



FOSFATOS en alimentación animal (avicultura y porcino) FEDNA 2016

M. Gorrachategui García
Madrid noviembre de 2016

Tesercus CI
En Alimentación Animal

1

RECURSOS NATURALES

Tesercus CI
En Alimentación Animal



Imagen wikicommons

El ácido fosfórico, base para la producción de fosfatos, se obtiene a partir de fosfatos de calcio naturales, en general fluoroapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$.

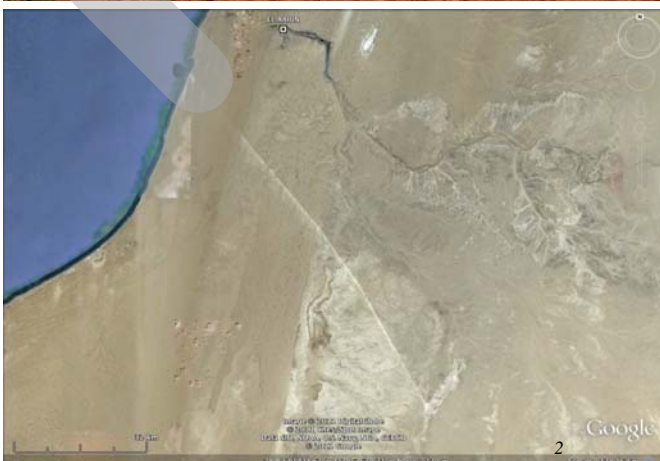
El contenido en P_2O_5 de la roca oscila entre el 25 y el 70% (10.9 a 30.5% de P).

El empleo de fosfatos en el mundo en 2014 fue de 67.4 millones de Tm (P_2O_5).

Las reservas mundiales en 2014 eran de 67000 millones de Tm.

El 75% de las reservas están en el Sahara. El resto está en China, USA y Jordania.

LAS RESERVAS SON LIMITADAS



2

A PARTIR DE FOSFATOS DE ROCA (apatitas sedimentarias) y mediante dos procesos:

PROCESO VÍA SECA O TÉRMICA

- Para obtener ácido fosfórico de alta pureza, en hornos a 1200-1500°C

PROCESO VÍA HÚMEDA

- Se basa en el ataque de los fosfatos naturales de roca (o huesos) con ácidos fuertes, principalmente sulfúrico o clorhídrico.



3

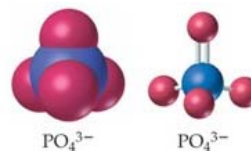
PROCESOS DE OBTENCIÓN VÍA HÚMEDA

Vía sulfúrica:



En esta reacción 'X' puede ser un ion haluro (F-, Cl-, Br-) o un ión hidroxido (OH-); n es el grado de hidratación del sulfato de calcio y puede ser 0; 0,5 ó 2 según la Tª que se alcance en el proceso.

Se produce ácido fosfórico de pureza adecuada (90 a 98 %) para usos industriales y un residuo sólido de fosfoyeso que se separa por filtración.



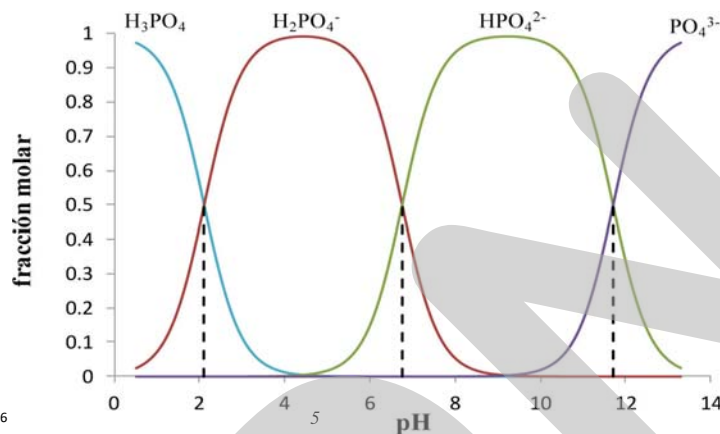
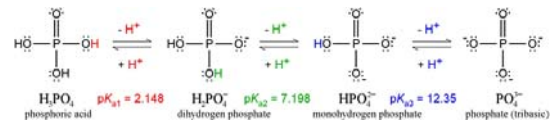
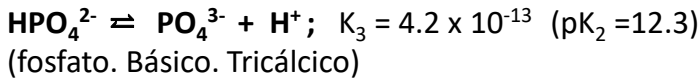
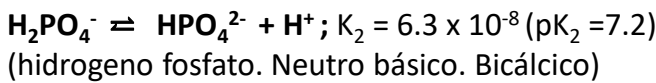
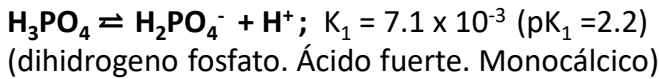
Vía clorhídrica:



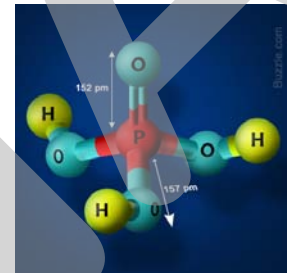
Se produce ácido fosfórico de pureza adecuada.

4

El ácido ortofosfórico tiene tres ionizaciones:



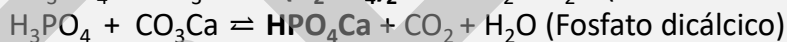
Fuente usu.edu acceso 07/09/2016



PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA FABRICACIÓN DE LOS FOSFATOS

Generalmente se basa en una **reacción directa de ácido fosfórico** con carbonatos, óxidos o hidróxidos (generalmente de sodio y/o calcio, magnesio, etc) ...

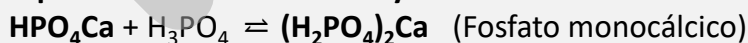
A partir del ácido fosfórico y carbonato de calcio:



A partir del ácido fosfórico e hidróxido cálcico:

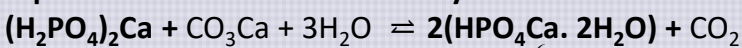


A partir de fosfato dicálcico y ácido fosfórico:



... o bien **directamente tratando la roca** con ácido clorhídrico y formación intermedia de fosfato monocálcico que, después de purificación, se precipita con una fuente de calcio para obtener fosfato dicálcico (dihidratado). Pueden usarse huesos como fuente de partida.

A partir del fosfato monocálcico y carbonato de calcio o hidróxido cálcico:



PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA FABRICACIÓN DE LOS FOSFATOS. FOSFATOS CALCICO SÓDICOS

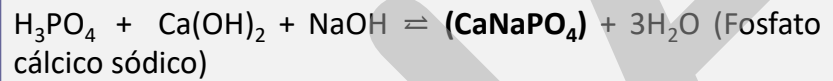
El Fosfato calcido defluorinado (DFP) se obtiene por calcinación de la roca a más de 1000°C con H_3PO_4 , fuentes de sodio y otros aditivos.



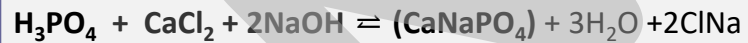
Es una mezcla de PO_4Ca_3 (mayoritario) y $CaNaPO_4$



A partir del ácido fosfórico e hidróxido cálcico:



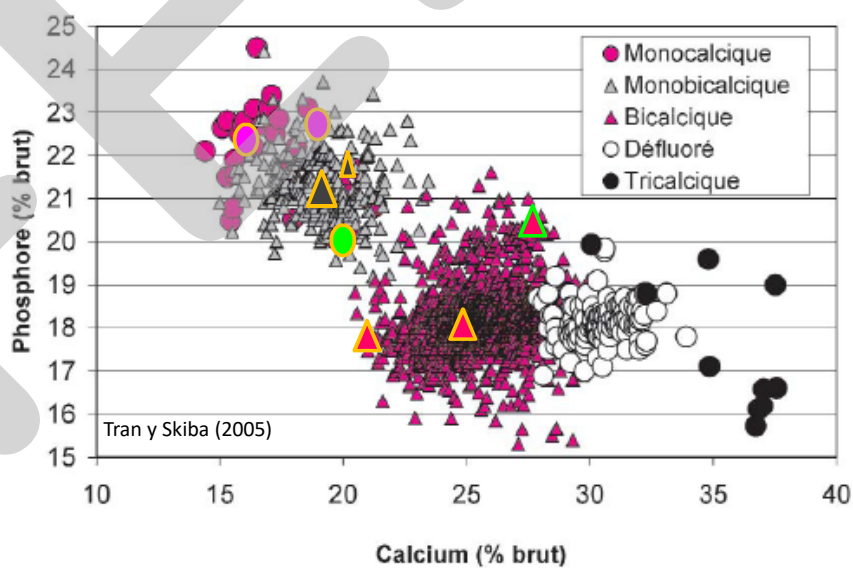
En la disolución resultante de la disolución de la roca con HCl y ajuste de pH con NaOH



Pueden formarse otros fosfatos cálcicos.

7

CONTENIDO EN P total de los principales fosfatos inorgánicos (cálcicos) que se emplean en alimentación animal



Basado en Tran y Skiba (2005). En verde fósforo sódico-cálcico, 5% Na

	Ca	P	Humedad	Cenizas	pH	Relación Ca/P
Fosfato dicálcico anhidro, CaHPO₄	29.4	22.7				1.30
Comercial	27	20.2	0.3	88	5-6	1.34
Fosfato dicálcico dihidrato, CaHPO₄ · 2H₂O	23.3	18				1.30
Comercial	21-26	17.5-18.2	1-3.5	74-79	4-8.5	1.15-1.48
Fosfato monocalcico anhidro, Ca(H₂PO₄)₂	17	26.5				0.64
Fosfato monocalcico monohidrato, Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O	16	24.8				0.65
Comercial	16-19	21.8-22.8	1.2-2.6	88	3.2-4	0.70-0.87
Fosfato monodicalcico monohidrato, CaHPO₄ · Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O	20.7	24				0.86
Comercial	19-22	21-22	0.6-2.5		3.9-4.5	0.86-1.05
Fosfato tricálcico	38.7	20				1.935
Fosfato sódico cálcico, CaNaPO₄	25.3	19.6				Na 14%; 1.30
Comercial	20	20	1.5		5.5	Na 5%; 1

¹Con fondo de color.

9

COMPOSICIÓN DE LOS FOSFATOS

Tabla 4: análisis XRD de diferentes fuentes comerciales disponibles (%).

Fuente vendido como:	CaCO ₃	DCPa	DCPd	MCP	CaSO ₄	MgHPO ₄ x 3H ₂ O	Al ₃ KH ₁₄ (PO ₄) ₃ x 4H ₂ O	Ca(OH) ₂	No encontrado
DCPa		93			5			2	
DCPa	7	59	25			3		6	
DCPd		9	91						
DCPd		48	52						
MDCP	22	17	-	51	3		3		3
MDCP	32	17		37	3	6			5
MDCP	3	28		56	3	9			
MCP	4	-		96	4				
MCP	4	-		83	4		9		

Nota:

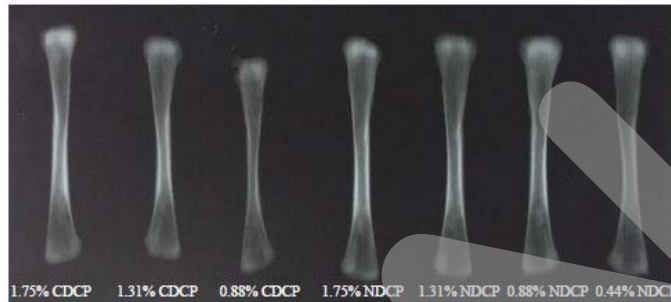
DCPd – fosfato DCP dihidratado (CaPO₃(2H₂O))

MCP – fosfato Monocalcico (Ca(H₂PO₄)₂ xH₂O)

DCPa – fosfato DCP anhidro (CaHPO₄)

MDCP – fosfato Monodicalcico

1. Medidas **cualitativas** (relativas) de disponibilidad de P (huesos, sangre y estudios de crecimiento).
2. Medidas **cuantitativas** (absolutas) de disponibilidad de P (retención, digestibilidad prececal)
3. **Test in vitro** (análisis físico-químicos y estudios de solubilidad)



Fotografía: densitometría óptica por rayos x de broilers a 26d (Mohamed y col., 2016)

11

TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA COMPARAR FUENTES DE FÓSFORO O DEFINIR SU BIODISPONIBILIDAD RELATIVA

Teresera CI
En Alimentación Animal

BIODISPONIBILIDAD BIOLÓGICA (RELATIVA): es una medida relativa de comparación con otras fuentes usando una referencia estándar (mayoritariamente fosfato monosódico), se usan varios métodos:

MEDIDAS EN HUESOS. MÉTODO DE LA RELACIÓN DE PENDIENTES (Cromwell, 1979, 1980, 1983, 1989, 1992; Littell y col., 1995).

- Resistencia ósea a la rotura (3º/4º metatarsiano y metacarpiano y fémur). Más sensible y se correlaciona mejor con la biodisponibilidad del P de la dieta.
- Contenido en cenizas del hueso.
- Densidad ósea.

MEDIDAS EN HUESOS Y CRECIMIENTO.

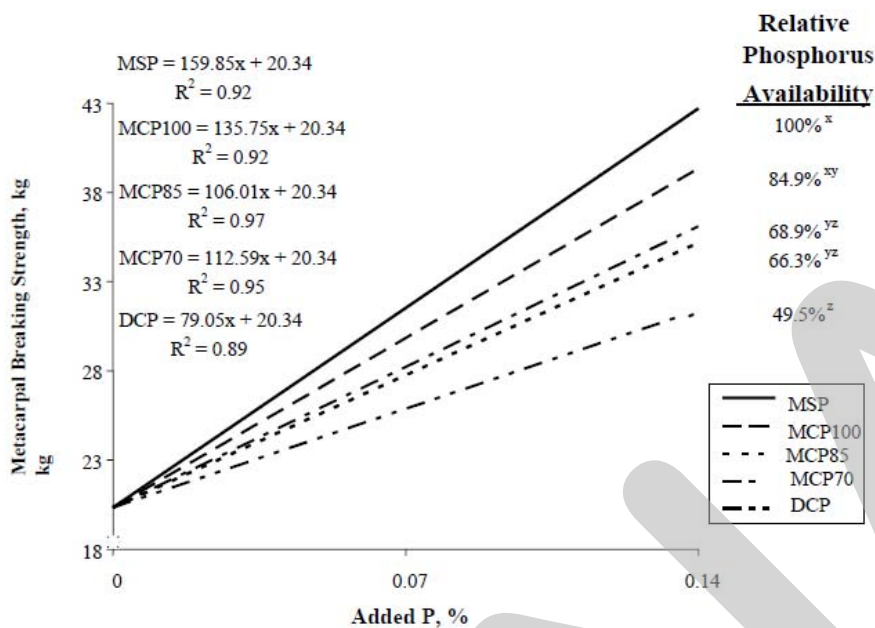
MÉTODO DE LA TRIPLE RESPUESTA (Sullivan, 1966).

- Basado en medidas de contenido en cenizas de la tibia, ganancia de peso y eficiencia alimentaria.

$$\text{Biodisponibilidad del P} = (\text{Ganancia peso a 21d}/10) + (\% \text{ cenizas tibia a 21d}) + (10 \times \text{eficiencia}(G/F))$$

OTROS: ÍNDICE BIOLÓGICO (Soares y col., 1978).

12



re 5.2. Relative Phosphorus Bioavailability in five sources of inorganic phosphorus

Fuente: Petersen (2004)

13

TECNICAS EXPERIMENTALES PARA CONOCER LA DIGESTIBILIDAD.
MEDIDAS ABSOLUTAS

Existen dos métodos principales de medida: directo y método por diferencia.

Aunque aves y cerdos digieren los fosfatos de forma diferente, los resultados que se obtienen en ambas especies son bastante comparables, aunque lógicamente hay diferencias en los valores absolutos.

PORCINO

AVES

■

¹ STTD (también digestibilidad estandarizada)

² Pérdidas endógenas 139 ± 18 mg/Kg MSI (Petersen y Stein, 2006) o 190 mg/Kg MSI (Baker 2011)

³ También a veces denominado absorbabilidad aparente.

⁴ Digestibilidad al final del íleon. Rodehutschord y col. (2012). Working Group report WPSA (2013)

- La **metodología** es de gran importancia en el resultado. Leske y Coon (2002) señalan una importante disminución en la retención del P (de 98% a 59%) a medida que el **nivel de P** en la dieta se aproxima a la necesidad (de 98% a 59% al pasar de 0.16%, a 0.45% nPP, la necesidad de P).
- Necesidad de **estandarización de los protocolos** para disponer de resultados comparables.
- Los valores de TTTD y pcDP son más aditivos que los valores ATTD (Fan y col., 2011).
- Tanto las medidas de digestibilidad aparente como de digestibilidad prececal son apropiadas para evaluar la disponibilidad de los fosfatos minerales en aves. El ranking de fosfatos es el mismo en ambos métodos (Shastak, 2012).
- No es posible combinar datos de disponibilidad relativa de P y medidas cuantitativas para generar valores únicos (Shastak y Rodehutscord, 2015).

15

VALORES DE DIGESTIBILIDAD DE LOS FOSFATOS EN AVES Y PORCINO

TIPO DE FOSFATO	ATTD ¹ (92)	VBR ² (31)	ATTD ¹ (62)	VBR ² (37)
Fosfato monocálcico	82.5 ± 7.0	87.6 ± 12.6	81.7 ± 7.0	89.6 ± 11.6
Fosfato monodivalente	77.5 ± 6.6	85 ± 3.5	78.4 ± 4.1	86.1 ± 8.5
Fosfato divalente dihidrato	71.0 ± 7.8	78.1 ± 15.6	76.3 ± 5.6	86.4 ± 15.6
Fosfato divalente anhídrido	66.3 ± 6.7	69.7 ± 5.8	59.1 ± 7.4	80.0 ± 4.9
Fosfato defluorinado	66.3 ± 10.1	59. ± 19.4	65.5 ± 12.5	88.3 ± 15.5
Fosfato trivalente	52.5 ± 6.2		65?	

¹ ATTD: Digestibilidad aparente total (digestibilidad fecal aparente). Baker, 2011; Beers y col., 1993; Berk y Schulz, 1993; Bleuix, 2005; Bikker, 2015; Cauduro, 2009; Chateler, 1989; Coon y col, 2007; Damgaard Poulsen, 1995; De Groote y Huyghebaert, 1997; Eeckhout y De Paepe 1995, 1997; EMFEMA, 2002; Frensevie, 2004; Grimbergen y col., 1985; ID TNO 2002; INRA, 2004; Huyghebaert y De Groote, 1996; Jongbloed, 1991, 1993; Jongbloed y col., 1996; Kemme y col, 1994, 1996; Ketels y De Groote, 1988; Le Grand y col., 2015; Leske y Coon, 2002; Liu y col., 2013; Mulder y Jongbloed, 1985; Oksbjerg y Fernandez, 1987; Petersen y Stein, 2006; Rodehutscord y col. 1994; Shartak y col., 2012; Shartak y col., 2012; Shartak y Rodehutscord, 2015; Simons y Van der Klis, 1990, 1994; Stahly y Lutz, 2004; Stein y col., 2012; Vanderpeet, 1988; Van der Klis y Versteeg 1996, 1999; Vandertol, 1987; Viljoen, 2003; Walz y Pallauf 1993; Zwart y De Bruyne, 1998; Zwart y Bleuix, 2004.

² VBR: Valor biológico relativo. Axe, 1998; Biker, 2015; Bleuix, 2005; Coffey y col., 1994; Cromwell, 1989; De Groote y Huyghebaert, 1997; Eeckhout y De Paepe 1996; Grimbergen y col., 1985; Huyghebaert y col 1980; INRA 2004; Jongbloed y col., 1991; Nelson y col., 1990; Potchanakorn y Potter, 1985; Rodehutscord y col., 1994; Shastak y Rodehutscord 2015; Sullivan 1987; Zwart y de Bruyne 1998;

FUENTE DE FOSFATO	ATTD	FEDNA 2010	CVB 2011	INRA 2004	NRC 2012 ¹	
					ATTD	STTD
Fosfato monocálcico	82.5 ± 7.1	84	83	83	82.8	88.3
Fosfato monodicálcico	77.5 ± 6.6	80	82	75	-	-
Fosfato dicálcico dihidrato	72.2 ± 6.7	72	71	69	73.9	81.4
Fosfato dicálcico anhidro	64.5 ± 4.7	64	65	66	-	-
Fosfato defluorinado	66.3 ± 10.1	-	-	-	-	-
Fosfato tricálcico	52.5 ± 6.2	-	-	-	48	53.4

¹El valor STTD se calcula estimando unas pérdidas endógenas de P de 190 mg/Kg MSI (Almeida y Stein, 2010; Baker, 2011).

17

FUENTE DE FOSFATO	ATTD ¹ (62)	FEDNA ¹	CVB 2011 ¹	VBR ² (37)	INRA 2004 ²
Fosfato monocálcico	81.7 ± 7.0	83	85	89.6 ± 11.6	91 ± 5
Fosfato monodicálcico	78.4 ± 4.1	81	79	86.1 ± 8.5	80 ± 4
Fosfato dicálcico dihidrato	76.3 ± 5.6	79	78	86.4 ± 15.6	85 ± 1
Fosfato dicálcico anhidro	59.1 ± 7.4	68	55	80.0 ± 4.9	76 ± 10
Fosfato defluorinado	65.5 ± 12.5	-	-	88.3 ± 15.5	-
Fosfato tricálcico	65?	-	-	-	-

Se debe asumir que la porción soluble es disponible y se obvian los efectos de sustancias tóxicas que pudieran estar presents.

TEST DE SOLUBILIDAD *In vitro*.

No son una medida de confianza de la estimación del fósforo nutricionalmente disponible (Ammerman, 1995; Cauduro, 2009; Courtin, 1995; Day y col.,1973; Gueguen, 1995,1999; Miles, 1997; Sullivan y col., 1992; Yoshida y Hoshii, 1979 y Waibel y col., 1984).

- **SOLUBILIDAD EN AGUA:** mal indicador de la disponibilidad.
- **SOLUBILIDAD EN ÁCIDOS:** capaz de discriminar entre fosfatos de mala calidad cuando las diferencias son grandes. No discrimina entre las fuentes habituales, de calidad.
 - **Acido cítrico al 2%,** buena correlación pero discrimina mal entre fosfatos de calidad.
 - **HCl 0.4M.**
- **SOLUBILIDAD EN CITRATO AMÓNICO:** el citrato amónico alcalino disuelve casi completamente el fosfato dicálcico pero no el tricálcico, que permanece insoluble. No es un buen indicador porque algunos fosfatos tricálcicos tienen biodisponibilidad relativamente alta. Se ha señalado que el citrato amónico neutro podría ser un mejor indicador pero, en ambos casos, no parece haber relación con la disponibilidad. Indicador de la naturaleza química.

FACTORES A TENER EN CUENTA PARA ESTIMAR EL VALOR NUTRICIONAL DE LOS FOSFATOS

- **Tipo de fosfato y origen.** El MCP puro no se emplea en la práctica, normalmente son mezclas con DCP en distintas proporciones. Entre estos fosfatos, en general, no hay diferencias en disponibilidad, pero sí entre el MCP y el DCP (Petersen y col., 2011; Zwart y De Bruyne, 1998).
- Los **monocálcicos son más digestibles** que los dicálcicos (Jongbloed, 1987)
- Los **fosfatos hidratados son generalmente más digestibles** que las fuentes anhidras del mismo tipo (Axe, 1998; De Groote y Huyghebaert, 1997; De Groote y Lippens, 2002; Grimbergen y col., 1985; Ketels y De Groote, 1988; Van der Klis y Versteegh, 1996 y Zwart y De Bruyne, 1998).
- **Grado de condensación y cristalización.** El calor del proceso puede incrementar la formación de meta y pirofosfatos disminuyendo la biodisponibilidad de fosfatos inorgánicos.
- Los **fosfatos de huesos** tienen una estructura más amorfa y una mayor biodisponibilidad que los correspondientes minerales (Halmann, 1972 y Cho y col., 2003).
- Los **fosfatos tricálcicos** son menos solubles y su digestibilidad es menor (Cromwell, 1989; Gueguen, 1988).
- **Tamaño de partícula:** a mayor tamaño mayor disponibilidad biológica (Burnell y col., 1990). En aves parece tener que ver con un mayor tiempo de retención en la molleja (Lima y col.,1997). Algunos trabajos confirman lo anterior en cerdos (Cromwell y col., 1987 y Rocha y col., 2015), aunque hay más opiniones contradictorias .

Parámetro	OBJETIVO	COMENTARIO
Humedad	Cálculo del agua libre.	A 100°C e incluso menos, se pierde agua de hidratación. Método según fosfato.
Pérdida a 200-250°C	Estimación del agua de hidratación.	
% P, Ca, Mg, Na	Determinación de la composición del producto.	
Relación Ca/P	Información sobre la composición o estimación de la presencia de varios tipos de fosfatos.	
pH	Tipo/s de fosfato/s	Puede estar alterado por la presencia de impurezas
SOLUBILIDAD	2% ácido cítrico: diferencia el TCP.	> 95%
	Citrato amónico alcalino (Test de Petermann): diferencia el TCP.	>95%
	Citrato amónico neutro: mejor correlacionado con la biodisponibilidad.	
	Agua. Sólo el MCP es soluble en agua.	> 80% MCP; >50% MDCP
Contenido en CO ₃ Ca	Conocer el tipo de fosfato e impurezas.	
Sustancias indeseables	Efectos tóxicos y normas legales.	As, F, Pb, Cd, Hg, dioxinas y PCB



MUCHAS GRACIAS