran parte por forrajes, y estos contienen mucho más calcio que fósforo; sólo cuando - estos animales se alimentan con granos y otros alimentos - concentrados, o cuando el forraje es de baja calidad, pueden padecer deficiencia de calcio.

En los cerdos y en las aves ocurre lo contrario, porque se alimentan principalmente con granos y subproductos que son pobres en calcio, pero cuyo contenido en fósforo suele ser muy elevado. Por lo tanto, pueden padecer una grave deficiencia en calcio, a menos que se complemente su dieta con productos de origen animal ricos en este elemento, como - residuos de carne, harinas de pescado y leche (8, 13).

Más del 70% de las cenizas del cuerpo son calcio y fósforo, elementos que se estudian juntos por hallarse estrechamente asociados entre sí en el metabolismo. Aproximadamente, 99% del calcio y 80% del fósforo del organismo están en los huesos y en los dientes. Aunque hay variaciones, según la edad, estado de nutrición y especie zoológica; el hueso normal - del animal adulto tiene la siguiente composición aproximada:

45% de agua, 25% de cenizas, 20% de proteínas y 10% de grasas.

Las grandes cantidades de fósforo que se encuentran en lugares distintos a los huesos, forman parte de combinaciones orgánicas, tales como fosfoproteínas, nucleoproteínas, fosfolípidos, fosfocreatinina, fosfatos de hexosa y otras. El fosfato es un componente de muchos sistemas enzimáticos. El fósforo compone entre 0.15% y 0.2% de los tejidos blandos del cuerpo.

Las células de la sangre están casi por entero desprovistas de calcio, pero el suero, en el sujeto con buena salud posee entre 9 y 12 mg. por 100 ml., en la mayoría de las especies animales (11).

El fósforo se presenta en diversas formas, principalmente en combinaciones orgánicas. Desde el punto de vista de la nutrición mineral, nos interesa especialmente el fósforo inorgánico del plasma, aunque es evidente que hay un continuo intercambio de fosfato entre la forma orgánica e inorgánica. En condiciones normales su nivel está entre 4 y 9 mg. por 100 ml., según la edad y la especie animal (11).

La primera respuesta fisiológica que se conoce, ante una deficiencia alimenticia de fósforo, consiste en el descenso de la fracción del fósforo inorgánico contenido en el plasma sanguíneo, y en una pérdida de las reservas de calcio y fósforo del esqueleto (24).

Al incrementarse las demandas por el fósforo como parte del alimento, y la baja disponibilidad de la harina de hueso, acentuaron la necesidad de una evaluación crítica de suplementos de fósforo usados en la alimentación del ganado. Theiler en 1927, observó que la harina de hueso, el fosfato de sodio, ácido fosfórico y el salvado de trigo eran efectivos para curar la osteofagia del ganado por deficiencia de fósforo; visto que la roca fosfórica molida, tenía poco efecto curativo, du Toit et al. (1930), caracterizaron al fosfato de calcio como un agente efectivo en la cura de la osteofagia (27).

Reed y Huffman, (1930), reportaron que alimentando con roca fosfórica sin refinar al ganado, producía dientes anormales, exostosis y anquilosis. Estas anomalías fueron atribuidas a altos niveles de flúor en el fosfato de roca, un punto de vista que más tarde fué comprobado (27).

La carencia de fósforo es muy común en muchas partes del mundo (1,9); Sudáfrica (Theiler et al. 1924), Texas (Fudge y Fraps, 1944), Nuevo México y otras regiones de Estados Unidos de América (Baeson, 1945), así como grandes áreas dentro de la América Latina (de Alba y Davis, 1957) (1). En todo el mundo existen amplias zonas con deficiencias en fósforo, y no quedan dudas de que la deficiencia en fósforo es el más extendido y más importante económicamente de todos los trastornos de la nutrición mineral, que se aparecen en los animales domésticos alimentados en pastos.

Se presenta en primer lugar en terrenos pobres en fósforo - disponible para los vegetales y que producen forrajes cuyas concentraciones en fósforo son inferiores a las normales. En los vegetales de muchas zonas se acentúa esta deficiencia a causa de la aparición de un período de sequía cada - año cuando el forraje se encuentra inactivo y maduro y las semillas han caído (24).

Del contacto directo con muchos ganaderos así como de observaciones efectuadas en Coahuila (de Alba, 1950) se deriva la afirmación de que la zona deficiente en fósforo cubre la totalidad de los estados de Coahuila y Chihuahua, - gran parte del oeste y sur de Nuevo León, el norte de Zacatecas y Durango, y la región oriental y norte del estado de Sonora. Es posible que esta zona se extienda más al sur a regiones de pastizales naturales de Aguascalientes, San - Luis Potosí y Jalisco, pero se carece de datos para poder localizar aún aproximadamente esas zonas, y su posible extensión al trópico mexicano (1).

En todos los casos de pastoreo libre en sabanas o agostaderos naturales el forraje principal lo constituyen las gramíneas, y el animal las tiene que comer secas, gran parte - de el año; hay 9 probabilidades en 10 que ese animal no encuentre fósforo suficiente en el forraje que tiene disponible (1).

En general los granos son fuentes moderadas de fósforo, - mientras que los forrajes son pobres en fósforo, es decir

se puede afirmar que en México los animales bajo sistema alimenticio de pastoreo, tienen deficiencias crónicas de fósforo (18).

Actualmente, se dispone de una amplia gama de suplementos minerales inorgánicos, que pueden utilizarse en la alimentación de los animales domésticos, y abarcan a todos los minerales esenciales.

La elección de un suplemento mineral, se establece mediante su costo por unidad de elemento o elementos necesarios, forma química en la que se encuentra combinado constitución física, finura, división y carencia de impurezas. Estos factores suelen tener menor importancia con los elementos trazas, a causa de las pequeñas cantidades que se utilizan y por su costo relativamente bajo. Por otro lado, cuando se trata de calcio y fósforo, cada uno de los factores arriba mencionados pueden ejercer una gran influencia al elegir el suplemento.

La mayor parte de los compuestos minerales utilizados comúnmente como suplementos de fósforo, contienen diversas proporciones de calcio, y pueden utilizarse por consiguiente como suplementos de calcio (24).

En realidad la mayoría de los suplementos minerales de fósforo, contienen más calcio que fósforo (1).

Generalmente los minerales no son suministrados como sustancias puras, y muchos de ellos proceden de minas, lo cual significa que pueden haber tenido un ligero proceso de purificación; mientras que otros son los productos de algún

proceso industrial. Ciertos minerales pueden ser benéficos mientras que otros pueden ser potencialmente tóxicos para el animal (2).

Entre los compuestos de calcio más importantes que se encuentran en forma natural, el carbonato de calcio o calcita - (CaCO_3) es quizá el más abundante. El fósforo se presenta en la naturaleza principalmente en la forma de: Apatita - ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), roca fosfórica o fosforita, cuya composición varía desde fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ hasta hidroxiapatita (23).

Existen diversas fuentes a partir de las cuales es posible proporcionar fósforo a los animales domésticos, entre las que se encuentran: harina de hueso en bruto (16), harina de hueso al vapor (4, 5, 8, 11, 12, 23, 25, 27), roca fosfórica de Curazaq (4, 11), fosfato suave con arcilla coloidal (4, 5, 11, 12, 13), caliza fosfática, caliza fosforada o fosfato de cal (11, 13, 16, 24, 27), fosfato monocálcico (13, 25), fosfato dicálcico (4, 5, 8, 11, 12, 13, 16, 24, 25), fosfato tricálcico (24), superfosfatos (13, 24) y ácido fosfórico (18).

El fósforo de la materia prima empleada para elaborar alimentos existe en dos formas:

- a) como fósforo disponible, y
- b) como fósforo no disponible.

Por lo general el fósforo de las materias primas de origen animal (harina de carne, harina de pescado etc.) es total-

mente disponible; mientras que en las materias primas de origen vegetal (granos y pastas de oleaginosas), la disponibilidad es únicamente de 30% del fósforo total para los monogástricos; esto se debe, a que el fósforo restante se encuentra en forma de fitatos o como ácido fítico, el cual los animales monogástricos no lo pueden aprovechar, debido a que no tienen la "fitasa" que es la enzima que desdobla al ácido fítico y libera al fósforo para su correcta absorción (18).

La disponibilidad varía grandemente entre las diferentes fuentes, y entre las diferentes muestras de una misma fuente, por lo que es difícil obtener una descripción precisa del contenido disponible de fósforo de diferentes suplementos (4).

Los minerales se presentan en cierto grado en forma de compuestos inorgánicos, aunque, aparecen en mayor parte en diversos compuestos orgánicos. Durante mucho tiempo se creyó que los elementos minerales presentes en los alimentos naturales eran mejor utilizados por los animales que los existentes en las sales inorgánicas y depósitos geológicos. Todavía persiste este error, a pesar de haberse demostrado, que la mayoría de los suplementos minerales son más eficaces que casi todos los elementos naturales para suministrar los minerales (24).

El empleo de la roca fosfórica para la alimentación animal no se generalizó sino hasta después de 1914, debido a la

creencia de que por lo menos una parte del fósforo necesario para los animales debería ser proporcionada en forma orgánica (23).

FUENTES DE CALCIO Y FOSFORO COMUNMENTE USADAS EN RACIONES BALANCEADAS

<u>Fuente</u>	<u>Aportan</u>
Fosfato mono y dicálcico	Calcio y fósforo
Harina de hueso	Calcio y fósforo
Superfosfato	Calcio y fósforo
Roca fosfórica	Calcio y fósforo
Fosfato con arcilla	Calcio y fósforo
Acido fosfórico	Fósforo
Carbonato de calcio	Calcio
Concha de ostión	Calcio
Piedra caliza	Calcio

(18).

La harina de hueso, los fosfatos defluorados y el fosfato dicálcico son los suplementos de calcio y fósforo más comunes (12).

Entre las fuentes de calcio y fósforo más comunes empleadas en México están la harina de hueso y la roca fosfórica (23). El calcio y el fósforo de la fosforita y de los superfosfatos son absorbibles, pero tales productos son perjudiciales porque contienen flúor (11).

El superfosfato defluorado contiene más de ambos elementos que la fosforita defluorada, como era de esperarse. El fosfato dicálcico puede proceder de huesos o de la fosforita (variedad de apatita), pero cuando se utiliza este fosfato natural hay que eliminar el flúor (11).

El fosfato de roca es la fuente más barata, aunque puede producir intoxicaciones por flúor cuando procede de depósitos continentales que posean del 3 al 4 % de flúor. Algunos depósitos insulares de rocas fosfatadas, cuyo contenido en flúor es significativamente menor, constituye un problema menos grave, e incluso despreciable, en la posibilidad de producir intoxicaciones (24).

La roca fosfórica por ser un mineral natural se encuentra frecuentemente asociada con sales de otros elementos que han sustituido al calcio como: aluminio, magnesio, manganeso, estroncio, plomo, uranio y algunas tierras raras; o sustituido al fósforo formando carbonatos, sulfatos o fluoruros (Gulbrandsen, 1966). Algunas de estas sales pueden ser dañi

nas para el animal que las consume y entre los elementos tóxicos más frecuentemente encontrados está el flúor, el cual en cantidades superiores a 0.3 % en la ración total es ya peligroso (Jones, 1959).

Los límites de seguridad en la ración total para flúor en --- p.p.m. sugeridos por el National Research Council (N.R.C.) -- (1955) son de 60 a 100 para bovinos, 100 a 200 para ovinos y cerdos, siendo los pollos los más resistentes, pues soportan cantidades del orden de 300 a 400 p.p.m. El efecto acumulativo del flúor es variable según la especie de que se trate. En experimentos llevados a cabo en Tennessee en raciones que con tenían únicamente 37 p.p.m. de flúor, pero que fueron consumi das durante un tiempo (aproximadamente dos años), causaron -- manchado en los dientes y aún daños en las encías de las va-- cas sometidas a experimentación (Morrison, 1959) (23).

El peligro de **intoxicaciones** por flúor proveniente de rocas - fosfóricas fué reconocido en 1930, pero no fué hasta 1940 en que se empezó a tratar de eliminar. El procedimiento de de--- fluorinación se basa en la formación de fluoruros volátiles -- por calentamiento de la roca a altas temperaturas en presen-- cia de agua y catalizadores (Scheel Kurt, 1957, Hallinsworth, 1958) (23).

Estimulados por la necesidad en tiempo de guerra, los cientí-- ficos idearon procedimientos para eliminar este flúor y de -- ahí surgió la producción de "fosfatos desfluorados", cuyo ---

contenido de calcio y fósforo se expresa en intervalos de valores, que reflejan las variaciones según la fuente de materias primas y el método de fabricación. (11).

Los fosfatos defluorinados se obtienen en la actualidad calentando los fosfatos minerales o los superfosfatos a altas temperaturas para eliminar la mayor parte de flúor (8).

Las rocas fosfatadas y los superfosfatos defluorinados se preparan para evitar intoxicaciones por flúor, aunque algunos de estos productos resultan menos eficaces, como suplementos de fósforo, porque el tratamiento térmico preciso para eliminar el flúor transforma una parte del fosfato de la forma orto, fácilmente utilizable, en las formas piro y metafosfatos menos disponibles (13,24).

El calificativo "desfluorado" no garantiza un producto seguro, porque la seguridad depende del grado en que se elimina el flúor, y los productos varían en este aspecto (11).

Tradicionalmente la industria de los alimentos balanceados en México ha empleado roca fosfórica como fuente de fósforo en la alimentación animal. Por lo general, la roca fosfórica producida en México tiene un contenido bajo en flúor y hasta hace poco (un año aproximadamente), el contenido de fosfato de las rocas era relativamente alto (11-15%). En la actualidad el contenido de fósforo de la roca fosfórica es entre 7 y 9 % (esto debido a adulteraciones con cal y óxido de calcio).

Los países centosamericanos en su mayor parte emplean el fósforo del "Fosfato dicálcico" que importan de Estados Unidos, también emplean el fósforo de productos de origen animal, - como son las harinas de carne y hueso, y la harina de pescado.

Los países sudamericanos, principalmente Argentina, dependen primordialmente del fósforo de origen animal como fuente para sus alimentos; en este país, el uso de altos niveles de harina de carne en alimentos para aves (incosteable en México) eliminan la necesidad de usar otras fuentes de fósforo, y cuando se necesita, se emplea la harina de hueso (18).

Las fosforitas contienen arsénico así como flúor (9). Según estudios geoquímicos, el contenido medio de arsénico de la corteza terrestre alcanza solamente 0.0005%.

Es considerado como normal en las tierras agrícolas, donde su contenido en 100 g. puede ser de 0.187 a 6 mg. Ciertas aguas de manantial son ricas en arsénico al punto de impedir toda supervivencia; pueden llegar a contener 40 a 69 mg. por litro. Por el contrario tenemos otras aguas de arsenicales, - que son susceptibles de aplicaciones terapéuticas.

El arsénico en si mismo, no es venenoso pero sus componentes son notables por su actividad como venenos y muchos de sus usos comerciales, se basan en esta propiedad.

Para asentar la importancia que tiene el análisis de arsénico, se expondrán unos ejemplos:

Hace poco se recibieron una serie de muestras, las cuales -

se utilizaban como complemento alimenticio para ganado, - que por alguna causa, se habían contaminado de arsénico, - provocando así la muerte del ganado. Al analizarse dichas muestras se encontró, que efectivamente contenían arsénico en porcentajes variables.

Cuando llegó al laboratorio un recipiente conteniendo agua de un arroyo, el cual se había contaminado por aguas residuales de una mina que vertía sus aguas en dicho arroyo, - al que iba el ganado a beber. Encontrándose que efectivamente las muestras contenían pequeñas cantidades de arsénico que no era mortal, pero que alcanzaba a producir trastornos en personas y animales (10).

El arsénico (As) es una causa de envenenamiento poco común en nuestro medio. Las fuentes se relacionan con la confusión de mineral arsenioso (piritas) por rocas fosfóricas - como fuente de fósforo o, al uso indebido de aditivos en alimentos como promotores del crecimiento.

El envenenamiento por arsenicales orgánicos usualmente se manifiesta por un síndrome diferente del producido por arsenicales inorgánicos. Siendo las fuentes más comunes de arsénico orgánicos aditivos en el alimento, tratamientos de enfermedades o compuestos para mejorar la ganancia de peso (ácido arsenílico, 4-Nitrofenil arsónico). El margen de seguridad para el uso del ácido arsenílico es muy amplio en animales sanos. Sin embargo el nivel efectivo y el nivel tóxico crónico pueden sobreponerse en ciertas condiciones.

El estado de salud de los animales tratados y las prácticas de manejo especialmente disponibilidad de agua, son factores que pueden contribuir a provocar reacciones adversas. Por lo general la morbilidad en estos casos es muy alta y la mortalidad muy baja. Los signos clínicos aparecen casi siempre después de 3 a 10 días de exposición a niveles altos (1000 ppm) en el alimento y dentro de 3 a 6 semanas en animales expuestos a niveles bajos (250 ppm) (19).

Los fertilizantes fosfáticos son de importancia primordial para todo el país agrícola (21). Aparte de la producción de superfosfatos para fertilizantes y de roca fosfórica natural para alimento de ganado, México consume actualmente aproximadamente 9,000 toneladas de fósforo elemental para la producción de ácido fosfórico (grado industrial y alimenticio), tripolifosfato de sodio y pirofosfato tetrasódico (15).

Se conocen y explotan grandes yacimientos de fosfato tanto en América como en África, Asia y Europa (21). México tiene una serie de manifestaciones fosfáticas de diversos caracteres, ninguna demasiado rica (17). En nuestro país conocemos extensos yacimientos, pero la ley comercial que hasta la fecha es demasiado baja para que su explotación pueda competir económicamente con fuentes extranjeras de fosfatos (21).

La gran mayoría de la producción mundial se deriva de sedimentos fosfáticos de origen marino, con mayor o menor grado de concentración por procesos naturales de enriquecimiento

to secundario.

Con excepción, Noruega Canada, y otros lugares se explotan yacimientos de apatita que ocurren en rocas metamórficas o ígneas, como productoras de diferenciación magmática (21). En México se conocen tres tipos principales de yacimientos de minerales de fósforos: fosforitas de origen marino; fosforitas que tienen su origen en el guano de murciélagos; - las de origen hidrotermal, y posiblemente también un cuarto tipo de segmentación magmática (21).

Los primeros depósitos naturales del país fueron descubiertos en 1905 por el doctor Carlos Burckardt, quien los identificó en Zacatecas. Posteriormente Teodoro Flores (1953) notificó depósitos en los estados de Coahuila y Nuevo León. Rogers et al. (1961) realizaron para el Consejo Nacional de Recursos no Renovables un estudio en una área de más o menos 26,000 km². que abarca principalmente la región norte - de Zacatecas y sur de Coahuila, prolongándose hacia el oriente, penetrando en los estados de Nuevo León y San Luis Potosí; en esta zona los autores mencionados encontraron cuatro tipos principales de fosfatos marinos que son: fosforita calcárea, caliza fosfatada, pedernal fosfatado y limolita calcárea, esta última fosfatada en grado variable. Las reservas de fosforita calcárea, que es el tipo de roca más abundante del miembro fosforítico y el más rico también, - fueron calculadas en 77 millones de toneladas, con un promedio de 18.4% de P₂O₅ y más o menos 76 millones de tonela-

das de roca fosforítica submarginal, con un promedio de - 13.3% de P_2O_5 .

Existen depósitos de importancia secundaria en los estados de Durango, Baja California, Yucatán y Aguascalientes, cuya riqueza no ha sido aún determinada.

Los depósitos de fosfatos de México han mostrado gran variabilidad en el contenido de fosfato de calcio, Flores (1953) encontró en muestras procedentes de yacimientos de Mazapil y concepción del Oro, estado de Zacatecas, cantidades que fluctuaban entre 15 y 58% de fosfato tricálcico, $Ca_3(PO_4)_2$; alcanzando un máximo de 70%; muestras de Topo chico entre - 27 y 43%; las Minas Viejas (Cañón de Encinas) entre 22.9 y 37.9% y las de Rincón de Arizmendi entre 7.1 y 33.9 en el estado de Nuevo León.

En el estudio realizado por Rogers et al. (1961) citado anteriormente, los análisis acusaron una variabilidad entre - 15 y 27% de P_2O_5 (23).

O B J E T I V O S

Los objetovos de este trabajo son:

- 1.- Presentar un estudio sobre la calidad de las rocas fosfóricas, usadas en nuestro país como suplementos de minerales en Nutrición Animal. Este estudio se basa en -- análisis químicos, a los cuales se sometió la roca, para determinar las cantidades de calcio y fósforo, elementos indispensables en la alimentación de los animales.

También se hicieron análisis para determinar, la ausencia o presencia de flúor y arsénico, elementos indeseables por su toxicidad; y que se hallan frecuentemente -- asociados a la roca.

Con objeto de hacer más completo este estudio, las rocas se sometieron a una prueba de solubilidad, para conocer el grado de aprovechamiento del calcio y del fósforo contenido en ellas.

- 2.- Contribuir con este estudio, para la elaboración de futuros trabajos de investigación, acerca de la roca fosfórica u otros.

M A T E R I A L Y M E T O D O S

Se colectaron 35 muestras de roca fosfórica en la ciudad de México, D. F., y procedentes de diversas partes de la República, donde se localizan los yacimientos de este mineral. Esta colección se hizo en fábricas de alimentos balanceados y sales minerales para animales; algunas de estas muestras son usadas por los fabricantes, como fuente de calcio y fósforo en la elaboración de sus productos alimenticios, otros la expenden solo como roca fosfórica.

Las muestras se dividieron en cinco grupos, de acuerdo a los proveedores que las proporcionaron.

Proveedor A	-	16	muestras
"	B	-	8 "
"	C	-	1 "
"	D	-	3 "
"	E	-	7 "

Los análisis para determinar calcio, fósforo, flúor y la solubilidad de la roca, se llevaron a cabo en el laboratorio del Departamento de Bioquímica y Nutrición, de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, de la Universidad Nacional Autónoma de México; bajo la dirección de la Q. F. B. Ofelia González Meza, química de este departamento. Los análisis para la determinación de arsénico se efectuaron en los laboratorios de la División de Nutrición, -- del Instituto Nacional de la Nutrición; bajo la dirección del Q. F. B. Carlos Eduardo Bernal R., asistente de investigación en esta Institución.

4.1 PROCEDIMIENTO

4.1.1 PREPARACION DE LA MUESTRA

Pesar con exactitud, 1 g. de la muestra en un crisol de porcelana, y calcinar en una mufla, a una temperatura de 450° C. (para que pierda la materia orgánica), por un tiempo aproximado, de 4 horas, enfriar a temperatura ambiente.

4.1.2 DISOLUCION DE LAS CENIZAS

Añadir 40 ml. de una solución de ácido clorhídrico - (1 + 3), más 1 ml. de ácido Nítrico concentrado, poner a calentar suavemente en la parrilla, por espacio de 20 minutos, hasta un volumen final de aproximadamente 30 ml., enfriar, y filtrar recibiendo el filtrado - en un matraz volumétrico de 100 ml., lavar el papel - filtro con tres porciones de agua destilada de 10 ml. cada una, aforar a la marca y homogeneizar.

4.2 DETERMINACION DE CALCIO (3).

4.2.1 MATERIAL

- 4.2.1.1 Pipeta volumétrica de 5 ml.
- 4.2.1.2 Vaso de precipitado de 80 ml.
- 4.2.1.3 Probetas de 10 y 100 ml.
- 4.2.1.4 Parrilla.
- 4.2.1.5 Vidrio de reloj
- 4.2.1.6 Embudo de vidrio de filtración rápida
- 4.2.1.7 Papel Whatman No. 1
- 4.2.1.8 Matraz Erlenmeyer de 500 ml.
- 4.2.1.9 Bureta graduada de 50 ml.

4.2.2 REACTIVOS

- 4.2.2.1 Agua destilada
- 4.2.2.2 Oxalato de amonio al 4 %
- 4.2.2.3 Solución de hidróxido de amonio (1+1)
- 4.2.2.4 Solución alcohólica de rojo de metilo al 0.1%
- 4.2.2.5 Nitrato de plata 0.1 N.
- 4.2.2.6 Solución de ácido sulfúrico (1+10)
- 4.2.2.7 Solución de permanganato de potasio 0.1 N.

4.2.3 PROCEDIMIENTO

- 4.2.3.1 Transferir una alícuota de 5 ml. de la solución preparada como en 4.1.2, a un vaso de precipitado de 80 ml., añadir agua destilada hasta completar un -

volumen de 50 ml.

- 4.2.3.2 Calentar a ebullición, y añadir lentamente 40 ml. - de oxalato de amonio al 4% con agitación constante, y retirar del calor.
- 4.2.3.3 Neutralizar en caliente con hidróxido de amonio - (1+1), utilizando como indicador rojo de metilo al 0.1% alcohólico, hasta un color amarillo, y tapar - con un vidrio de reloj.
- 4.2.3.4 Dejar reposar durante 24 horas a temperatura ambien - te.
- 4.2.3.5 Filtrar el precipitado a través de papel filtro - Whatman No. 1, y lavar el precipitado repetidamente con agua destilada, hasta que las aguas del filtrado no den reacción positiva con nitrato de plata 0.1 N.
- 4.2.3.6 Disolver el precipitado de oxalato de calcio con - una solución caliente de ácido sulfúrico (1+10), y recibir en un matraz Erlenmeyer de 500 ml., lavar el papel filtro con agua destilada, hasta un volu - men final de 150 ml.
- 4.2.3.7 Calentar a ebullición y titular con la solución de permanganato de potasio 0.1 N. hasta un color rosa - do que persista por lo menos 30 segundos.

4.2.4 CALCULOS

$$\% \text{ de Ca} = \frac{(A-B) \times C \times D}{E} \times 100$$

Donde:

- A ml. de permanganato de potasio gastados en la titulación.
- B ml. de permanganato de potasio del blanco.
- C Normalidad del permanganato de potasio.
- D meq. del calcio (0.02).
- E Alícuota (en g. de muestra).

4.3 DETERMINACION DE FOSFORO (3).

4.3.1 MATERIALES

- 4.3.1.1 Pipetas volumétricas de 1 y 20 ml.
- 4.3.1.2 Matraces volumétricos de 100 ml.
- 4.3.1.3 Espectrofotómetro Coleman Junior

4.3.2 REACTIVOS

- 4.3.2.1 Agua destilada

- 4.3.2.2 Solución de Molibdo-Vanadato de amonio

Disolver 40 g. de Molibdato de amonio en 400 ml. de agua destilada caliente, y enfriar. Disolver 2 g. de Metavanadato de amonio en 250 ml. de agua destilada caliente, enfriar y añadir 400 ml. de ácido perclórico al 70%. Añadir gradualmente y con agitación constante, la solución de Molibdato de amonio sobre la de Vanadato, y finalmente diluir a 2 litros.

- 4.3.2.3 Solución estándar de fósforo

Disolver 8.78 g. de fosfato monopotásico en agua destilada, y diluir a un litro (1 ml. = 0.1 mg. de fósforo).

4.3.3 PROCEDIMIENTO

- 4.3.3.1 Transferir una alícuota de 1 ml. de la solución problema, preparada como en 4.1.2, a un matraz volumétrico de 100 ml.

4.3.3.2 Añadir 20 ml. de la solución de Molibdo-Vanadato de amonio, aforar con agua destilada y homogeneizar. Dejar reposar por espacio de 10 minutos, y determinar la densidad óptica en el espectrofotómetro, utilizando un blanco para calibrar a cero.

4.3.3.3 Extrapolar en la curva patrón de fósforo los mg. de fósforo correspondientes a la muestra problema.

4.3.4 CALCULOS

$$\% \text{ de P} = \frac{A}{B} \times 100$$

Donde:

A= mg. obtenidos en la curva patrón

B= Alícuota (en g. de muestra)

4.3.5 PREPARACION DE LA CURVA PATRON

4.3.5.1 Transferir a matraces volumétricos de 100 ml alícuotas de la solución estándar de fósforo de 0.1, 2, 3 y 4 ml.

4.3.5.2 Añadir 20 ml. de la solución de Molibdo-Vanadato, aforar con agua destilada hasta la marca, y homogeneizar. Dejar reposar por espacio de 10 minutos, y determinar la densidad óptica a 400 milimicras, en un espectrofotómetro.

4.3.5.3 Preparar una gráfica en un papel milimétrico, poniendo la densidad óptica en los ejes de las "y", y los mg. de fósforo en las "x".

4.4 DETERMINACION DE FLUOR (3).

4.4.1 MATERIALES

- 4.4.1.1 Vaso de precipitado de 80 ml.
- 4.4.1.2 Pipeta volumétrica de 20 ml.
- 4.4.1.3 Vidrio de reloj
- 4.4.1.4 Parrilla
- 4.4.1.5 Balanza analítica Mettler
- 4.4.1.6 Papel filtro Whatman No. 1
- 4.4.1.7 Asbesto digerido
- 4.4.1.8 Gooch de porcelana
- 4.4.1.9 Matraz Erlenmeyer de 500 ml.
- 4.4.1.10 Perlas de vidrio para controlar la ebullición
- 4.4.1.11 Bureta graduada para titulación
- 4.4.1.12 Matraz de Kitazato

4.4.2 REACTIVOS

- 4.4.2.1 Gel de sílica Q. P.
- 4.4.2.2 Acido clorhídrico concentrado Q. P.
- 4.4.2.3 Solución alcohólica de naranja de metilo al 0.1%.
- 4.4.2.4 Cloruro de potasio
- 4.4.2.5 Solución alcohólica de cloruro de potasio.
 - a) Disolver 60 g. de cloruro de potasio en 400 ml. de agua destilada, agregar 400 ml. de alcohol de 96°, y probar con fenoftaleína, si la solución no es neutra agregar HCL o NaOH en la solución a neutralizar.

4.4.2.6 Alcohol de 96°

4.4.2.7 Agua destilada

4.4.2.8 Solución alcohólica de fenoftaleína al 1%

4.4.2.9 Solución de hidróxido de sodio 0.2 N.

4.4.3 PROCEDIMIENTO

- 4.4.3.1 Transferir 20 ml de la solución problema como en -
4.1.2, a un vaso de precipitado de 80 ml., y añadir
le 0.1 g. de Gel de sílica, más 1 ml. de ácido clor
hídrico concentrado, y dos gotas de naranja de meti
lo.
- 4.4.3.2 Tapar con un vidrio de reloj, y poner a calentar en
la parrilla, hasta que esté en ebullición, por espa
cio de un minuto.
- 4.4.3.3 Enfriar a temperatura ambiente, añadir 4 g. de clo
ruro de potasio, agitando hasta que se disuelva, más
25 ml. de alcohol de 96°, agitar y dejar reposar por
una hora.
- 4.4.3.4 Filtrar a través de un gooch que contenga, un disco
de papel filtro cubierto de asbesto, lavando con la
solución alcohólica de cloruro de potasio, hasta la
neutralidad.
- 4.4.3.5 Transferir el contenido del gooch a un matraz Erlen
meyer de 500 ml. lavando con agua caliente hasta -
completar un volumen de 100 ml.

4.4.3.6 Agregar de 1 a 2 ml. de fenoftaleína, calentar y titular con la solución estándar de hidróxido de sodio 0.2 N. hasta color rosado.

4.4.3.7 Terminar la titulación en franca ebullición.

4.4.4 CALCULOS

$\% \text{ de F} = 1 \text{ ml. de hidróxido de sodio} = 0.0057 \text{ g. de F.}$

4.5 DETERMINACION DE ARSENICO (14).

4.5.1 MATERIAL

- 4.5.1.1 Probetas graduadas de 15, 20, 25, 50, 100 y 500 ml.
- 4.5.1.2 Mechero de Bunsen
- 4.5.1.3 Parrilla
- 4.5.1.4 Balanza analítica
- 4.5.1.5 Matraces volumétricos de 25, 100 y 1000 ml.
- 4.5.1.6 Pipetas volumétricas de 1, 5 y 10 ml.
- 4.5.1.7 Termómetro
- 4.5.1.8 Matraz de destilación de 500 ml.
- 4.5.1.9 Tubo refrigerante
- 4.5.1.10 Espectrofotómetro

4.5.2 REACTIVOS

- 4.5.2.1 Solución de arsénico (Sol. Stock fuerte o concentrada); 0.132 g. de trióxido de arsénico, se disuelven

en 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado, y diluir a 100 ml. con agua desionizada.

- 4.5.2.2 Solución diluida de arsénico: Diluir, según se requiera 1 ml. de la solución concentrada a 100 ml. - con agua desionizada. Concentración aproximada de - la solución: 0.01 mg. As/ml.
- 4.5.2.3 Solución de molibdato de amonio; en ácido sulfúrico 5 N. Añadir 140 ml. de ácido sulfúrico concentrado a 600 ml. de agua destilada y disuelva 10 g. de - - molibdato de amonio tetrahidratado y enfríe la solución ácida. Diluir a un litro.
- 4.5.2.4 Reactivo de cloruro hidrazín bromuro: Mezclar 100 g. de cloruro de sodio, 10 g. de sulfato de hidrazina y 0.4 g. de bromuro de potasio.
- 4.5.2.5 Reactivo de hidrazín molibdato: Diluir 10 ml. de la solución de molibdato de amonio a 90 ml. en agua - destilada desionizada, agregar 1 ml. de la solución de sulfato de hidrazina al 0.15% y diluir a 100 ml. Esta solución deberá ser de preparación reciente.
- 4.5.2.6 Solución para remover el arsénico del vidrio: Preparar una solución de sulfato de hidrazina al 0.1% en ácido clorhídrico concentrado, y saturarla con cloruro de sodio.
- 4.5.2.7 Agua desionizada
- 4.5.2.8 Agua destilada
- 4.5.2.9 Acido nítrico concentrado

4.5.2.10 Solución de ácido nítrico 1:5

4.5.2.11 Solución de oxalato de amonio

4.5.2.12 Acido clorhídrico concentrado

4.5.3 PROCEDIMIENTO

- 4.5.3.1 Transferir 25 ml. de la solución problema como en **4.1.2**, a un matraz de destilación de 500 ml., adicionar 15 ml. de la solución de oxalato de amonio saturada, calentar hasta que los gases del ácido sulfúrico se desarrollen, enfriar.
- 4.5.3.2 Adicionar nuevamente 15 ml. de oxalato de amonio, calentar de igual forma que en el número 1, y enfriar.
- 4.5.3.3 Adicionar 7ml. de agua, 5 g. de la mezcla cloruro - hidrazín bromuro y 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado, destilar hacia un tubo o matraz (enfriado en agua) que contenga 10 ml. de ácido nítrico (1:5). colectar 7 ml. del destilado, transferirlo a un vaso de 50 ml. (tratado con la solución para remover ar-sénico), adicionar 8 ml. de ácido nítrico concentrado y evaporar hasta sequedad, sobre una parrilla. Eliminar el ácido nítrico por calentamiento a 130° C. por 30 minutos.
- 4.5.3.4 Disolver el residuo en el reactivo de hidrazina-molibdato transferirlo a un tubo graduado de 25 ml. y aferar a la marca con dicho reactivo.

4.5.3.5 Mezclar, calentar el tubo a baño María por espacio de 10 minutos, Enfriar y medir la densidad óptica - de la solución azul en celdas de 4 cm. del colorímetro o con un espectrofotómetro, a 835 mμ.

El blanco se podrá realizar al mismo tiempo.

Prepare la curva estándar usando volúmenes medidos de soluciones estándar de arsénico (0, 0.5, 1.0, - 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 ml. de la solución de arsénico diluido conteniendo 5 p.p.m. como arsénico).

Adiciones ácido nítrico y evapore a sequedad, afores a 25 ml. con el reactivo, caliente en baño María por 10 minutos, etc. como se hizo anteriormente. Si la determinación se hace visualmente con los vidrios de Nessler los estándares de las soluciones azul (equivalente a 0-20 ug) deberán prepararse el mismo día de la prueba.

4.5.4 CALCULOS

$$\% \text{ de As} = \frac{A}{B} \times 100$$

Donde:

A= mg. de As leídos en la curva patrón

B= alícuota (en g. de muestra).

4.6 DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD (*)

4.6.1 MATERIAL

- 4.6.1.1 Balanza analítica Mettler
- 4.6.1.2 Vaso de precipitado de 50 ml.
- 4.6.1.3 Varilla de vidrio
- 4.6.1.4 Estufa a una temperatura de 90-110°C.
- 4.6.1.5 Desecador de vidrio
- 4.6.1.6 Papel filtro Whatman No. 40

4.6.2 REACTIVOS

- 4.6.2.1 Solución de ácido clorhídrico (1+10)
- 4.6.2.2 Solución concentrada de hidróxido de sodio
- 4.6.2.3 Agua destilada

4.6.3 PROCEDIMIENTO

- 4.6.3.1 Poner a deshidratar una cajita de papel en la estufa, -- hasta peso constante, enfriar en el desecador y pesar.
- 4.6.3.2 Conociendo el peso de la cajita deshidratada, pesar con exactitud en esta, 2 g. de muestra (roca fosfórica). Deshidratar hasta peso constante, enfriar en el desecador y pesar.

Cálculos de materia seca:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{(T+Mh) - (T+Md)}{g.M} \times 100$$

* Comunicación personal.

Donde:

T = tara

Mh = muestra húmeda

Md = muestra desecada

g. M = gramos de muestra

% de M.S. = 100 - % H

Donde:

M.S. = Materia seca

H = Humedad

4.6.3.3 Transferir la muestra a un vaso de precipitado de 50 ml., añadir 20 ml. de la solución de ácido clorhídrico (1+10), tapar con un vidrio de reloj, y dejar reposar por espacio de 24 horas, a temperatura ambiente.

4.6.3.4 Neutralizar con hidróxido de sodio, gota a gota, agitando con una varilla de vidrio.

4.6.3.5 Filtrar la muestra con una rodaja de papel filtro Whatman No. 40 (rodaja tarada).

4.6.3.6 El material retenido en la rodaja, junto con esta se pone a deshidratar en la estufa, hasta peso constante, enfriar en el desecador y pesar.

4.6.4 CALCULOS

% de material disponible

$$= \frac{(\text{peso de la rodaja} + Md) - \text{peso de la rodaja sola}}{g.M} \times 100$$

Donde:

-39-

Md= muestra digerida

g.M= gramos de la muestra

RESULTADOS Y DISCUSION

El cuadro No. 1, indica el número de observaciones por -
proveedores, el promedio, desviación estándar, valor mí
mo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de los ele
mentos estudiados.

Cuadro No. 1
 Número de observaciones por proveedores, promedio, desviación estándar,
 valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de Calcio (Ca),
 Fósforo (P), Hierro (Fe) y Arsénico (As), en roca fosfórica. 1.

Proveedor	n	Promedio				Desviación estándar				Valor mínimo observado				Valor máximo observado			Coeficiente de Variabilidad				
		Ca	P	Fe	As	Ca	P	Fe	As	Ca	P	Fe	As	Ca	P	As	Ca	P	Fe	As	
4	10	17.73	0.816	1.1	0.007	+2.026	-2.130	+0.036	-0.041	3.000	0.010	0.005	0.006	17.310	9.700	0.310	0.028	22.000	21.100	17.300	23.000
5	8	17.8	0.80	0.10	0.001	+2.130	-1.000	+0.036	-0.041	3.100	0.010	0.005	0.006	17.310	10.300	0.304	0.005	20.000	21.100	20.300	25.000
2	1	21.00	0.000	0.000	0.000	+0.000	-0.000	+0.000	-0.000	17.000	0.000	0.000	0.000	21.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	3	17.15	0.72	0.10	0.000	+2.130	-0.010	+0.036	-0.041	3.000	0.010	0.004	0.005	17.310	0.000	0.005	0.006	5.000	10.000	0.000	21.000
6	7	0.00	0.000	0.000	0.000	+2.130	-0.010	+0.036	-0.041	0.000	0.000	0.000	0.000	17.310	0.000	0.000	0.000	14.100	00.000	0.000	17.000

1) Valores expresados en porcentaje
 2) No. de observaciones.

El cuadro No. 2, indica el número de observaciones, el promedio general, desviación estándar, valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de los elementos estudiados.

Cuadro No. 2
 Número de observaciones, promedio general, desviación estándar, valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de Calcio (Ca), Fósforo (P), Flúor (F) y Arsénico (As), en roca fosfórica. 1.

Proveedores	N°	Promedio				Desviación estándar				Valor mínimo observado				Valor máximo observado				Coeficiente de variabilidad			
		Ca	P	F	As	Ca	P	F	As	Ca	P	F	As	Ca	P	F	As	Ca	P	F	As
A, B, C, D y E	35	19.990	7.140	0.334	0.005	*8.740	*2.190	*0.170	*0.008	3.920	1.500	0.095	0.000	36.180	10.300	0.949	0.043	0.440	0.310	0.509	160.000

1) Valores expresados en porcentaje
 N= No. de observaciones.

El cuadro No. 3 indica el número de observaciones por --
proveedores, el promedio, desviación estándar, valor míni
mo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de la solu
bilidad de la roca fosfórica.

Cuadro No. 3

Número de observaciones por proveedores, promedio, desviación estándar, valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de la solubilidad de la roca fosfórica. 1.

Proveedor	N*	Promedio	Desviación estándar	Valor mínimo observado	Valor máximo observado	Coeficiente de Variabilidad
A	16	19.79	+ -16.71	1.04	59.31	84.00
B	8	24.78	+ -13.70	2.45	52.80	55.00
C	1	9.33	+ -0.00	9.33	9.33	0.00
D	3	26.64	+ -15.95	10.77	48.03	50.00
E	7	24.75	+ -9.42	13.25	43.94	38.00

1) Valores expresados en porciento
N= No. de observaciones.

El cuadro No. 4, indica el número de observaciones, el promedio general, desviación estándar, valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de la solubilidad de la roca fosfórica.

Cuadro No. 4

Número de observaciones, promedio general, desviación estándar, valor mínimo, valor máximo y coeficiente de variabilidad de la solubilidad de la roca fosfórica. 1.

Proveedores	N*	Promedio	Desviación estándar	Valor mínimo observado	Valor máximo observado	Coefficiente de Variabilidad
A, B, C, D y E	35	22.22	+12.80	1.04	59.31	58.00

1) Valores expresados en porcentaje
 N= No. de observaciones.

Al revisar los cuadros de resultados, en cada uno de los -- elementos estudiados (Cuadros No. 1 y 2), lo mismo que la solubilidad de la roca (Cuadros 3 y 4), los valores correspondientes a promedios, parecen ser los más significativos en forma general. Fuesto que aquí se conjuntan los valores de todas las observaciones hechas. Aunque, también la desviación estándar, y el coeficiente de variabilidad se elaboran partiendo del total de las observaciones, y del promedio de éstas, siguiendo un mecanismo específico en cada uno de estos análisis. Las casillas para cada elemento y solubilidad, en valor mínimo y máximo, como su nombre lo indica, solo representan los valores de los extremos; y éstos son menos significativos, pero proporcionan información más detallada, en el caso particular de algún proveedor, para poder hacer comparaciones entre ellos.

Por lo tanto, para evaluar la calidad de las rocas fosfóricas de este trabajo, de acuerdo al contenido de los elementos estudiados, y de la solubilidad, las comparaciones se hacen de los promedios encontrados y lo establecido.

En el Diario Oficial del 29 de mayo de 1963, CCLVIII, página 2 aparecen las especificaciones que debe reunir una roca fosfórica que va a emplearse para la alimentación animal. Definición: Es el producto obtenido de la molienda y beneficio del mineral conocido como fosforita (fosfato tricálcico).

Análisis:

Humedad	8% máximo
Fósforo soluble.....	12% mínimo
Calcio.....	24% mínimo
Fluor	0.5% máximo (24).

El contenido de calcio por proveedores (cuadro No. 1), solo alcanzó el nivel mínimo que es 24% (Según lo publicado en - el Diario Oficial del 29 de mayo de 1963) en dos de ellos, y el promedio general para este elemento (cuadro No. 2) se encontró por abajo del mínimo.

El valor mínimo observado fué de 3.92%, y el valor máximo -- observado de 36.18% (Cuadros No. 1 y 2).

Los promedios del contenido de fósforo por proveedores (cuadro No. 1), fueron todos bajos, pues ninguno llegó al mínimo establecido, que es de 12% (Según lo publicado en el Diario Oficial del 29 de mayo de 1963), por consiguiente el promedio general (Cuadro No. 2), como era de esperarse, también -- fué bajo; siendo el valor mínimo observado de 1.50%, y el -- máximo observado de 10.30% (cuadros No. 1 y 2). Hay que notar que en el contenido de fósforo, la roca fué siempre deficiente, pues ni siquiera en el valor máximo observado mostró un valor satisfactorio.

En los niveles de flúor por proveedores (cuadro No. 1), -- tres de ellos son bajos en relación al nivel máximo permitido, que es de 0.5% (Según lo publicado en el Diario Oficial del 29 de mayo de 1963), y los otros dos están un poco arri-

ba del nivel anterior. El promedio general de este elemento, fué bajo, siendo el valor mínimo observado de 0.095%, y el máximo observado de 0.949% (Cuadros No. 1 y 2).

En lo que refiere a los promedios de arsénico por proveedores (Cuadro No. 1) y promedio general (cuadro No. 2), la discusión se hace más adelante. El valor mínimo observado de arsénico fué 0.000% y el máximo observado de 0.043% (Cuadros No. 1 y 2).

Los promedios de solubilidad de roca fosfórica por proveedores (cuadro No. 3), y el promedio general de ésta solubilidad (cuadro No. 4), se evaluaron comparándolos con el valor máximo observado en este trabajo, para dicha determinación; y que fué de 59.31%. Teniendo como base la anterior cifra, los promedios comparados resultaron bajos en todos los casos. El valor mínimo observado fué de 1.04%.

Por los resultados obtenidos en las rocas fosfóricas estudiadas, puede decirse que la calidad de estas es mala; pues las cantidades de los elementos buscados por los cuales se usa este mineral, fueron bajas; sobre todo las de fósforo.

El contenido de calcio, aunque bajo en tres promedios por proveedores, los mismo que el promedio general, resulta elevado en relación al fósforo en la mayoría de los casos.

La acción nociva de los tóxicos depende de la dosificación, de su solubilidad en el agua, las grasas o los lípidos, de la especie animal, del sexo y la edad, en parte también del sexo, de la vía por la que penetran en el organismo (tu-

bo digestivo o piel erosionada) de su posible acumulación en éste, de la velocidad de eliminación y de la situación reaccional del individuo afectado. Así una misma substancia puede ejercer una acción terapéutica, ocasionar manifestaciones de intoxicación o provocar un efecto mortal, dependiendo todo de los factores mencionados. Los tóxicos pueden tener dos orígenes: inorgánico y orgánico. En este último caso proceden de un animal o de una planta (26).

Los efectos tóxicos del flúor varían según la cantidad ingerida, la solubilidad y la disponibilidad del compuesto de flúor, y la edad del animal (5). De acuerdo con Groenewald, "el fluoruro de sodio es más soluble que el fluoruro de calcio, dando como resultado que es más tóxico" (20, 5).

Los fluoruros más solubles se absorben prácticamente en su totalidad a través del tubo digestivo, mientras que los compuestos menos solubles o que se disuelven más lentamente, tales como la harina de huesos, fosfatos de roca (fluorapatita), criolita (Na_3AlF_6) y fluoruro de calcio (CaF_2), se absorben peor cuando se añaden a las dietas pequeñas cantidades en forma sólida, posiblemente tan sólo una tercera o dos terceras partes de flúor que contienen (24).

Las pruebas de laboratorio indican que el fluoruro de sodio es el más tóxico y el fluoruro de calcio menos tóxico de los fluoruros corrientes. Los fluoruros de los fosfatos pétreos - así como la mayoría de los criolitos se sitúan en el intermedio de éstos dos extremos (12).

La absorción de flúor disminuye cuando la dieta posee cantidades relativamente grandes de elementos como el calcio, magnesio y aluminio, ya que el flúor combinado es menos soluble y aumenta su excreción fecal (24).

Por lo anterior se deduce que las cantidades de flúor encontradas en las muestras estudiadas, pueden no ser peligrosas, siempre y cuando se usen estas rocas en proporciones bajas en las raciones.

Este ingrediente se usa comunmente en un 2 o 3 % en los alimentos balanceados, de acuerdo a su contenido de fósforo, y al de los demás componentes que intervienen en el balanceo de un alimento. Si dichas cantidades de roca son usadas, el contenido de flúor de la misma desciende marcadamente en la ración terminada.

Aparte cabe mencionar que los fluoruros de este fosfato, se disuelven lentamente, y que su toxicidad es intermedia entre el más y menos tóxico; aunado a esto se debe tener en cuenta que la solubilidad de las muestras fué baja, y que la presencia de otros elementos en la dieta (calcio, magnesio y aluminio), hacen al flúor menos soluble, y esto aumenta su excreción.

Cuando la roca fosfórica es adicionada a la sal común, o a otras mezclas de minerales, con el fin de suministrar ad libitum estos nutrimentos al ganado, por medio de saladeros, se deben tomar más precauciones todavía; pues aquí la proporción de roca puede ser mayor que la usada comunmente en

Los alimentos balanceados, y la cantidad de flúor en el suplemento terminado, podría elevarse considerablemente, hasta alcanzar niveles tóxicos, de acuerdo a la ingestión que los animales hicieran de estas mezclas.

Los promedios de arsénico encontrados en este trabajo, parecen indicar que estas cantidades se encuentran en un rango aceptable; el promedio por proveedores más bajo fué de 10 ppm, y el más alto de 90 ppm (cuadro No. 1), así mismo el promedio general fué de 50 ppm (cuadro No. 2).

El contenido promedio de arsénico en el suelo de varios países es de 5 ppm (10, 22), siendo la arsenopirita (FeAsS) (10) la forma más común (22).

Los suelos en el valle Reporo en Nueva Zelanda contienen hasta 1% de As. Tales suelos son altos en orpimente (As_2S_3) y realgar (As_2S_2), formas insolubles del elemento. La pastura de esta área alta en arsénico, reportó contener 5.5 ppm de As. Excepto por un caso raro de privación de alimento, en donde los animales comieron niveles excesivos de lodo alto en arsénico, los efectos adversos no han sido reportados (9). Es muy posible que la forma química como se presenta el arsénico en la roca fosfórica, sea similar a la arsenopirita, al orpimente o al realgar; y en estos dos últimos el arsénico es poco soluble, y por lo tanto poco tóxico.

Generalmente los arsenicales inorgánicos son más tóxicos que los orgánicos. Las diferencias de toxicidad para diferen-

tes arsenicales está claramente relacionada a su tasa de excreción.

Ninguno es acumulativo, y algunos son más rápidamente excretados que otros. Estos no son acumulativos a niveles tolerados (9).

Las sales inorgánicas, tales como el arsenato de plomo, así como las formas orgánicas pueden ser tóxicas. La toxicidad depende de la concentración de arsénico y de la forma del elemento.

El arsénico trivalente (sales de arsenito) es más tóxico que el arsénico pentavalente (sales de arsenato) (22).

La cantidad de arsenito de sodio necesaria para causar intoxicación por arsénico en ganado, es de 7.5 mg./kg. de peso corporal; y en las ovejas es de 11.0 mg./kg (22).

Comparando las cantidades de arsénico encontradas en las muestras estudiadas, con las cantidades tóxicas de arsenito de sodio arriba indicadas; puede apreciarse, que los valores de arsénico de la roca fosfórica son bajos; aparte que con la forma química con la que se está comparando es muy tóxica, y que probablemente la forma química como se presente el elemento en la roca, no lo sea tanto.

Frost menciona: Los arsenicales más tóxicos son bien tolerados en niveles que suministran 10-20 ppm de arsénico en la dieta.

Los arsenicales menos tóxicos pueden ser ingeridos sin hacer daño en niveles que contribuyen hasta menos de 1000 ppm

de arsénico en la dieta (9).

El máximo ingreso diario de arsénico sugerido por la Organización Mundial de la Salud es 0.5 mg./kg. de peso corporal, el cual podría permitir 1 ppm de arsénico en todos los alimentos (22).

Varios fosfatos usados en alimentos cuestan considerablemente más, cuando la especificación para arsénico es 3 ppm, que cuando es 10 ppm. La eliminación de huellas de arsénico es difícil porque, el arsénico y el fósforo tienen propiedades similares. Presentes esfuerzos para eliminar o reducir el arsénico en todos los alimentos y alimentos químicos, podrían estar en dirección equivocada, ambos desde el costo, y el punto de vista de nutrición.

Regresando al límite de tolerancia de 10 ppm de arsénico en fosfatos usados para alimento, podría parecer razonable.

Se necesita aprender los niveles óptimos de varias formas de arsénico en nutrición. El óptimo para muchos arsenicales puede suministrar 1 ppm de arsénico en la dieta total para muchas especies (9).

C O N C L U S I O N E S

- 1._ Existen diferencias significativas, en cuanto al contenido de calcio por proveedores, pues de los cinco promedios vistos, solo dos de ellos alcanzaron el nivel mínimo permitido para este elemento, los restantes, junto con el promedio general, fueron bajos.
- 2._ Los promedios por proveedores en cuanto al contenido de fósforo, fueron bajos en todos estos; por consiguiente, también el promedio general fué bajo. La deficiencia - más notable en la roca fosfórica es en este elemento.
- 3._ Los promedios de calcio, aunque bajos en tres proveedores, y en el promedio general, son altos en todos los casos en relación a los de fósforo; ya que el contenido de este último siempre fué deficiente.
- 4._ Los promedios de flúor por proveedores, dos se encontraron un poco elevados del valor máximo permitido, los tres restantes y el promedio general se encuentran de bajo del nivel antes mencionado.
- 5._ Las cantidades de arsénico determinadas, parecen no ser peligrosas; siempre y cuando se use la roca en proporciones bajas en la dieta.

- 6._ La solubilidad de la roca, fué baja tanto en los promedios por proveedores, como en el promedio general, en relación a la cifra con la que fueron comparados.

- 7._ Debido a la mala calidad de la roca fosfórica, que se usa actualmente, principalmente por el nivel tan bajo de fósforo; se sugiere el uso de otras fuentes que suministren este mineral en la alimentación de los animales, tales como los fosfatos mono y dicálcico, superfosfato, ácido fosfórico etc.

B I B L I O G R A F I A

- 1._ Alba de, J., Alimentación del ganado en la América Latina. 2a. ed. La prensa Méd. Mex., México. pp. 95, 103, y 143. 1971.
- 2._ Ammerman, C. B., Miller, S. M. , Fick, K. R. and Mansard, S. L. II.: Contaminating elements in mineral supplements and their potential toxicity; a review. J. Anim. Sci., 44: 485-508 (1977).
- 3._ Association of Official Agricultural Chemists Methods - of Analysis.: 12a. ed. Board, Washington, D. C. pp. - 7.077-7.085, 2.019-2.025 y 6.020-6.023. 1975.
- 4._ Becker, D. E. , Jensen, A, H. and Harmon, B. G.: Raciones balanceadas para cerdos. circular 866 University of Illinois College of Agriculture Cooperative Extension - Service. pp. 17-18. 1966.
- 5._ Flood, D. C. and Henderson, J. A.: Medicina Veterinaria. 3a. ed. Interamericana, México p.p. 731 y 778. 1969.
- 6._ Dayoc, C. P., Ross, W. A. y Peters, W. H.: Cría de ganado 2a. ed. Novaro, México. pp. 113 y 117. 1966.

- 7._ Dykstra, R. R.; Higiene animal y prevención de enfermedades. Labor, México. pP. 47-48 1970.
- 8._ Flores, M. J. A.: Bromatología Animal. Limusa, México pP. 622-623 1975.
- 9._ Frost, D. V.: Arsenicals in biology-retrospect and - prospect. Fed. Proc., 26: 194-208 (1967).
- 10._ López, Z. C. y Flores, H. R.: Importancia del análisis químico de minerales y selección del método apropiado. Primer Simposium metalúrgico de Tecsmachalco. Comisión de Fomento Minero, México . pP. 15, 18 y 20. (1976).
- 11._ Maynard, L. A. y Loosli, J. K.: Nutrición Animal. 3a. - ed. UTEHA, México. pP 163, 166, 168, 169, 183 y 184. - 1975.
- 12._ Merk Sharp & Dohme International.: El manual Merk de - Veterinaria. Merk & Co., Inc., Rahway, N. J. E. U. A. - pP. 805, 1019 y 1026. 1970.
- 13._ Morrison, F. B.: Alimentos y alimentación del ganado.- 21a. ed. UTEHA, México. pP. 110-112 y 121-123. 1951.

- 15._ Prado, R. E.: Producción en México de fósforo elemental y ácido fosfórico. resumen. Minería y Metalurgia. Asoc. Ing. Min. Met. Geol. Mex., México No. 24. pP. - 109-117. (1963).
- 16._ Reaves, P. M. y Pegram, C. W.: El ganado lechero y las industrias lácteas en la granja. Limusa-Willey, México pP. 222. 1965.
- 17._ Ríos, J. M.: Yacimientos y criaderos de fosfatos y su génesis. Inst. Nac. de Ind., Madrid, España. pP. k-18, k19 y k20. (1969-1970).
- 18._ Rojas, H. R.: Evaluación de la digestibilidad "in vitro" de diversas fuentes de fosfatos comerciales en México. Tesis de Licenciatura, Fac. de Med. Vet. y Zoot. Universidad Nacional Autónoma de México, D. F. 1977.
- 19._ Rosiles, M. R.: Niveles de arsénico detectados en bovinos en diferentes períodos después de una intoxicación accidental. Veterinaria Méx., 8: 119-122 (1977).
- 20._ Runnells, R. A., Monlux, W. S. and Monlux, A.W.: Principios de Patología Veterinaria. Continental, México. pP. 55. 1968.

- 21._ Sánchez, M. P.: Yacimientos mexicanos de fósforo. Minería y Metalurgia. Asoc. Ing.Min.Met. Geol. Méx., México. No. 24. pP. 85-93. (1963).
- 22._ Selby, L. A., Case, A. A., Dorn, C. R. and Wagstaff, D. J.: Public health hazards associated with arsenic poisoning in cattle. J. am. Vet. Med. Ass. 165: 1010-1014. (1974).
- 23._ Tejada, H. I. y Merino, Z. H.: Composición química de las rocas fosfóricas de México y su utilización en Nutrición Animal. Téc. Pec. en Méx., I. N. I. P., S. A. G., México. Núms. 15-16. p^P. 21-26 (1970-1971).
- 24._ Underwood, E. J.: Los minerales en la alimentación del ganado. Acribia, Zaragoza, España. p^P. 19, 34, 48, 51, 59, 82, y 268. (1969).
- 25._ Webb, K. E., Jr., Fontenot, J. P. and Wise, M. B.: Utilization of phosphorus from different supplements for growing-finishing beef steers. J. Anim. Sci., 40: 760-768 (1975).
- 26._ Wicner, E.: Enfermedades del ganado bovino. Acribia, Zaragoza, España. p^P. 33, 34 y 95. 1969.