

NOTABREVE

COMPOSIÇÃO MINERAL DE FOSFATOS, CALCÁRIO E FARINHA DE OSSOS USADOS NA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA

MINERAL COMPOSITION OF PHOSPHATES, LIMESTONE AND BONE MEAL USED IN BRAZILIAN AGRICULTURE AND LIVESTOCK

Avelar, A.C.^{1A}, W.M. Ferreira^{1B}, W. Brito^{2A} e M.A.B.C. Menezes^{2B}

¹Departamento de Zootecnia. Escola de Veterinária da UFMG. Avenida Antonio Carlos, 6627. Campus Pampulha Belo Horizonte. Brasil. ^Aavelara.can@gmail.com; ^Bwaltermf@ufmg.br

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN). Rua Mario Werneck, s/n. Campus Pampulha Belo Horizonte. Brasil. ^Abritow@cdtn.br; ^Bmenezes@cdtn.br

PALAVRAS CHAVE ADICIONAIS

Fósforo. Cálcio. Micronutrientes. Solubilidade.

ADDITIONAL KEYWORDS

Phosphorus. Calcium. Micronutrients. Solubility.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo caracterizar os fosfatos, um calcário e uma farinha de ossos comumente usados na agropecuária brasileira. A solubilidade dos fosfatos foi determinada usando soluções de 2 e 10% de ácido cítrico. A farinha de ossos calcinada e o sal mineral bovino apresentaram baixas solubilidades. Diversas técnicas foram empregadas nas análises minerais: difratometria de raios-x, absorção atômica de forno de grafite, colorimetria, gravimetria e ativação neutrônica. Com exceção dos fosfato sulfato de amônio e monoamônico, vários fosfatos analisados, bem como a farinha de ossos, são fontes simultâneas de fósforo e cálcio. Muitos destes produtos são também fontes de outros elementos como S, Si, Na, Fe, Zn e Co.

SUMMARY

This study aimed to characterize the common phosphates, a bone meal and a limestone usually used in Brazilian agriculture and livestock. The solutions used to measure the solubility of phosphates were 2 and 10% citric acid. Calcinated bone meal and bovine mineral supplement presented very low solubilities. Many techniques were employed in the mineral analyses: X-ray diffractometry, atomic absorption with carbon furnace, colorimetric and gravimetric techniques and instrumental neutron activation. Except for limestone, monoammonium and ammonium sulfate

phosphate, many tested phosphates are simultaneously P and Ca sources. Many of these products are also sources of one or more elements such as S, Si, Na, Fe, Zn and Co.

INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de rocha fosfática (**tabela I**) está concentrada nos estados de Minas Gerais (regiões do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba), Goiás e São Paulo (DNPM, 2006).

O presente estudo tem como objetivo caracterizar o calcário, farinha de ossos (bovino) calcinada e os fosfatos disponíveis ao produtor rural sob os aspectos da solubilidade em ácido cítrico (2 e 10%) e da concentração de vários macro e microelementos essenciais à saúde animal presentes nestes produtos.

MATERIAL E MÉTODOS

Os produtos analisados foram adquiridos no mercado de Uberlândia, Minas Gerais, um dos maiores centros do agronegócio brasileiro. Foram retiradas amostras de 1000 gramas de cada pacote comercial. Amostras representativas de 100 gramas

Recibido: 24-9-07. Aceptado: 17-1-08.

Arch. Zootec. 58 (224): 737-740. 2009.

Tabela I. Principais empresas produtoras de fosfatos no Brasil, e suas participações no mercado. (Major phosphate producers in Brazil, and their market sharing).

Empresas	UF	P%
Fertilizantes fosfatados		
S/A fosfertil	MG	31,49
Ultrafertil S/A	GO	29,94
Bunge fertilizantes S/A	MG, SP	21,45
Copebrás Ltda	GO	14,52
Socal S/A	SP	0,82
Itafós mineração Ltda	TO	0,70
Companhia Baiana de Pesquisa Mineral	BA	0,69
Galvani indústria comércio	BA	0,40

UF: Unidade da federação onde ocorreu a comercialização ou consumo da produção bruta ou beneficiada. MG: Minas Gerais. GO: Goiás. SP: São Paulo. TO: Tocantins. BA: Bahia.

P: Participação percentual da empresa no valor total da comercialização da produção (Fonte: DNPM, 2006).

foram separadas e moídas em moinho elétrico com o intuito de se obter uma granulometria de 0,063 mm (#250 na escala Tyler mesh) em mais de 90% dos grãos. O fosfato foi homogeneizado e encaminhado para cada uma das análises consideradas a seguir: difratometria de raios-x pelo método do pó (fases cristalinas); gravimetria (S e SiO₂), fósforo (P₂O₅) por colorimetria com fosfomolibdato (Cunniff, 1995). Na, Zn, Fe e Co pela técnica nuclear de análise por ativação neutrônica no reator nuclear IPR-R1 do CDTN/CNEN (Avelar *et al.*, 2002) e Espectrofotometria de absorção atômica (CaO). Os ensaios de solubilidade seguiram a literatura (Duarte *et al.*, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados qualitativos (**tabela II**) obtidos pela análise de difratometria por raios-x pelo método do pó anteciparam os resultados quantitativos obtidos com o

emprego de outras técnicas analíticas (**tabelas III e IV**).

Os fosfatos monoamônico e o fosfato sulfato de amônio apresentaram como estrutura cristalina (**tabela II**) predominante a bifosfamita (NH₄H₂PO₄); possuem baixa concentração de Ca, uma vez que este elemento não está presente nesse cristal.

A concentração de fósforo presente no fosfato supersimples é a mais baixa entre todos os produtos analisados. Isto se deve ao fato que o supersimples tem a anidrita (CaSO₄) como estrutura cristalina majoritária, molécula onde não há a presença de fósforo; é notável a grande presença de enxofre (**tabela IV**) neste fosfato, S proveniente da anidrita. Outro fosfato que apresenta alta concentração de enxofre é o fosfato sulfato de amônio, que apresenta a mascagnita ((NH₄)₂SO₄) como fase cristalina maior.

A legislação brasileira determina que os rótulos dos suplementos minerais mencionem a solubilidade do fósforo em ácido cítrico a 2% (alta correlação entre o teste e o valor biológico de assimilação animal), relação 1:1, para as fontes de fósforos utilizadas nas misturas de minerais, sendo de 90% o valor mínimo aceitável. Duarte *et al.* (2003) recomendam que seja adotado o ácido cítrico na concentração de 10% como o extrator, pois este solubiliza acima de 80% do fósforo das fontes notadamente de média a alta biodisponibilidade e menos de 50% da fonte cujo fósforo é reconhecidamente de baixo valor biológico. Os dados de solubilidade são apresentados na **tabela III**. O sal mineral e a farinha de ossos não apresentaram solubilidade suficiente para serem usadas na nutrição animal.

O sal mineral bovino foi o produto com a maior concentração de Si. Análise qualitativa por difratometria de raios-x mostrou uma grande presença de quartzo (SiO₂) como fase cristalina menor (entre 3 e 10% do total de cristais). Valor elevado de Si foi encontrado na farinha de ossos, que também apresenta o quartzo (SiO₂) como

COMPOSIÇÃO DE FOSFATOS, CALCÁRIO E FARINHA DE OSSOS USADOS EM BRASIL

Tabela II. Características minerais dos produtos comercializados no mercado brasileiro. (Mineral profile of Brazilian commercial phosphate products).

Produto	Predominante (c>30%)	Fase Cristalina	
		Maior (30%>c>10%)	Menor (10%>c>3%)
F. Bicálcico	Monetita (CaHPO ₄)	-	Anidrita (CaSO ₄) Apatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F, OH)) Gipso (CaSO ₄ .2H ₂ O)
F. Monoamônico	Bifosfammita (NH ₄ H ₂ PO ₄)	-	(NH ₄) ₂ H ₂ P ₂ O ₅
F. Supersimples	Anidrita (CaSO ₄)	Bifosfammita (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Bassanita (2CaSO ₄ .H ₂ O)
F. Supertriplo	Ca(H ₂ PO ₄).2H ₂ O	-	Brushita (CaHPO ₄ .2H ₂ O) Anidrita (CaSO ₄)
F. Sulfato amônio	Bifosfammita (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Mascagnita ((NH ₄) ₂ SO ₄)	N ₂ H ₆ SO ₄
Polifosfato de amônio e cálcio	Flatt's salt (NH ₄ Ca ₂ H ₇ (PO ₄) ₄ .2H ₂ O)	Bifosfammita (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Apatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F, OH))
Sal mineral bovino	Apatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F, OH))	-	Quartzo (SiO ₂) Calcita (CaSO ₄) Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)
Farinha de ossos	Apatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F, OH))	-	Quartzo (SiO ₂)
Calcário calcítico	CaCO ₃ (Calcita)	-	-

Tabela III. Concentrações de P, Ca, e SiO₂ e solubilidade dos produtos em ácido cítrico a 2% e a 10% dos produtos analisados (dados em %), n=3, matéria natural, todos resultados em (%). (P, Ca and SiO₂ concentrations, and 2% and 10% citric acid solubility of analysed products, n= 3, natural basis, all data in %).

	P	Ca	SiO ₂	Solubilidade ácido cítrico	
				2%	10%
F. bicálcico	19,4 ± 0,2	28,0 ± 0,3	0,21 ± 0,05	91 ± 2	92 ± 3
F. monoamônico	22,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,26 ± 0,05	100 ± 1	100 ± 1
F. supersimples	7,8 ± 0,1	18,7 ± 0,3	1,01 ± 0,10	40 ± 4	37 ± 4
F. supertriplo	19,5 ± 0,2	15,0 ± 0,2	1,15 ± 0,10	97 ± 1	99 ± 2
F. sulfato amônio	10,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,40 ± 0,05	88 ± 4	80 ± 4
Polifosfato	19,6 ± 0,2	15,4 ± 0,1	2,07 ± 0,10	87 ± 3	92 ± 3
Sal mineral bovino	12,0 ± 0,1	33,1 ± 0,5	12,30 ± 1,50	10 ± 4	14 ± 3
Farinha de ossos	14,4 ± 0,3	36,7 ± 0,4	9,92 ± 1,00	23 ± 4	32 ± 3
Calcário calcítico	0,1 ± 0,1	37,2 ± 0,5	1,45 ± 0,05	n.a.	n.a.

Tabela IV. Concentrações de Na, Zn, Fe, Co nos produtos analisados (dados em mg.g⁻¹) e S em (%). (Na, Zn, Fe, Co concentrations (results in mg.g⁻¹) and S concentration (%) in the analysed products).

Produto	Na	Zn	Fe	Co	S
F. bicálcico	467 ± 20	44,5 ± 5,0	6620 ± 312	12,1 ± 1,1	0,20 ± 0,04
F. monoamônico	1230 ± 50	65,1 ± 6,5	13600 ± 691	24,8 ± 2,8	1,00 ± 0,18
F. supersimples	1840 ± 62	60,7 ± 6,0	< 1000	35,9 ± 2,9	13,1 ± 1,4
F. supertriplo	1883 ± 65	25,0 ± 2,5	19230 ± 895	28,7 ± 2,1	1,15 ± 0,20
F. sulfato amônio	3380 ± 80	12,0 ± 1,0	12500 ± 608	4,1 ± 0,5	10,0 ± 1,4
Polifosfato	2430 ± 97	47,0 ± 4,5	20400 ± 916	24,7 ± 2,5	1,80 ± 0,40
Sal mineral bovino	1100 ± 48	44,9 ± 0,5	12500 ± 639	14,6 ± 1,5	0,20 ± 0,04
Farinha de ossos	8650 ± 198	239,0 ± 8,5	12450 ± 523	0,7 ± 0,2	0,30 ± 0,04
Calcário	256 ± 17	6,1 ± 0,5	2713 ± 185	0,4 ± 0,1	0,30 ± 0,04

fase cristalina menor. O Si possui a participação na formação dos ossos; porém o excesso de Si pode causar a formação de cálculo renal (NRC, 1980).

Os elevados valores de Na e Zn (**tabela IV**) encontrados na farinha de ossos são compatíveis com os valores da literatura em estudos com ossos humanos: 5600 ppm a 10100 ppm (Na) e 187 ppm (Zn) (Iyengar *et al.*, 1978).

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que com exceção do calcário e dos fosfatos monoamônico e o

fosfato sulfato de amônio, todos os fosfatos e a farinha de ossos testados são fontes binárias de fósforo e cálcio. Adicionalmente, os fosfatos supersimples e o fosfato sulfato de amônio são fontes de enxofre; a farinha de ossos e o fosfato sulfato de amônio são fontes de sódio; o polifosfato e o fosfato supertriplo são as maiores fontes de Fe dentre os produtos testados.

Atenção especial deve ser dada às *misturas domésticas* como o sal mineral bovino analisado, que provavelmente foi formulado com um fosfato de rocha (apatita com alto teor de quartzo e baixa solubilidade) inadequado para misturas de uso.

BIBLIOGRAFIA

- Avelar, A.C., J.C. Veado and M.A.B.C. Menezes. 2002. Study of essential elements in cattle tissues from a tropical country using neutron activation analysis. *Food Nutr. Bull.*, 23: 237-240.
- Duarte, H.C., D.C. Graça, F.M.O. Borges and O.J. Di Paula. 2003. Comparison between *in vitro* methods to determine the bioavailability of phosphorus. *Arq. Bras. Med. Vet. Zoo.*, 55: 80-84.
- DNPM. 2006. Diretoria de desenvolvimento e economia mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2006 *Anuário Mineral Brasileiro*. Governo Federal do Brasil. Brasília. 77 pp.
- Cunniff, P. 1995. Official methods of analysis of AOAC International. 16 ed. AOAC International. Arlington.
- Iyengar, G.V., W.E. Kollmer and H.J.M. Bowen. 1978. The elemental composition of human tissues and body fluids: a compilation of values for adults. E.U.A. Verlag. New York. USA. 151 pp.
- NRC. 1980. National Research Council. Subcommittee on mineral toxicity in animals committee on animal nutrition mineral tolerance of domestic animals. National Academy of Sciences. USA. 577 pp.