

PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE FOSFATOS NATURAIS DE ROCHA PARA OBTENÇÃO DE FOSFATOS LIVRES DE FLÚOR

Marco Antonio Bensimon Gomes

IMPORTÂNCIA DO FÓSFORO

O fósforo e o cálcio compõem cerca de 80% de toda a matéria mineral do corpo do animal encontrado principalmente nos ossos dentes (99% Ca e 80%P = 1,23/1), com funções vitais em quase todos os tecidos e devem estar disponíveis nas dietas em quantidades e proporções adequadas.

Quando se fala suplementar fósforo, temos que obrigatoriamente pensar no cálcio, pois existe uma relação de antagonismo e sinergismo entre os dois.

A relação Ca e P dos ossos está próxima de 1,23/1, supondo-se que esta proporção deva ser acompanhada na suplementação dos animais. Porém Wise et, al. (1963) após experimento em bezerros onde forneceram dietas variando as proporções de Ca e P de 0,4/1 até 14,3/1 relataram que a menor eficiência na absorção quando as relações eram inferiores a 1/1 e superiores a 7/1.

Georgievskii(1982) mostrou o efeito da relação Ca/P superior a 4/1 resultaram em menores ganhos de peso e eficiência alimentar. Além desta relação, o pH intestinal, excessos de Fe, Al e Mn podem alterar o metabolismo e a absorção do Ca e do P.

Sendo assim, o fósforo tem participação direta na formação do esqueleto, nos tecidos musculares e nervosos, na utilização de energia, sistemas enzimáticos e metabolismo das proteínas. Nos ruminantes é fundamental para os microorganismos do rúmen.

Com o início da suplementação de P e Ca, inúmeras doenças carênciais ligadas a estes elementos como a osteodistrofia fibrosa (cara inchada) foram sanadas, fomentando também aumento significativo nos índices de ganho de peso, produção de leite e de fertilidade dando suporte ao melhoramento genético de todas as espécies exploradas comercialmente. A deficiência do fósforo é a de maior importância e a mais generalizada nos nossos rebanhos em regime de pastagem.

Nas gramíneas, em regiões tropicais, a deficiência dietética é quase sempre regra, afetando negativamente todos os índices produtivos. Quando a deficiência do fósforo é prolongada e severa, observamos sinais clínicos evidentes, como a perversão do apetite e alterações ósseas e dentárias, com o amolecimento, deformação e quebra dos tecidos, causados pela mobilização do elemento. As articulações dos membros aumentam, a coluna vertebral fica arqueada, há

dificuldades de locomoção, com andar duro, deformação da mandíbula e dentes desgastados dificultando a alimentação.

O apetite depravado leva ao consumo de ossos e restos de cadáveres, que podem estar contaminados com toxinas do botulismo, levando à morte. Economicamente, observa-se diminuição da fertilidade, da produção de leite, da produção de bezerros menores, crescimento reduzido, má conservação alimentar e baixa resistência às infecções.

HISTÓRIA

Em 1669, um comerciante alemão chamado Henning Brand conseguiu obter fósforo elementar através da destilação da urina. O nome fósforo tem origem grega e significa "possui brilho" devido à sua propriedade de brilhar no escuro quando exposto ao ar.

O Fósforo é um elemento instável na forma pura, oxidando-se naturalmente em contato com o ar. Investigações posteriores, feitas por pesquisadores contemporâneos de Brand, revelaram que a adição de areia ou carvão a urina ajudava a liberação do fósforo.

Em 1694, Boyle preparou o ácido fosfórico, dissolvendo o óxido fosfórico na água. A reação dos ossos com ácido nítrico ou ácido sulfúrico produz o ácido ortofosfórico que aquecido com carvão dá fósforo elementar sendo este o primeiro método de produção comercial de fósforo.

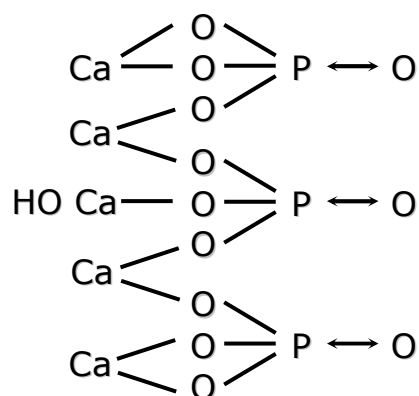
Em finais do século XIX, James Readman desenvolveu o primeiro processo de produção do elemento com uma fornalha elétrica e estes princípios básicos do método de Readman para obter fósforo elementar mantêm-se na tecnologia atual. No Brasil, o início da exploração se deu em 1938 em Jacupiranga SP.

OCORRÊNCIA

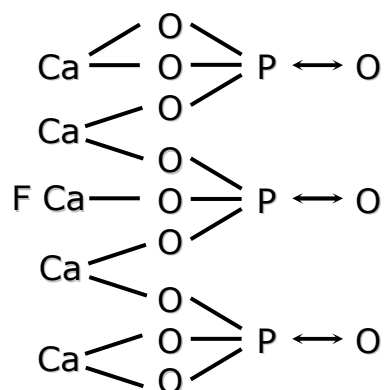
Devido ao seu importante papel nos processos biológicos, o fósforo é um dos elementos mais dispersos na natureza. Não ocorre livre, sendo comum encontrá-lo na forma de fosfatos que constituem cerca de 0,10% da crosta terrestre. Estima-se que seja o 11º elemento mais abundante nas rochas vulcânicas e sedimentares. O fósforo encontra-se em quase todas as rochas vulcânicas, tendo estado presente nas erupções vulcânicas durante o período de formação da Terra. A erosão dos depósitos de fosfatos vulcânicos pela água, e posterior assimilação por plantas pré-históricas, introduziu o fósforo nos mecanismos biológicos.

O fósforo encontra-se perto de 190 minerais distintos, mas apenas a série da apatita tem um papel importante como fonte de fósforo, sendo representada pela seguinte fórmula para uma célula unitária $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl} \text{ ou } \text{OH})_2$.

Apesar de o fósforo estar presente nos tecidos ósseos e nos dentes como hidróxiapatita, os grandes depósitos de fosfatos na natureza são compostos principalmente por fluorapatita.



HIDROXIAPATITA



FLUORAPATITA

Fonte Serrana Nutrição Animal

FONTES DE FÓSFORO

Quanto à origem, o fósforo pode ser orgânico ou mineral. Os de origem orgânica podem estar sob a forma vegetal ou animal.

Nas plantas temos o ortofosfato nas folhas e caules, e o metafosfato nas sementes, e por consequência nos farelos. Enquanto os ortofosfatos apresentam excelente valor biológico, os metafosfatos têm pouca biodisponibilidade. Sob a forma animal, há o ortofosfato tricálcico, encontrados em farinhas de carne, peixes e de ossos, autoclavadas ou calcinadas. Dos fosfatos de origem mineral, temos os ortofosfatos produzidos pela indústria química a partir do ácido ortofosfórico. Os mais tradicionais e utilizados no mercado são os fosfatos bicálcicos e monobicálcicos, devido à alta biodisponibilidade e estabilidade.

Também podem ser utilizados os fosfatos tricálcico desfluorizado, fosfatos de amônio, de sódio, e o próprio ácido fosfórico. Estas formas normalmente são mais instáveis, com maior custo, e requerem cuidados especiais para sua utilização. No mercado internacional, as fontes de fósforo destinadas à alimentação animal (Feed Grade) apresentam relação fósforo/flúor de 100/1.

Os fosfatos destinados à agricultura, como por exemplo, os superfosfatos simples e triplo, não têm nenhum controle sobre os teores de flúor, que dependendo da origem das matérias primas, podem conter níveis extremamente elevados. Estes produtos são naturalmente ácidos, contendo substâncias para evitar empedramentos. Não há controle sobre outros possíveis contaminantes, como por exemplo, metais pesados. Existem ainda as rochas fosfáticas, que são de origem ígnea, metamórfica ou sedimentar.

Normalmente os fosfatos, são utilizadas como matérias primas para a fabricação dos fosfatos, sofrendo diversos tratamentos, como a reação com ácidos para aumentar sua disponibilidade, e a purificação, conforme a destinação do produto seja para agricultura, nutrição animal ou humana.

ROCHAS

Na natureza encontramos diversos tipos de fosfatos. O principal grupo, do ponto de vista econômico, é o dos fosfatos de cálcio-apatita. De acordo com sua origem, as rochas portadoras de apatita podem ser: ígneas, ou sedimentares.

As rochas ígneas, encontradas em chaminés vulcânicas, devido à sua formação magmática, apresentam apatita de elevada qualidade, com baixos teores de elementos indesejáveis, tais como ferro, flúor, alumínio, metais pesados ou radioativos e caracterizam-se por ter boa cristalização.

A rocha sedimentar contendo apatita forma-se em ambientes marinhos de pouca profundidade em climas quentes, pela deposição de restos de conchas (esqueletos) de microorganismos e precipitação química. Estas apatitas apresentam má cristalização e, portanto alta solubilidade, sendo que comumente contem elementos menores, contaminantes deletérios, (tais como sílica, ferro, elementos radioativos, dentre outros).

Rochas metamórficas com apatita têm ocorrência rara, constitui-se em rochas sedimentares submetidas a processos brandos de aquecimento e compactação que pouco altera a natureza da apatita, e normalmente incorpora sílica à rocha dificultando a extração do fósforo.

Existem ainda as jazidas de fosfato de origem fóssil, formadas pela deposição de dejetos animais – guano. Neste caso a obtenção do fósforo ocorre através da lavagem do material desagregado, formando uma solução coloidal que posteriormente é secada.

FOSFATOS MINERAIS

Fosfato bicálcico - Produto obtido através da reação de ácido fosfórico desfluorizado com fonte de cálcio (calcário ou cal). Garantias: 18 a 19% de P, 22 a 25% de Ca, solubilidade em ácido cítrico a 2% mín. de 90%, F máx de 0,18 a 0,19%.

Fosfato monobicálcico- Produto obtido por processo semelhante ao do f. bicálcico, porém com quantidade de cálcio inferior. Apresenta maior solubilidade em água, devido à parcela de monocálcico, que varia de 30 a 50%. Garantias: 19 a 21% de P, com teor de Ca de 20 a 19%, relação P/F mínima de 100/1.

MAP- Fosfato monoamônio, produto obtido através da neutralização de ácido fosfórico desfluorizado com amônia, sendo solúvel em água. Garantias: 23 a 24,5% de P, 10 a 11% de N.

Ácido fosfórico- Produto obtido através da reação da rocha fosfática com ácido sulfúrico. Apresenta concentrações no mercado variando de 46 a 54% de P₂O₅.

DFP - Produto obtido através de tratamento térmico da rocha, com sílica e sódio. O flúor é removido, e a solubilidade aumenta (em torno de 85%). Garantias: 18% de P, 30 a 34 % de Ca, 8% de Na, 0,18% de F.

Superfosfato triplo - Produto obtido através da mistura de rocha fosfática com ácido fosfórico. Contém flúor em excesso, bem como metais pesados. Estes teores dependem da origem da rocha. Garantia: 46 % P₂O₅ solúvel em CNA + água, 40 % P₂O₅ solúvel em água, 13% Ca. (Flúor de 0,5 a 2%).

Superfosfato simples - Produto obtido através da mistura de rocha fosfática com ácido sulfúrico. Contém flúor em excesso, bem como metais pesados. Estes teores dependem da origem da rocha. Níveis de garantia: 20 % P₂O₅ solúvel em CNA + água, 16 % P₂O₅ solúvel em água, 18% Ca, 12% de enxofre. Proporcionalmente contém mais flúor e metais pesados do que o ST, quando comparado ao teor de P, pois a fonte de P é exclusiva da rocha. No ácido fosfórico há um pouco de precipitação de flúor.

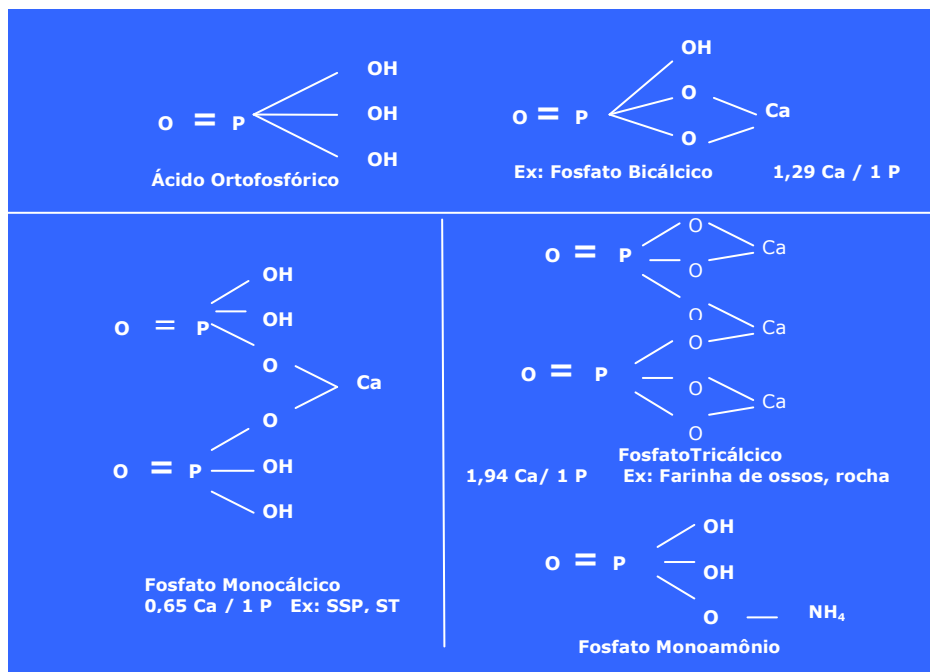
Rocha fosfática - Produto obtido através da moagem dos minérios e da concentração de apatita (minério de fósforo), através do processo de flotação Garantias: 35% de P₂O₅ total, 4% de P₂O₅ solúvel em ác. cítrico, 32% de Ca.

Composição química de várias fontes de fósforo

Fonte	Solub*	P	Ca	Ca/P	F	P/F
FOSFATO BICÁLCICO	95-100	18-19	23-25	1,3/1	0,18	105/1
FOSFATO MONOAMÔNIO	100-120	24	-	-	0,2-0,3	100/1
FARINHA DE OSSOS CALCINADA	70-90	12-17	30	2,0/1	-	-
FARINHA DE OSSOS AUTOCLAVADA	70-90	9-22	20	2,0/1	-	-
FOSFATO DE ROCHA	25-35	15	29	1,9/1	2,3	6,5/1
SUPERFOSFATO TRIPLO	90-95	20-21	15	1,4/1	0,4-2,0	40/1
FOSFATO MONOBICALCICO	95-100	20-21	19	0,9/1	0,3	70/1

Baruseli 2003

Estrutura química de algumas fontes de fósforo (Fonte:Serrana Nutrição Animal)



APLICAÇÕES

O fósforo elementar é utilizado em diversas aplicações pirotécnicas, na indústria metalúrgica para formar ligas metálicas como o bronze fosforoso, no fabrico de inseticidas ou como aditivo de óleos industriais.

O ácido fosfórico é usado como aditivo de certas bebidas bem como na limpeza de metais ou como agente de fosfatização. Porém, é na forma de sais fosfatos que se encontram as maiores aplicações.

A indústria de fertilizantes absorve a quase totalidade dos fosfatos extraídos das rochas. Há vários tipos de fertilizantes obtidos com base nos fosfatos, estando estes normalmente misturados com potassa ou sais de amônio. Os sais fosfatos também são usados no fabrico de detergentes sintéticos. Alguns fosfatos condensados utilizam-se no tratamento de águas para fins industriais.

Uso/ destino	%
Fertilizantes fosfatados	84
Alimentação animal	9
Detergentes	4
Tratamento água/ produtos farmacêuticos	2
Bebidas/ alimentos	1

DISTRIBUIÇÃO DAS RESERVAS DE FÓSFORO

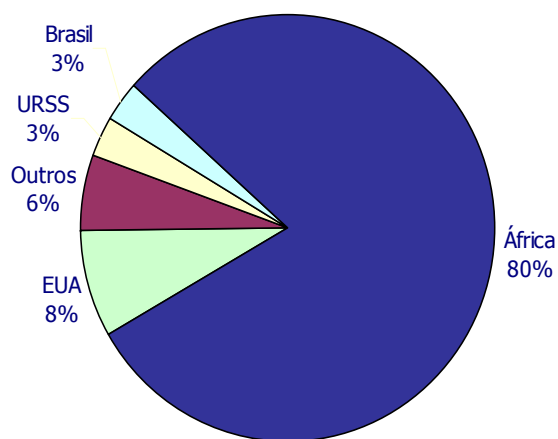
As jazidas minerais são bens não renováveis. A fabricação de fosfatos para a alimentação animal com qualidade e rendimento, é de suma importância para o futuro da humanidade. Na natureza encontramos diversos tipos de fosfatos. O principal grupo é o dos fosfatos de cálcio-apatita. As rochas portadoras de apatita podem ser: ígneas ou sedimentares.

As rochas ígneas são encontradas em chaminés vulcânicas. As reservas nacionais estão localizadas na sua maior parte no estado de Minas Gerais, seguido por Goiás e Santa Catarina somando 4 bilhões de toneladas.

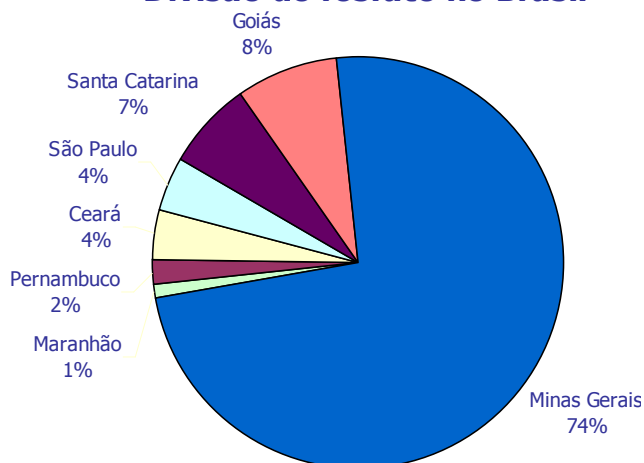
A rocha fosfática nacional por ser na sua maioria de origem ígnea, contém baixo índice de contaminantes e baixa ocorrência de metais pesados.

A maior reserva mundial fica na África onde está concentrada 80% das reservas mundiais que são de aproximadamente 140 bilhões de toneladas na sua maioria de origem sedimentar e, portanto com um índice de contaminantes maior.

Divisão do fosfato no Mundo



Divisão do fosfato no Brasil



Fonte: Serrana Nutrição Animal

Estatísticas de Fosfato Bicálcico					
(mil/toneladas)					
Tempo	2006	2005	2004	2003	2002
Janeiro	70,8	69,8	82,7	61,8	64,0
Fevereiro	63,3	69,8	67,9	63,4	59,8
Março	70,7	82,5	77,1	62,6	62,6
Abril	62,3	80,3	73,0	64,4	68,9
Mai	74,6	73,5	70,5	76,9	69,5
Junho	77,0	68,5	79,0	69,0	71,4
Julho	76,5	66,3	78,3	76,9	77,2
Agosto	78,9	73,4	78,3	76,0	74,3
Setembro	76,5	71,1	69,0	80,1	67,6
Outubro		71,0	67,0	75,4	70,2
Novembro		66,0	66,6	71,8	64,0
Dezembro		58,8	65,1	55,0	48,9
TOTAL	650,5	851,0	874,5	833,3	798,4
Fonte: Andifos					

* Solubilidade em ácido cítrico a 2%

PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

O processo para obtenção de ácido fosfórico concentrado pode ser dividido em três etapas: produção de ácido diluído (29 - 30%), filtração/ clarificação e concentração de ácido produzido (54 %).

O ataque do concentrado fosfático com o ácido sulfúrico ocorre em um sistema de reatores, onde o concentrado apatítico é adicionado juntamente com o ácido sulfúrico.

A temperatura é mantida entre 78,0 a 79,0 °C, garantindo a cristalização do sulfato de cálcio na forma dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), frente a concentração de ácido de 29 - 30% P_2O_5 . Os reatores são agitados, para promover uma maior dispersão dos reagentes e conseqüentemente manter a homogeneização do meio reacional e aumento da velocidade de reação.

A suspensão (35 a 40 % sólidos) proveniente do reator, composta de gesso e ácido fosfórico diluído, é bombeada para um filtro, onde é separado o ácido do gesso. O ácido fosfórico filtrado nesta etapa vai para etapa de clarificação para

posteriormente ser concentrado. O gesso é raspado por um parafuso de rosca sem fim, localizado na etapa final do filtro.

A clarificação consiste unicamente em promover a decantação de sólidos que por ventura conseguiram passar pela etapa de filtração ou que ainda estavam dissolvidos, possibilitando sua remoção.

O ácido fosfórico clarificado e com teor de 29 a 30 % em P_2O_5 , é então enviado para a etapa de concentração, para atingir a concentração desejada de 54% de P_2O_5 .

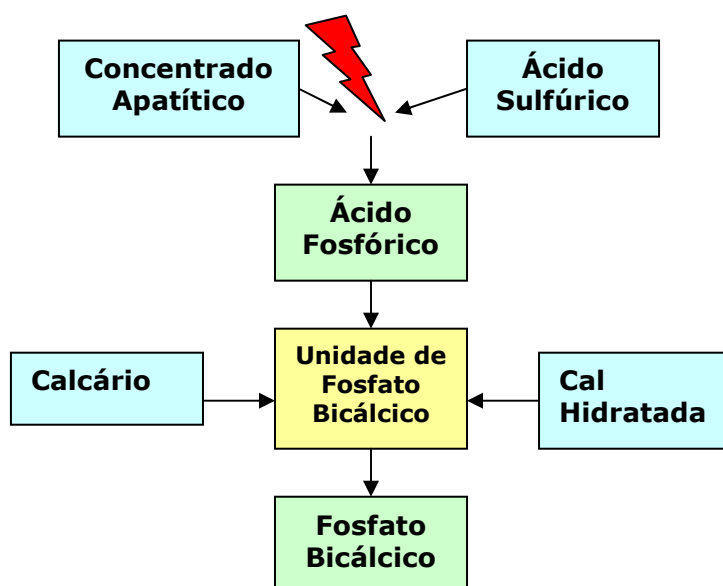
Antes de ser alimentado ao sistema de concentração, o ácido fosfórico diluído (30% P_2O_5) é reagido com sílica (diatomita), em um tanque agitado, para possibilitar posteriormente a recuperação do flúor contido na forma de ácido fluossilícico.

O ácido fosfórico diluído é aquecido em um trocador de calor de tubos de grafite, antes de entrar no evaporador, onde é separado o ácido concentrado da água contendo resíduos de flúor.

O ácido fosfórico, depois do evaporador, já então com concentração de 54% em P_2O_5 , é enviado para estocagem, para em seguida ser utilizado na fabricação de Fosfato Bicálcico. Este é mantido sobre decantação promovendo a remoção de sólidos e impureza que estão agregadas ao sólido decantado.

PRODUÇÃO DE FOSFATO BICÁLCICO

Diagrama de Produção de Fosfato Bicálcico:



A rocha (fluorapatita) é extraída da mina, sendo então moída, submetida a um campo magnético para retirar compostos de ferro, passa por etapas de

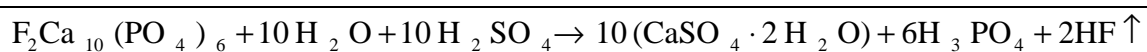
ciclonagem e flotação para retirar lamas, calcário, magnésio. A mesma é então filtrada para remoção de água e enviada para a unidade de Ácido Fosfórico.

Na unidade de Ácido Fosfórico a mesma reage com ácido sulfúrico formando ácido fosfórico, gesso e ácido fluorídrico liberado na forma gasosa.

Depois de processado o ácido fosfórico é enviado para a unidade de Fosfato Bicálcico, onde reage com cal hidratada ou calcário formando o Fosfato Bicálcico, isento de flúor.

A rocha possui cerca de 2,5% de flúor, enquanto que no produto final, o fosfato bicálcico possui em torno de 0,001% de flúor.

O flúor é retirado na unidade de ácido fosfórico na reação: (Fonte:Copebrás)



rocha + água + sulfúrico ---> gesso + fosfórico + ácido fluorídrico (evapora)

Isto é, grande parte do flúor da rocha é evaporado durante a reação.

Parte deste flúor restante reage com outros compostos da rocha formando compostos sólidos que precipitam e são retirados na etapa de clarificação e estocagem.

Existem três vias básicas para produção de fosfato bicálcico, dependendo da base neutralizante utilizada. A seguir, algumas características do produto obtido através de cada via:

CAL VIRGEM + ÁCIDO FOSFÓRICO -> FOSFATO BICÁLCICO + ÁGUA

Produto quase que 100% composto de fosfato bicálcico, com pH variando do neutro para básico, apresentando acidez residual instantânea baixa, reduzindo a zero conforme resfriamento e cura do produto. Pode-se encontrar fosfatos bicálcicos assim produzido, com excesso de cal não reagida, ocasionando sérios transtornos de manuseio e podendo causar reações.

CAL HIDRATADA + ÁCIDO FOSFÓRICO —> FOSFATO BICÁLCICO + ÁGUA

Produto composto de 90% de fosfato bicálcico e 10% de fosfato monocálcico, com pH próximo ao neutro. Dependendo do teor de fósforo desejado no produto final as proporções iniciais podem ser alteradas com o pH do produto final ácido. Alguns produtos com excesso de cal hidratada não reagida são encontrados com o pH bastante básico. Também apresenta dificuldade de manuseio, se tiver cal livre em excesso.

CALCÁRIO + ÁCIDO FOSFÓRICO -> FOSFATO BICÁLCICO + GÁS CARBÓNICO + ÁGUA

Produto composto de 85% de fosfato bicálcico e 15% de fosfato monocálcico, com pH ácido (próximo a 6), que também, dependendo do teor de fósforo no produto final poderá alterar consideravelmente as proporções iniciais e o pH final sempre ácido. Todos os produtos obtidos desta maneira possuem calcário não reagido, que pode ser facilmente identificado pela adição de um ácido qualquer sobre o material decompondo o calcário gerando gás carbônico. Neste caso o excesso de calcário não reagido não traz nenhum transtorno e ainda mantém o equilíbrio Mono/Bicálcico por muito mais tempo.

O fosfato produzido nos reatores é enviado para o secador a fim de reduzir a umidade do produto. O produto proveniente do secador é enviado para o resfriador onde a temperatura do produto é reduzida a próximo da temperatura ambiente. O produto é enviado do resfriador para a peneira, a qual é responsável por separar o produto em frações: grossas e finas. As frações grossas são enviadas para o moinho e retornam para a peneira. As frações finas são enviadas para o silo de produto final. O produto é enviado do silo de produto para o sistema de ensaque.

CONTAMINANTES NAS FONTES DE FÓSFORO

A ocorrência de fluorose em bovinos, na Inglaterra, no início do século, trouxe a necessidade de se pesquisar a presença de resíduos nos alimentos humanos, nas rações, na contaminação ambiental e nos fertilizantes.

Hoje, os estudos são bastante abrangentes, com controles microbiológicos de bactérias e fungos, presença de toxinas, pesticidas organoclorados, de aditivos, como antibióticos e hormônios, e outros contaminantes.

Os minérios de fósforo podem ser encontrados na natureza associados a elementos tóxicos e radioativos, exigindo controle na qualidade pelas diferentes composições, mostradas pelas análises das diversas jazidas. Os fosfatos de cálcio-apatita, de origem sedimentar, encontrados na África e na Flórida, têm biodisponibilidade média do fósforo, em torno de 50 %, com alta contaminação de flúor, metais pesados e radioativos.

Os minérios nacionais, de origem ígnea, têm menor contaminação e baixa biodisponibilidade, em torno de 25 a 30 %.

Cádmio - Este elemento está associado a proteínas, de eliminação lenta, permanecendo no organismo por um período em torno de 100 dias a até 12 anos. A

absorção, dependendo da espécie e da dosagem, varia de 0,3% a 5%. A excreção urinária é tipicamente muito pequena, sendo normalmente excretado pelas fezes. Em torno de 50% da retenção ocorre no fígado e nos rins, e o restante no trato intestinal e na carcaça.

Villares observou atrofia e necrose nos testículos de bovinos, por alteração de circulação sangüínea no epidídimo. O nível encontrado no Brasil é de 2 ppm, porém depósitos de fosfatos da Flórida contêm 6 a 7 ppm de cádmio, chegando a 10 ppm, quando o nível máximo tolerável na dieta é de 0,5 ppm.

Chumbo - Está associado aos glóbulos vermelhos, acumula-se principalmente nos ossos (60%), e fígado (25%). A intoxicação de chumbo inibe a síntese de hemoglobina, causa degeneração do tecido nervoso (mesencéfalo), anemia, anorexia, cólica intestinal, vômitos, paralisia esofágica e de laringe, nefropatia, irritabilidade, marcha cambaleante, cegueira, diarreia, edemas nas articulações e dermatite. Intoxicações crônicas de chumbo são raras, e normalmente acidentais. Porém, com a deposição deste elemento nos ossos, temos uma subsequente liberação gradual para o sangue durante longo prazo.

A eliminação se faz em um ano e meio. Níveis elevados de cálcio e de fósforo têm sido utilizados para diminuir os riscos de intoxicação com chumbo. A adição de cobre na dieta aumenta o acúmulo de chumbo no fígado e nos rins, enquanto o zinco e o ferro têm mostrado efeito benéfico contra a toxicidade deste elemento em várias espécies.

A combinação de níveis mais elevados de chumbo e de flúor apresentaram maiores índices de perda de peso e mortalidade, do que quando administrados isoladamente. A maioria dos minerais de fósforo nacionais contêm em média 28 a 36 ppm de chumbo, sendo o de Jacupiranga o com menor teor, em torno de 4 ppm. Considera-se 30 ppm como nível máximo tolerável na dieta para a maioria das espécies.

Vanádio - Em fosfatos importados já foram encontrados até 6.000 ppm, enquanto nos minerais nacionais o teor varia de 40 a 70 ppm, dependendo da jazida. A de Jacupiranga apresenta em média um teor de 8,9 ppm. O vanádio parece exercer o seu efeito tóxico através da inibição de enzimas, inibindo o sódio, o potássio, o ATP, e destruição celular, causando necrose dos tecidos. O crômio tem efeito antagônico ao vanádio, diminuindo sua absorção intestinal e efeito tóxico, enquanto que a associação com selênio aumenta sua toxicidade. Dietas com 14 a 20 ppm inibem o crescimento de frangos, com 25 ppm houve redução do tamanho dos ovos. Para

bovinos e ovinos considera-se o teor máximo tolerável na dieta de 50 ppm, e nas aves de 10 ppm.

Elementos radioativos foram encontrados pela Nuclebrás em fosfatos nacionais e importados. O urânio variou, em média, de 58 a 81 ppm, chegando a 200 ppm, e o tório, de 87 a 175 ppm. Em Jacupiranga os níveis médios são de 3 ppm de cada um. O urânio está amplamente distribuído pelo mundo, com uma concentração média na crosta terrestre de 3 a 4 ppm.

Não ocorre em depósitos concentrados, sendo que muito minério do qual o urânio é recuperado, sua concentração é inferior a 1%. Parece estar presente nos fosfatos, principalmente de origem sedimentar, como uma substituição isomorfa pelo cálcio, na forma tetravalente. No organismo, 40% do urânio está presente como complexo proteína, e 60% como complexo bicarbonato. Da corrente sanguínea, é removido rapidamente, em menos de uma hora, principalmente para os ossos (30%) e para os rins (15%), e 20% já teria aparecido na urina.

A maior parte dos solos contém em média 1 ppm de urânio, e a maioria das plantas, 0,04 ppm ou menos. Na dieta dos animais, a principal fonte seriam os fosfatos.

O urânio pode causar a destruição das células do túbulo renal, reagindo com a proteína de superfície, provocando a falência renal crônica, levando até à morte, seguida de uremia. Quando sobrevive, pode ocorrer a regeneração. Menos de 0,5% da quantidade ingerida, mesmo solúvel, é absorvida.

Fertilizantes fosfatados são minérios de fósforo solubilizados com ácido sulfúrico (superfosfato simples) ou com ácido fosfórico (superfosfato triplo), contendo todos os contaminantes oriundos da jazida, e portanto, de uso restrito para fins agrícolas.

Fosfatos para nutrição animal ou "feed grade", são produzidos com ácido fosfórico purificado, onde são removidos elementos tóxicos, com a redução do nível de flúor e dos metais pesados e radioativos, a níveis não tóxicos, com sais de cálcio, magnésio, amônio.

No controle do alimento ou da ração, temos a dificuldade na elaboração de um padrão, pois os contaminantes, nas suas diversas formas de sais, têm diferentes biodisponibilidades e interações. A possibilidade da intoxicação animal e, por conseguinte, do ser humano, exige mudanças nos padrões de qualidade internacional, cada vez mais rigorosos.

Nos países mais desenvolvidos, como os do Mercado Comum Europeu e Estados Unidos, sempre que um elemento apresenta níveis ascendentes nos alimentos, suas causas e origens são pesquisadas. Recomendações de limites são encontradas, por exemplo, no N.R.C. (National Research Council). Para as fontes

de fósforo para nutrição animal, o conteúdo de metais pesados não deve ultrapassar os limites de 10 ppm.

Flúor - O flúor em pequenas quantidades aumenta a resistência dos dentes a cáries em humanos e animais de laboratórios.

Os ruminantes são mais susceptíveis à toxicidade do F do que não ruminantes. Sendo sua toxicidade reflexo da quantidade e duração da ingestão do elemento, da solubilidade dos compostos que contém flúor, idade do animal, estado de nutrição, fatores de stress e diferenças individuais.

Os sinais clínicos são alterações dentárias de forma, tamanho e cor, exostose óssea, enrijecimento de articulações, retardo de crescimento, queda na fertilidade, produção de leite, morte de recém-nascidos.

Níveis de 20 a 30ppm de F total na dieta causam mosqueamento dentário e acima de 50 ppm provocam claudicação e queda de produção de leite e redução de consumo. Fosfatos que possuem altas concentrações de F são mais apropriados para uso com bovinos em confinamento, suínos e aves, do que para gado de cria, que é mantido no rebanho por tempo prolongado (McDowell, 1999).

Lopes e Tomich (2001) relatam que experimentos de longo prazo, em que animais receberam sal mineral com superfosfato triplo ou fosfato bicálcico, durante toda sua vida produtiva, da concepção até o abate, comprovaram que os teores de metais pesados, arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, em nenhuma das amostras de carne e vísceras provenientes dos animais alimentados com ambas as fontes de fósforos ultrapassaram os limites críticos de tolerância internacionalmente aceitos.

Todos os trabalhos conduzidos pela Embrapa Cerrados comprovaram que a utilização de superfosfato triplo produzido a partir de rocha brasileira, não acarreta nenhum risco para a saúde humana e animal, bem como foram similares os índices zootécnicos para ganho de peso, fertilidade, rendimento e produtividade quando comparados com o fosfato bicálcico.

No Brasil, país deficiente em flúor, a legislação reconhece a relação fósforo/flúor de 60/1 como sendo segura. Já o padrão internacional recomenda uma relação fósforo/flúor mínima de 100/1. O teor de flúor nos minerais depende da origem : no Brasil varia de 1,3% (Jacupiranga) a 2,58% (Catalão). Nos importados a concentração chega a 3,77% de flúor, podendo atingir até 4 a 6%, onde encontramos também sais de flúor com cálcio, sódio e potássio.

Concentrações de fósforo e flúor em fosfatos de rocha.

Fosfato	Flúor, %	P, %	P/F
Marrocos	4,2	14,32	3,40
Aruba	0,9	10,87	12
Carolina do Norte	3,7	13,40	3,60
Kola	3,3	16,68	5,05
Patos	1,8	10,61	5,89
Tapira	1,3	14,80	11,38
Araxá	2,2	16,28	7,40
Catalão	2,5	17,15	6,68

Fonte: Cardoso (1991)

SOLUBILIDADE EM ÁCIDO CÍTRICO

A solubilidade em ácido cítrico a 2,0%, de acordo com o método convencional (1g de amostra em 200ml de solução de ácido cítrico, em agitação por 2h), é amplamente utilizada na França desde 1975 para predizer o valor biológico de fosfatos (Guéguen, 1995b). O regulamento vigente no Brasil determina que os rótulos dos suplementos de minerais mencionem a solubilidade do fósforo em ácido cítrico a 2%, relação 1:1, para as fontes de fósforos utilizadas nas misturas de minerais, sendo de 90% o valor mínimo aceitável.

Sullivan et al. (1992) verificaram alta correlação entre o teste e o valor biológico. Yoshida et al. (1979), ao testarem várias diluições do ácido cítrico, encontraram correlação de 0,763 entre solubilidade em ácido cítrico na concentração de 0,5% e disponibilidade biológica de várias fontes de fósforo. De acordo com Guéguen (1995a), a solubilidade em ácido cítrico é maior que 85% para todos os fosfatos com disponibilidade biológica alta e menor que 50% para fosfatos de disponibilidade baixa. Diferentes concentrações de ácido cítrico foram empregadas no presente experimento para se obter uma prova capaz de separar de forma adequada os fosfatos nessas duas categorias, independente de sua origem. Quando foi testado o ácido cítrico a 2% como extrator, fosfato bicálcico, fosfato supertríplo, fosfato monoamônico e farinha de ossos autoclavada apresentaram solubilidades superiores a 95% e não diferiram entre si ($P < 0,05$). Entretanto, a solubilidade da farinha de ossos calcinada, que de acordo com a literatura

apresenta valor biológico de médio a alto, foi inferior a 40%. Para concentrações de ácido cítrico entre 10 e 30%, verificou-se que fosfato bicálcico, fosfato monoamônico e farinha de ossos autoclavada apresentaram solubilidades superiores a 99%. A solubilidade do fosfato supertríplo foi superior a 97% quando a concentração de ácido cítrico no extrator variou de 10 a 30%, porém foi significativamente diferente ($P < 0,05$) das fontes anteriores. A farinha de ossos calcinada apresentou solubilidade superior a 80% tanto em ácido cítrico a 10% quanto em ácido cítrico a 20% e foi completamente solúvel em ácido cítrico a 30%. O fosfato de rocha de Araxá apresentou solubilidade superior a 50% em ácido cítrico nas concentrações de 20% e 30%. Quando se utilizou o ácido cítrico como extrator na concentração de 10% a solubilidade do fosfato de rocha de Araxá foi inferior a 50%.

Tabela 1. Solubilidade do fósforo de fontes de variadas origens em diversos extratores

Extrator	Fonte						CV
	FB	MAP	FST	FOC	FOA	FRA	
Água	33,9Bc	98,5Aa	97,7Aab	0,05Cf	0,8Ce	0,2Cg	1,94
HCl	96,2Bb	100,0Aa	99,5Aa	42,7Dc	73,8Cc	42,9Dd	0,38
CNA	97,6Ab	97,6Aa	95,6Ac	6,6Ce	47,1Bd	2,3Df	2,47
AC2	97,7Ab	97,4Aa	96,5Abc	38,7Bd	95,1Ab	20,8Ce	2,45
AC10	99,9Aa	99,9Aa	98,2Bab	82,2Cb	100,0Aa	44,6Dc	0,79
AC20	99,9Aa	99,4Aa	97,6Bab	83,7Cb	99,9Aa	53,2Db	0,50
AC30	100,0Aa	100,0Aa	98,5Bab	100,0Aa	99,9Aa	59,5Ca	0,56
CV	0,96	1,24	0,80	3,36	0,42	1,20	

Valores seguidos por letra maiúscula distinta na mesma linha ou minúscula distinta na mesma coluna diferem entre si pelo teste SNK ($P < 0,05$).

FB = fosfato bicálcico; MAP = fosfato monoamônico; FST = fosfato supertríplo; FOC = farinha de ossos calcinada; FOA = farinha de ossos autoclavada; FRA = fosfato de rocha de Araxá; HCl = ácido clorídrico; CNA = citrato neutro de amônia; AC = ácido cítrico

LEGISLAÇÃO APLICADA AO FÓSFORO

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO RURAL

PORTARIA Nº 20, DE 6 DE JUNHO DE 1997

O SECRETÁRIO DE DESENVOLVIMENTO RURAL, DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO, no uso da atribuição que lhe confere o disposto no art. nº 42, inciso VII, do Regimento Interno da Secretaria de Desenvolvimento Rural, aprovado pela Portaria Ministerial nº 787, de 15 de dezembro de 1993, considerando a necessidade de adequação das diretrizes estabelecidas pela Portaria GAB/SNAD Nº 33, de 22 de abril de 1991, aos avanços do conhecimento técnico-científico sobre o uso de minerais na alimentação animal e, ainda, as recomendações do Grupo de Trabalho instituído pela Portaria SDR nº 041, de 13 de novembro de 1996, resolve

Art. 1º Estabelecer limites mínimos ou máximos de macro e microelementos para formulações de misturas minerais destinadas a aves, suínos e bovinos, conforme especificações em anexo.

§ 1º - Nas formulações destinadas a bovinos estabulados ou semi-estabulados poderão ser considerados, para complemento dos níveis estabelecidos, os minerais contidos na ração, no concentrado e nos demais alimentos oferecidos aos animais.

§ 2º - Nos suplementos minerais destinados a bovinos, associados com fonte de proteína ou nitrogênio não protéico e energia (misturas múltiplas), deverão ser indicadas as estimativas de consumo diário do produto, em relação ao peso do animal.

Art. 2º Somente permitir na alimentação animal o uso de fontes de fósforo devidamente registradas no setor competente do Ministério da Agricultura e do Abastecimento. (REVOGADO PELA PORTARIA SARC 006 DE 04/02/2000, DOU DE 08/02/2000)

Art. 3º Estabelecer a obrigatoriedade das indicações da solubilidade do fósforo e do nível máximo de flúor correspondente, para todos os suplementos minerais onde o fósforo constar dos níveis de garantia, exceto quando a fonte de fósforo utilizada for a farinha de ossos calcinados. (REVOGADO PELA PORTARIA SARC 006 DE 04/02/2000, DOU DE 08/02/2000)

Parágrafo único - A solubilidade do fósforo medida em ácido cítrico a 2% (dois por cento) deverá ser de no mínimo 90% (noventa por cento). (REVOGADO PELA PORTARIA SARC 006 DE 04/02/2000, DOU DE 08/02/2000)

Art. 4º Estabelecer, para as misturas minerais que contenham cálcio e fósforo, uma relação mínima de 1 (uma) parte de cálcio para 1 (uma) de fósforo.

Art. 5º Estabelecer, para todas as misturas minerais de pronto uso na alimentação animal, o limite máximo de 2000 ppm (duas mil partes por milhão) de flúor e uma relação mínima de 60 (sessenta) partes de fósforo para 1 (uma) de flúor. (ALTERADO PELA PORTARIA SARC 006 DE 04/02/2000, DOU DE 08/02/2000)

Art. 6º Estabelecer, para os suplementos minerais que contenham nitrogênio de origem não protéica, uma relação mínima de 10 (dez) partes de nitrogênio para 1 (uma) de enxofre.

Art. 7º Estabelecer em 60% (sessenta por cento) o limite máximo de cloreto de sódio (NaCl) para as misturas minerais formuladas com macroelementos.

§ 1º Nas misturas minerais contendo cloreto de sódio (NaCl) o teor de sódio (Na) deverá constar das garantias.

§ 2º O cloreto de sódio (NaCl) não poderá ser indicado como veículo q.s.p.

Art. 8º No cadastramento, para registro das misturas minerais, deverão ser indicadas no formulário ou em folha separada, as possíveis matérias primas utilizadas como veículo qsp, as quais não são obrigadas a constar nas embalagens.

Art. 9º Estabelecer o prazo de 180 (cento e oitenta) dias para os estabelecimentos que estiverem produzindo e comercializando misturas minerais para alimentação animal se adequarem às normas estabelecidas nesta Portaria.

Parágrafo único - Decorridos os 180 (cento e oitenta) dias, após a publicação desta Portaria, serão automaticamente cancelados todos os registros das fórmulas minerais não enquadradas.

Art. 10 Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação, ficando revogada a Portaria GAB/SNAD Nº 33, de 22/04/91.

MURILO XAVIER FLORES

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO
SECRETARIA DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO

PORTARIA Nº 006, DE 04.DE FEVEREIRO DE 2000.

O SECRETÁRIO DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO - SUBSTITUTO, no uso da atribuição que lhe confere a alínea "b", inciso III, art. 12 do Decreto n 3.152, de 26 de agosto de 1999, considerando a necessidade de adequação e atualização da Portaria SDR n 20, de 6 de junho de 1997, que define procedimentos para o registro de misturas minerais destinadas a alimentação animal, a luz dos avanços técnico-científicos sobre o uso de fontes de fósforos e sua solubilidade e o que consta do Processo 21000.000408/2000-60, resolve:

Art.1º. Alterar o art.5º da Portaria SDR nº 20, de 06 de janeiro de 1997, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art.5. Estabelecer, para todas as misturas minerais de pronto uso na alimentação animal, o limite máximo de 2000ppm (duas mil parte por milhão) de flúor".

Art.2º. Revogar os artigos 2 e 3 e o seu parágrafo único, da Portaria SDR nº 20, de 6 de junho de 1997.

Art. 3º. Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

JÚLIO MARIA PORCARO PUGA

ANEXO À PORTARIA SDR Nº 20, DE 06 JUNHO DE 1997.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO
SECRETARIA DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 1, DE 02 DE MAIO DE 2000.

O SECRETÁRIO DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO, DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO, no uso da atribuição que lhe confere a alínea "b" inciso III, art.12 do Decreto nº 3.152, de 26 de agosto de 1999, e

Considerando o disposto na Lei nº 6.198, de 26 de dezembro de 1974 regulamentada pelo Decreto nº 76.986, de 6 de janeiro de 1976, bem como o disposto na Portaria SDR nº 20, de 6 de junho de 1997, e na Portaria SARC nº 6, de 4 de fevereiro de 2000;

Considerando a necessidade de estabelecer os critérios para registro de rótulos ou etiquetas de superfosfato triplo, fosfato de rocha e de produtos formulados com estas matérias-primas para utilização na alimentação animal;

Considerando a necessidade de informar aos usuários a natureza dos componentes, uso adequado, precauções e restrições de uso dos produtos mencionados;

Considerando ainda os resultados apresentados pelo Grupo de Trabalho instituído pela Portaria SARC nº 34, de 6 de abril de 2000, e o que consta do Processo nº 21000.002576/2000-90, resolve:

Art. 1º Os rótulos ou etiquetas das fontes alternativas de fósforo

abaixo especificadas conterão, além do que determina o art. 13 do Decreto nº

76.986/76, as seguintes exigências:

I - Superfosfato Triplo:

- | | | |
|-------------|----------------------|-------|
| a) umidade: | até o teor máximo de | 7,0% |
| b) cálcio: | até o teor máximo | 16,0% |
| c) fósforo: | o teor mínimo de | 20,0% |
| d) flúor: | até o teor máximo de | 0,7% |
- e) informar o nível mínimo de solubilidade do fósforo (P) em ácido cítrico a 2%.

II- Fosfato de Rocha:

- | | | |
|-------------|----------------------|-------|
| a) umidade: | até o teor máximo de | 7,0% |
| b) cálcio: | até o teor máximo | 20,0% |
| c) fósforo: | o teor mínimo de | 9,0% |
| d) flúor: | até o teor máximo de | 1,5% |
- e) informar o nível mínimo de solubilidade do fósforo (P) em ácido cítrico a 2%.

Art. 2º No rótulo ou etiqueta do fosfato de rocha deve conter, em local visível e em destaque, os seguintes dizeres:

I - "Este produto não é recomendado como fonte inorgânica exclusiva de fósforo para alimentação animal";

II - "Este produto não é recomendado como fonte inorgânica de fósforo para aves, suínos, bovinos de leite, e para formulações de suplementos proteinados";

III - "Este produto não pode exceder o limite máximo de 30% (trinta por cento) do fósforo inorgânico das misturas minerais para bovinos";

IV - "Observar o limite máximo de 40 ppm (quarenta partes por milhão) de flúor na matéria seca da dieta dos bovinos em geral".

Art. 3º Tratando-se de formulações de suplementos proteinados para bovinos com adição de fósforo de origem inorgânica deve ser indicada a estimativa de consumo do produto e observados os seguintes critérios:

I - Limite máximo de 2000 mg de flúor por kg do produto;

II - Limite máximo de 40 mg de flúor por kg de matéria seca da dieta diária para bovinos.

Art. 4º No rótulo ou etiqueta dos produtos formulados com fontes de fósforo inorgânico e destinados à alimentação animal, deverá ser indicada a porcentagem destas matérias-primas, independentemente de seus valores.

Art. 5º Esta Instrução Normativa entra em vigor na data de sua publicação.

MANOEL ANTONIO RODRIGUES

PALMA

CONCLUSÃO

Evolução dos processos de extração do fósforo com o desenvolvimento do processo de flotação aumentou a eficiência da exploração do fósforo a partir da flúorapatita e como consequência prolongou a vida útil das reservas mundiais. Apesar de possuir reserva relativamente confortável (40 bilhões de toneladas), o Brasil importa uma boa parte do ácido fosfórico utilizado na fabricação de fosfato bicálcico. Com uma produção anual de 850 mil toneladas de fosfato bicálcico, temos somente duas plantas completas para fosfato bicalcico, em Catalão e em Cajati SP. Outras quatro empresas importam o ácido desfluorizado e realizam a neutralização com carbonato de cálcio ou cal virgem. Verifica-se um grande cuidado por parte destas empresas com a qualidade do produto e possíveis contaminantes, muitas vezes maiores que o exigido pelas leis brasileiras.

Não há diferença significativa de qualidade nos fosfatos bicálcicos comercializados no Brasil nem com relação à fonte de cálcio (Calcário ou cal) adotada no processo de neutralização do ácido fosfórico.

Os estudos sobre o potencial de utilização de fontes alternativas de fósforo (fosfato de rocha e supertriplo=STP) avaliaram os aspectos biológicos e econômicos em bovinos de corte, suínos e aves. Os principais Departamentos de Zootecnia das universidades brasileiras desenvolveram projetos isolados e concluíram sobre a impossibilidade do uso do fosfato de rocha e STP na alimentação animal. Experimentos, conduzidos em exploração extensiva do Centro-Oeste, com animais de baixo potencial genético, já demonstravam restrições ao uso das fontes alternativas. Os projetos desenvolvidos pela pesquisa oficial não avaliaram efeitos a longo prazo, efeitos sobre a eficiência reprodutiva, impacto nas futuras gerações e sobre situações de produção mais intensivas. Modestos resultados de pesquisas no Cerrado, avaliando ganho de peso de animais com o uso do STP, serviram de sustentação para a modificação da legislação vigente. Todos esses trabalhos não testaram qualquer resposta sobre o gado leiteiro e no desempenho reprodutivo do gado de corte. Portanto, para essas respostas a comunidade científica brasileira, sustentada nos trabalhos de centros internacionais, não recomenda sob hipótese

alguma a utilização dessas fontes. Esses resultados são atribuídos a baixa disponibilidade do fósforo, a elevação significativa nos níveis de flúor nos ossos, sinais de fluorose dentária e a baixa palatabilidade, afetando o consumo da mistura mineral. Disfunções testiculares foram identificadas em touros recebendo suplementos minerais com fosfato de rocha bruta por períodos relativamente curtos. O fosfato bicálcico é sem dúvida a fonte de fósforo mais adequada a todas as espécies de interesse zootécnico proporcionando alta biodisponibilidade e biosegurança.

O fosfato bicálcico é a melhor, mais segura e mais econômica fonte de fósforo para alimentação animal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. vol.55 no.1 Belo Horizonte Fev. 2003 **Comparação de métodos "in vitro" para determinação da biodisponibilidade de fósforo** H.C. Duarte^I; D.S. Graça^{II}; F.M.O. Borges^{III}; O.J. Di Paula^I
- Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. vol.51 no.5 Belo Horizonte Oct. 1999. **Avaliação nutricional do fósforo disponível de quatro fontes de fósforo para suínos em fase de terminação.** J.A.F. Veloso, S.L.S. Medeiros
- Embrapa. Parecer técnico científico: **Esclarecimentos sobre o uso de fontes alternativas de fósforo para bovinos.** Campo Grande, MS, set. 2000 n^o 37 ISSN 1516-5558
- Embrapa. CNPGC Gado de Corte: **Fósforo suplementar para bovinos de corte.** Campo Grande, MS, nov. 1999 COT n^o 57 9p.
- Embrapa. Presidência (Brasília, DF). Parecer técnico científico: **uso de fontes alternativas de fósforo na nutrição de bovinos** – resultados, conclusões e recomendações. Anexo ao OF. PR. Embrapa N. 257/94. Brasília, 26 abr. 1994. 17 p.
- EV/UFGM. **DEFICIÊNCIAS MINERAIS DE BOVINOS EM PASTAGENS TROPICAIS, DIAGNÓSTICO E SUPLEMENTAÇÃO** Fabiano Alvim Barbosa, Décio Souza Graça, Francisco Veriano da Silva Júnior. 32p.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. **INSTRUÇÃO NORMATIVA N^o 16, DE 19 DE MAIO DE 2005.** www.agricultura.gov.br
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO SECRETARIA DE APOIO RURAL E COOPERATIVISMO. **PORTARIA N^o 006, DE 04 DE FEVEREIRO DE 2000.** www.agricultura.gov.br
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO RURAL. **PORTARIA N^o 20, DE 6 DE JUNHO DE 1997** www.agricultura.gov.br
- Pesq. Vet. Bras. vol.17 n.3-4 Rio de Janeiro July/Sept. 1997 **ESTUDOS HISTOLÓGICO-MORFOMÉTRICOS E MICRORRADIOGRÁFICOS DE COSTELAS DE BOVINOS SUPLEMENTADOS COM FOSFATO DE ROCHA** Célsio Pilati, Ivan V. Rosa, Milton S. Dayrell, Jürgen Döbereiner e Klaus Dämmrich
- Serrana Nutrição Animal. **A Granulometria do Fosfato Bicálcico e Seus Efeitos Sobre a Produção De Aves.** Janeiro de 2001 . Otto Mack Junqueira . FCAVJ/UNESP Campus de Jaboticabal – SP Consultor Técnico
- Serrana Nutrição Animal. **Fontes de Fósforo Para Suínos** Agosto de 2004 Alexandre de Oliveira Teixeira Zootecnista, M. Sc., D.sc. Prof. Do Depto. De Zootecnia Universidade Estadual de Londrina