



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE SAÚDE E TECNOLOGIA RURAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ZOOTECINIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSAMENTO DE
ZINCO ORGÂNICO PARA SUPLEMENTAÇÃO NA DIETA DE
CAPRINOS**

SILVIO ALVES MOREIRA

**PATOS / PB
AGOSTO DE 2008**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE SAÚDE E TECNOLOGIA RURAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ZOOTECINIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSAMENTO DE
ZINCO ORGÂNICO PARA SUPLEMENTAÇÃO NA DIETA DE
CAPRINOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Zootecnia, área de concentração Sistemas Agrosilvipastoris no Semi-Árido, para obtenção do título de Mestre.

SILVIO ALVES MOREIRA

Orientador: Prof. Dr. Aderbal Marcos de Azevedo Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Juarez Benigno Paes

PATOS / PB

UFCG/BIBLIOTECA/BC

FICHA CATALOGADA NA BIBLIOTECA SETORIAL DO
CSTR / UFCG - CAMPUS DE PATOS – PB de acordo com a AACR2
Biblioteca Setorial - CSTR/UFCG – Campus de Patos - PB

M838d
2008

Moreira, Silvio Alves

Desenvolvimento de um processamento de zinco orgânico para
suplementação na dieta de caprinos. / Silvio Alves Moreira – Patos – PB:
UFCG/PPGZ, 2008.

37 f.: il. Color.

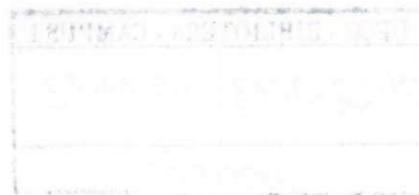
Inclui Bibliografia.

Orientador: Aderbal Marcos de Azevêdo Silva

Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Centro de Saúde e Tecnologia Rural,
Universidade Federal de Campina Grande.

1 - Nutrição Animal - Dissertação 2 - Biodisponibilidade. 3 - Ruminantes. 4 -
Caprinos. 5 - Quelação. I – Título.

CDU: 636.085:636.3 (043)





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE SAÚDE E TECNOLOGIA RURAL
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ZOOTECNIA**

PROVA DE DEFESA DO TRABALHO DE DISSERTAÇÃO

**TÍTULO: “DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSAMENTO DE ZINCO
ORGÂNICO PARA SUPLEMENTAÇÃO NA DIETA DE CAPRINOS”.**

AUTOR: Sílvio Alves Moreira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Aderbal Marcos de Azevêdo Silva

JULGAMENTO

CONCEITO: APROVADO

Prof. Aderbal Marcos de Azevêdo Silva
Presidente

Prof. Gilmar Trindade de Araújo
1º Examinador

Profa. Claudete Regina Alcalde
2º Examinadora

Patos - PB, 06 de agosto de 2008

Prof. Diércules Rodrigues dos Santos
Vice-Coordenador

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos concedidas e por seus ensinamentos que muito colaboraram para minha formação humana.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) Centro de Saúde e Tecnologia Rural (CSTR), em especial ao Programa de Pós-graduação em Zootecnia, pela oportunidade concedida.

Aos meus pais e irmão, pelo apoio e estímulo para esta vitória.

À minha esposa Ana e filhos Antônio Lucas e Lívia Maria.

Ao professor Dr. Aderbal Marcos de Azevedo Silva, pela orientação, apoio, idealização e incentivo na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Dr. Juarez Benigno Juarez Benigno Paes, pela co-orientação com incentivo na elaboração desta dissertação.

Aos demais professores da Pós-graduação, por suas importantes contribuições para o aperfeiçoamento dos conhecimentos.

À minha turma do mestrado 2006, Flamário Araújo, Giovanna Nóbrega, Wladimir e Edivânia Nicolau, Séfora Gil, Aloísio Monteiro, Denise, José Carlos Jr., Guilherme Sobral e Adailton. Nobre pelos momentos compartilhados de estudos, de dificuldades e de alegrias.

À equipe do curso de Medicina Veterinária, Azevedo, Paulo, Aldenir, Vitor e Bênio. Pelo apoio técnico esforços físicos.

À equipe do Laboratório de Alimentos e Nutrição Animal, Otávio, Alexandre e Maria. Equipe do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal da Paraíba, Campus II, Areia, PB, pelos seus apoios técnicos.

À Clodoaldo Andrade de Amorim e à Edileudo Lucena de Medeiros, pelo apoio e compreensão pela minha ausência nos horários de trabalho.

E à todos os seres que colaboraram para execução desta dissertação.

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSAMENTO DE ZINCO ORGÂNICO PARA SUPLEMENTAÇÃO NA DIETA DE CAPRINOS

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver produtos que permitissem maior biodisponibilidade de minerais orgânicos para ruminantes foram propostos dois sistemas de nanopartículas, de modo a garantir tamanhos suficientes para que fossem absorvidos. Composto de: água, mel de abelhas, polietilenoglicol 6000, talco e óleo de soja e na quelação, espirulina e óxido de zinco sendo que em um dos sistemas a suspensão foi preparada sem uso de tampão e a outra foi proposto uma redução dos íons H^+ por meio de uma solução tampão. Para isto foi necessário o desenvolvimento de um secador por pulverização para secar as formulações propostas. A quantidade de zinco quelado foi determinada por volumetria de complexação. Após este teste foi determinado os níveis de garantia do zinco inorgânico e do zinco orgânico. O produto formulado sem tampão apresentou uma quelação de 89% sendo obtido um produto lábil, já o zinco orgânico processado com tampão apresentou 46% de zinco quelado estável. Pode-se concluir que houve uma relação da quelação de metal:proteína de 1:3. Na avaliação da biodisponibilidade do zinco orgânico e inorgânico, 24 caprinos $\frac{1}{2}$ saanem e $\frac{1}{2}$ boer sendo, 12 machos e 12 fêmeas, pós-desmamados, com peso corporal médio de $14 \pm 3,5$ kg, distribuídos em um delineamento inteiramente ao acaso com quatro tratamentos e seis repetições. Os tratamentos consistiram em: T1 ESP suplementado com 20mg de espirulina e T2 ZnO suplementado com 8 mg de zinco na forma inorgânica, T3 ZnE e T4 ZnE10 suplementado com 8 mg de Zn na forma orgânica onde foram sintetizados em pH9 e pH10, respectivamente. No ensaio biológico, observou-se que a suplementação de zinco na forma orgânica (quelado) em pH = 10 contribuiu para um aumento de 778% em relação ao zinco sérico referente a forma inorgânica. Para as variáveis de desempenho não houve diferenças significativas. Os quelatos aumentaram os níveis séricos de zinco, e pode contribuir para redução no teor de zinco dietético e, conseqüentemente, do impacto ecológico provocado pela excreção dos animais.

Palavras-Chave: biodisponibilidade, nanopartículas, quelação, ruminantes, zinco.

SUPPLEMENTATION OF ORGANIC ZINC IN THE DIET OF GOATS IN MAINTENANCE

Abstract

The objective of this study was to develop products to allow larger bioavailability of organic minerals for ruminant, like this, two nanoparticles systems were proposed, in way to guarantee enough sizes so that they were absorbed. The components were: water, honey of bees, polyethylene glycol 6000, talc and soy oil and in the chelation, bacterial protein and zinc oxide. The suspension was prepared without use of buffer in one of systems and in the another it was made a reduction of H^+ ion through a buffer solution. It was necessary to develop a dryer by pulverization to dry the proposed formulations. The amount of chelate zinc was determined by chelatometry in agreement. Afterwards of this test, it was determined the availability level of inorganic zinc and of organic zinc. The product formulated without buffer presented 89% of chelation, being obtained a unstable product; already the organic zinc processed with buffer presented 46% of chelate zinc stable. It can be that there was a ratio of chelation mineral: protein of 1:3. To evaluation of the bioavailability of organic and inorganic zinc, twenty-four crossbreeds goats ($\frac{1}{2}$ saanen and $\frac{1}{2}$ Boer), twelve males and twelve females, powder-weaned, with medium body weight of 14 ± 3.5 kg, were randomly assigned according to a completely random design with four treatments and six replications. The treatments consisted in: T1 PBA supplemented with 20mg of protein source and T2 ZnO supplemented with 8mg of inorganic zinc, T3 ZnPBA9 and T4 ZnTBA10 supplemented with 8mg of organic Zn where they were synthesized in pH9 and pH10, respectively. In the biological rehearsal, it was observed that the supplementation of zinc in organic form (chelate) in pH = 10 contributed to an increase of 778% in relation to blood zinc in inorganic form. For the performance variables there weren't significant differences. The chelate increased the blood levels of zinc, and it can contribute to reduction in the tenor of dietary zinc and, consequently, of ecological impact provoked by the excretion of the animals.

Keywords: bioavailability, chelation, nanoparticles, ruminants, zinc.

SUMÁRIO		Página
	RESUMO	v
	ABSTRACT	vi
	LISTA DE TABELAS E FIGURAS	viii
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1.	Produtos minerais orgânicos	4
2.2.	Elemento mineral orgânico	4
2.2.1.	Funções do elemento zinco	5
2.2.2.	Interações do zinco com outros elementos	5
2.2.3.	Sinais de deficiência do zinco	6
2.3.	Funções das proteínas e dos aminoácidos	6
2.4.	Cinética do processo complexante de minerais	7
2.4.1.	Constante de estabilidade dos complexos	8
2.4.2.	Efeito do pH no equilíbrio metal-complexo	9
2.5.	Aspectos da nanotecnobiologia	9
2.6.	Processos de desidratação de alimentos	10
3.	MATERIAL E MÉTODOS	11
3.1.	Localização do experimento e da obtenção da espirulina	11
3.2.	Obtenção dos complexos de zinco	11
3.3.	Secagem das suspensões	12
3.4.	Avaliação do teor de zinco complexado nas amostras	12
3.5.	Seleção dos animais e preparação das rações	13
3.6.	Coleta de sangue e análise de zinco	14
3.7.	Avaliação dos resultados	14
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1.	Secagem das suspensões	15
4.2.	Desenvolvimento da unidade experimental de secagem	15
4.3.	Avaliação do teor de zinco complexado nas amostras	17
4.4.	Avaliação de biodisponibilidade de zinco em caprinos	19
5.	Conclusões	25
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

LISTA DE TABELAS E FIGURAS		Página
Tabela 1.	Composição das suspensões para obtenção de espirulina quelada com zinco	10
Tabela 2.	Composição da mistura mineral	12
Tabela 3.	Ingredientes e composição química da dieta	13
Tabela 4.	Composição aproximada dos ingredientes nas formulações após secagem	16
Tabela 5.	Teor de zinco complexado nas formulações propostas.	16
Tabela 6.	Composição empírica dos complexos de zinco:espirulina	17
Tabela 7.	Níveis de garantia para as fontes de zinco	18
Tabela 8.	Ingredientes e composição química dos suplementos.	18
Tabela 9.	Desempenho produtivo de caprinos ($14 \pm 3,5$ kg de PV) submetidos a dietas contendo fontes de zinco orgânico e inorgânico.	19
Tabela 10.	Teores de zinco sérico para dieta sem suplementação de Zn e contribuição da suplementação para aumento dos teores séricos de Zn.	22
Tabela 11.	Consumos médios diários e teores séricos de Zn para suplementações com Zinco inorgânico e orgânico.	24
Figura 1.	Esquema do aparato experimental para secagem das suspensões.	15
Figura 2.	Proposta para estequiometria da reação para formação do ZnPBA10.	18
Figura 3.	Concentração do Zn sérico em caprinos $\frac{1}{2}$ Saanen e $\frac{1}{2}$ Boer, em manutenção submetidos a dieta contendo zinco orgânico e zinco inorgânico	21
Figura 4.	Consumo médio diário de zinco e seus respectivos teores séricos de zinco	23
Figura 5.	Influência das suplementações com zinco orgânico e zinco inorgânico	24

1. INTRODUÇÃO

Os ruminantes criados em pastos estão sujeitos a deficiências minerais. Para corrigir ou amenizar tais deficiências, a prática adotada é a suplementação mineral, para atender às exigências dos animais, garantindo-lhes um suprimento adequado e desenvolvimento saudável. Na avaliação dos alimentos e suplementos nutritivos devem-se considerar a concentração e a disponibilidade do elemento. A disponibilidade está relacionada à fração dos minerais que são absorvidos pelo trato digestório e usados para a melhoria da produtividade de pequenos ruminantes é exigida, cada vez mais, a participação de aditivos e/ou, de suplementos vitamínicos, minerais e protéicos na ração, tanto na forma de quelatos como de proteínas protegidas da degradação ruminal, aumentando, assim, a eficiência alimentar dos animais.

A presença do mineral, seja na forma inorgânica (mistura de minerais) ou dos encontrados nos alimentos, não garantem a absorção, pelo organismo animal. Estudos com minerais orgânicos ou quelatos têm sido desenvolvidos com a finalidade de garantir maior absorção do mineral no trato intestinal.

Os quelatos são compostos formados por íons metálicos seqüestrados por aminoácidos, peptídeos ou complexos polissacarídeos que proporcionam a esses íons alta disponibilidade biológica, estabilidade e solubilidade. A palavra "quelatos" vem do grego "*chele*" que significa "garra", um termo adequado para descrever a maneira na qual, íons metálicos polivalentes são ligados a compostos orgânicos ou sintéticos (MELLOR, 1964).

Para a formação dos quelatos podem se utilizar numerosas moléculas como ligantes que têm funções específicas no metabolismo. Elas são de baixo peso molecular e a capacidade oxidativa ou "ligante" depende do tamanho da molécula e da presença de radicais carboxílicos. As principais são os aminoácidos, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido glucônico e etilenodiaminotetracético (EDTA). Normalmente, um cátion polivalente (mineral) pode fazer a ligação com uma, duas ou várias dessas moléculas, para formar um "composto mineral organicamente ligado" ou quelato. Em geral, elementos minerais quelados mostraram biodisponibilidade maior ou igual àqueles na forma de sulfato ou óxido (AMMERMAN e HENRY, 1994). Para a utilização mais efetiva desses produtos, são necessárias mais informações a respeito de sua composição, absorção e metabolismo no tecido que define sua disponibilidade biológica.

A espirulina (*Arthorospira platensis*) rica em proteínas, é uma cianobactéria que se apresenta em forma de espiral de comprimento menor que 0,3 mm, possui coloração predominante verde devido apresentar clorofila, carotenóides e ficocianina e utiliza grande parte do espectro solar para realização de fotossíntese. Sua reprodução é assexuada ocorrendo por divisão de filamentos. É importante para a alimentação humana e animal, pois ela contém grandes quantidades de ferro, de vitaminas, sobretudo provitamina A e vitaminas do grupo B, de minerais e proteínas, estas podendo chegar a 70%. Além disso, por não possuírem parede celular, todos os seus elementos são completamente biodisponíveis para o organismo dos não-ruminantes. Entretanto, ao atingir o rúmen, a proteína de alto valor biológico existente na espirulina é reduzida a nitrogênio amoniacal e suas vitaminas e minerais são potencialmente utilizadas pelos microorganismos do rúmen, não sendo disponibilizada para o animal (JORNAL TAMANDUÁ, 2005).

Algumas práticas da Engenharia Química têm sido utilizadas no intuito de maximizar a eficiência de utilização, ou seja, de absorção de nutrientes pelos seres vivos. Dentre estas se destaca o uso de minerais na forma orgânica e incorporação de substâncias para facilitar a disponibilidade de nutrientes, por meio da utilização de gomas, taninos e polietilenoglicol.

O zinco, mineral quelado, é um dos minerais essenciais na nutrição de animais e constitui um importante micro-elemento, tanto para melhorar a capacidade produtiva, como também para a elevação do desempenho reprodutivo dos rebanhos aumentando a fertilidade e reduzindo os intervalos entre os partos.

A pesquisa envolveu o campo da nanotecnologia, denominado nanobiotecnologia, pois com a complexação do zinco com a espirulina e técnicas para facilitar a disponibilidade, obtendo zinco orgânico e proporcionando maior absorção de nutrientes.

Nesta pesquisa foram apresentadas duas propostas de quelação (ZnE9 e ZnE10) zinco:espirulina em pH9 e zinco:espirulina em pH10 tamponado em pH10, e de melhoria da disponibilidade de nutrientes, por meio de um sistema de liberação controlada formado por polietilenoglicol, talco, óleo de soja e água, que foi submetida a secagem por meio de pulverização. Em função dessas propostas, esta pesquisa teve como objetivos:

- Obter quelatos de zinco com espirulina;
- Avaliar qualitativamente e quantitativamente a formação de quelatos a partir de zinco e espirulina;
- Avaliar a disponibilidade dos quelatos zinco:espirulina e zinco:espirulina (pH 10) em ruminantes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Produtos minerais orgânicos

Association of American Feed Control Officials (AAFCO) (1997) define os produtos minerais orgânicos como quelato metal-aminoácido; complexo aminoácido-metal; metal proteinado; e complexo metal-polissacarídeo. O quelato metal-aminoácido é um produto resultante da reação de um sal metálico solúvel com aminoácidos na proporção molar de um mol do metal para um a três moles (preferencialmente dois) de aminoácidos na forma de ligação covalente coordenada. O peso molecular médio dos aminoácidos hidrolisados pode ser de, aproximadamente, 150 g/mol e o peso molecular resultante do quelato não deve exceder a 800 g/mol. O complexo aminoácido-metal é um produto resultante da complexação de um sal metálico solúvel com aminoácido(s). Já o metal proteinado é o produto resultante da quelação de um sal solúvel com uma proteína parcialmente hidrolisada. Finalmente, o complexo metal-polissacarídeo é o produto resultante da complexação de um sal solúvel com polissacarídeo.

Segundo Ashmead (1993), os aminoácidos quelados apresentam o elemento mineral na molécula quimicamente inerte, pela forma de ligação covalente, e não é afetado pelos diferentes anions e cátions livres. Os minerais quelados são absorvidos no jejuno, atravessam as células da mucosa e passam diretamente para o plasma. A separação do aminoácido quelante ocorre no local onde o elemento mineral metálico é utilizado.

2.2. Elemento mineral zinco

O zinco é componente de algumas metaloenzimas tais como; superóxido-dismutase, anidrase carbônica, álcool-desidrogenase, carboxipeptidase, fosfatase alcalina, DNA e RNA polimerases, com efeitos nos metabolismos dos carboidratos, lipídios, proteínas e ácidos nucleicos (NRC, 2001). De acordo com McDonald et al. (2002), o elemento está presente em mais de setenta enzimas. O local de absorção de zinco ocorre principalmente no intestino delgado (NRC, 2001). A principal via de excreção é pelo fígado via bile através das fezes, com pequenas quantidades eliminadas pela urina, onde a quantidade de zinco endógeno excretado pelas fezes é influenciada pelas necessidades do animal (McDowell, 1992). A principal forma de armazenamento

do zinco é como metalotioneína no fígado. Sua síntese é induzida pela presença do elemento no fígado (McDowell, 1992).

Para se verificar a deficiência desse mineral pode ser usada a determinação de sua concentração no plasma sanguíneo, ou pelo indicador alternativo, nesse caso a metalotioneína, proteína sintetizada pelo fígado que se une ao zinco (González e Silva, 2003).

2.2.1. Funções do elemento zinco

O zinco tem função relacionada em sistemas enzimáticos envolvidos com o metabolismo dos ácidos nucléicos, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos. Em tecidos com rápido crescimento, a deficiência de zinco reduz a síntese de DNA e RNA impedindo a divisão e o crescimento celular. As proteínas contendo zinco estão envolvidas na transcrição e translação do material genético (McDowell, 1992). Underwood e Suttle (1999) citam a função do zinco na constituição da carboxipeptidase, que é responsável pela hidrólise de aminoácidos C-terminal de peptídeos. O zinco é componente da timosina, hormônio produzido pelas células do timo que regula as células imunomediadas (NRC, 2001). O zinco participa na produção, armazenagem e secreção de hormônios, bem como ativador de receptores e resposta de órgãos. Entre os principais efeitos do zinco na produção e secreção de hormônios estão relacionados com a testosterona, insulina e corticóides da adrenal (McDowell, 1992). É constituinte da anidrase carbônica, atuando no equilíbrio ácido-base.

2.2.2. Interações do zinco com outros elementos

A absorção do zinco pode ser afetada pela interação exercida por outros elementos como cálcio, cobre e ferro. Porém, a sua absorção pode ser favorecida pelo magnésio, fosfatos e vitamina D (McDowell, 1992). Van Soest (1994) relata do possível aumento da indisponibilidade do zinco por altas quantidades de fitato no alimento. O autor cita que tal fato pode ser a causa da deficiência em não-ruminantes, pois o fitato se liga ao mineral tornando-o indisponível. O que provavelmente não ocorreria em ruminantes e outros animais com fermentação pré-gástrica, em que ocorreria decomposição desse complexo, liberando o zinco para absorção. Porém, González e

Silva (2003) considera que a deficiência por complexação com fitatos, possa ocorrer em ambos.

2.2.3. Sinais de deficiência de zinco

Um dos primeiros sinais de deficiência de Zn é a aparência desidratada dos animais, com hematócrito elevado e diarreia. Não foi observada em aves uma alteração da água corporal total, mas uma troca de água do compartimento extracelular (29,4% para 19,6% do peso corporal) para o intracelular. O volume plasmático passa de 6,0% para 3,4% do peso. Ocorre uma troca de sódio (Na) nos tecidos, explicado por alterações na permeabilidade das membranas ou defeito na bomba de Na (McDowell, 1992).

A deficiência de zinco tem sido associada à pododermatite em bovinos. Suplementos terapêuticos com zinco têm sido usados no controle da necrobacilose interdigital e de doenças interdigitais em bovinos. O zinco favorece a integridade dos cascos, por acelerar a cicatrização das feridas, aumentar a velocidade de reparação do tecido epitelial e manter a integridade celular (Pardo et al., 2004).

A maioria dos sinais clínicos, apresentados pelos animais com deficiência de zinco estão intimamente relacionadas com a função deste elemento nas DNA e RNA polimerases e seu papel na replicação e diferenciação celular. McDonald et al. (2002) cita que os principais sinais em suínos, caracterizam por crescimento retardado, diminuição do apetite, baixa conversão alimentar e paraqueratose. Em aves, verificam-se problemas de crescimento, anormalidades nas pernas conhecidas por síndrome do arrete inchado. Em bovinos o comentário sobre redução na ingestão de matéria seca e na taxa de crescimento, além de problemas de paraqueratose e pêlos quebradiços. Hidiroglou (1980) relata sobre a pododermatite por deficiência de zinco em bovinos leiteiros.

2.3. Funções das proteínas e dos aminoácidos

As proteínas são compostos orgânicos de alto peso molecular, formadas pelo encadeamento de aminoácidos. Representam cerca dos 50 a 80% do peso seco da célula sendo, portanto, o composto orgânico mais abundante de matéria viva. São encontradas em todas as partes de todas as células, uma vez que são fundamentais sob todos os

aspectos da estrutura e função celulares. São os constituintes básicos da vida, sendo seu nome derivado da palavra grega "proteios", que significa "em primeiro lugar".

Nos animais, as proteínas correspondem à cerca de 80% do peso dos músculos desidratados, cerca de 70% da pele e 90% do sangue seco. Mesmo nos vegetais as proteínas estão presentes. Existem muitas espécies diferentes de proteínas, cada uma especializada para uma dada função biológica. Além disso, a maior parte da informação genética é expressa pelas proteínas.

As proteínas são formadas por carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, e quase todas contêm enxofre. Algumas proteínas contêm elementos adicionais, particularmente fósforo, ferro, zinco e cobre. Independentemente de sua função ou espécie de origem, são construídas a partir de um conjunto básico de vinte aminoácidos, arranjados em várias seqüências específicas, que se repetem, em média, cerca de 100 vezes.

Assim, as proteínas têm como base de sua estrutura os polipeptídios formados de ligações peptídicas entre os grupos amino (-NH₂) de um aminoácido e carboxílico (-COOH) de outro, ambos ligados ao carbono alfa de cada um dos aminoácidos.

Os aminoácidos são as unidades fundamentais das proteínas. Todas as proteínas são formadas a partir da ligação em seqüência de apenas 20 aminoácidos. Existem, além destes 20 aminoácidos principais, alguns aminoácidos especiais, que só aparecem em alguns tipos de proteínas. Possuem características estruturais em comum, tais como: a presença de um carbono central, quase sempre assimétrico. Ligados a este carbono central, um grupamento carboxila, um grupamento amina e um átomo de hidrogênio. Os aminoácidos possuem pelo menos dois grupos ionizáveis: um grupo carboxílico (-) e um grupo amínico (+). Desse comportamento deriva-se o conceito de ponto isoelétrico, que é o valor de pH em que as cargas positivas e negativas são iguais.

A solubilidade dos aminoácidos em água é relativamente elevada e reduzida em solventes orgânicos.

2.4. Cinética do processo complexante de minerais

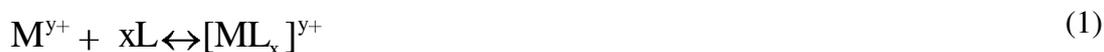
As moléculas de água possuem propriedades ligantes, por apresentarem pares de elétrons não-compartilhados. Desta forma, quando cátions metálicos, que possuem habilidade de formarem complexos, estão em presença de água, não ficam na forma de íons simples, mas formam íons complexos aquosos (LAVORENTI, 2002).

A formação de um novo complexo, quando outros ligantes são introduzidos, não deve ser considerada como um processo direto de ligação entre o cátion metálico e os ligantes, que estão presentes, mas como um processo de substituição das moléculas de água do complexo aquoso por ligantes mais estáveis. Assim, quando Cu^{2+} é adicionado em água fica na forma de um complexo aquoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, quando amônia (NH_3) é gradualmente adicionada nesta solução, as moléculas de água do complexo aquoso são substituídas pelas moléculas de amônia, com a formação, primeiro de um complexo de aqua-amônia e, depois por um complexo de amônia $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Desta forma, qualquer complexo transforma-se gradualmente em outro mais estável (LAVORENTI, 2002).

A substituição de um ligante por outro, junto ao átomo metálico central, pode ocorrer em diferentes velocidades, o que permite classificar os complexos em lábeis, quando a substituição de ligantes ocorre rapidamente, ou inertes, quando é lenta. Para ser considerado lábil, a troca de ligantes em um complexo tem que ocorrer em um tempo inferior a 1 minuto, a 25°C e em uma solução 0,1M. A maioria dos complexos, incluindo os aquosos é lábil (LAVORENTI, 2002).

2.4.1. Constante de estabilidade dos complexos

O estudo quantitativo da estabilidade dos complexos ou quelatos pode ser feito pelo do uso da constante de estabilidade ou da constante de formação desses compostos. A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos, pela aplicação da lei da ação das massas (LAVORENTI, 2002), conforme Equações 1 e 2.



$$K = \frac{[\text{ML}_x]^{y+}}{[\text{M}^{y+}][\text{L}]^x} \quad (2)$$

em que: M^{y+} representa o cátion metálico; L o grupamento neutro doador; $[\text{ML}_x]^{y+}$ é o íon complexo formado; e K é a constante de estabilidade ou constante de formação do complexo.

A constante de estabilidade define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal (LAVORENTI, 2002).

2.4.2. Efeito do pH no equilíbrio metal-complexo

Muitos agentes complexantes e quelantes são bases de Lewis (capazes de doar par de elétrons) e também bases de Brønsted (capazes de receber prótons) e, conseqüentemente, serão afetados pelas mudanças no pH, pois o agente quelante não se apresenta totalmente na forma do íon quelante livre, pois os íons hidrogênio competem com o íon metálico na quelação e quando há um incremento no pH, a concentração de íons hidrogênio diminui, disponibilizando os íons metálicos (LAVORENTI, 2002).

2.5. Aspectos da nanotecnobiologia

Compreende-se por nanotecnobiologia a combinação de pesquisas nas áreas de nanotecnologia e biotecnologia envolvendo áreas como genômica, robótica, descoberta de novas drogas e processos químicos.

O termo nanopartícula, aplicado à liberação controlada de fármacos, é amplo e refere-se a dois tipos de estruturas, nanoesferas e nanocápsulas. Denominam-se nanoesferas os sistemas em que o fármaco se encontra homogeneamente disperso ou solubilizado no interior da matriz polimérica ou cerosa. Desta forma, obtém-se um sistema monolítico, em que não é possível se identificar um núcleo diferenciado. As nanocápsulas são sistemas reservatórios, em que é possível se identificar um núcleo diferenciado, que pode ser sólido ou líquido. Nesse caso a substância se encontra envolvida por uma membrana, geralmente polimérica, isolando o núcleo do meio externo (DE AZEVEDO, 2003).

O desenvolvimento de formulações que permitam a liberação controlada de fármacos em sítios específicos, visando a diminuição de efeitos tóxicos e, ou, o aumento do índice terapêutico tem recebido grande atenção nos últimos anos. A finalidade dos sistemas de liberação controlada de fármacos é o controle de concentração terapêutica em um determinado órgão ou tecido (KAWASHIMA, 2001; FARREL e REAKETH, 2003).

Assim, sistemas nanoparticulados são muito úteis na manutenção da dose terapêutica em níveis seguros, na diminuição dos picos e valores plasmáticos, além de conferir proteção e economia de fármacos (LIMA e RODRIGUEZ-JUNIOR, 1999; KREUTER, 2001; LOCKMAN et al., 2002), o mesmo ocorrendo com a liberação de minerais para a suplementação alimentar.

2.6. Processo de secagem por atomização

A desidratação ou secagem de um alimento (sólido ou líquido) é a operação de remoção de água, ou de qualquer outro líquido na forma de vapor, para uma fase gasosa não saturada por meio de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição.

A secagem por atomização de alimentos ricos em açúcares tais como: sucos, polpas de frutas, mel e derivados de amido hidrolisado, têm um excelente potencial econômico. A transformação desses produtos em pequenas partículas secas resulta em redução de volume e, geralmente, em aumento da vida de prateleira do produto (CANO-CHAUCA *et al.*, 2005).

O produto resultante da técnica de secagem pode ser apresentado de várias formas, tais como pós, grânulos ou aglomerados, dependendo das propriedades físicas e químicas do material inicial, do projeto do secador e da operação em si (ANDRADE e FLORES, 2004).

O ar utilizado para a atomização de alimentos encontra-se sob temperaturas que variam de 120° a 180°C, porém a construção da câmara de secagem e as condições de trabalho são projetadas de forma a atender condições de tempo de permanência mínimo do material no secador, evitando assim que o produto sofra a influência de altas temperaturas. A temperatura de saída do material seco encontra-se, geralmente, entre 60° e 80°C (SILVA, 2000). Em contato com o ar aquecido, a alta relação área de superfície/volume das gotículas promove rápida evaporação da água, e as gotículas transformam-se em partículas (pó). Com isso, o tempo de exposição do material ao calor é curto (geralmente 1-2 s), e a temperatura do núcleo geralmente não ultrapassa 100°C, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termosensíveis (SANTOS *et al.*, 2000).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Localização do experimento e obtenção da espirulina

O experimento foi realizado no Laboratório de Nutrição Animal (LANA) e na Caprinocultura Experimental do Centro de Saúde e Tecnologia Rural (CSTR), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus de Patos, PB. E a espirulina será adquirida na Fazenda Tamanduá, município de Santa Terezinha, Paraíba.

3.2. Obtenção dos complexos de zinco

Para a formação dos complexos zinco:espirulina foram preparadas duas suspensões, uma sem incremento de solução tampão e outra em meio tampão de pH 10, à base de hidróxido de amônia e cloreto de amônia. Onde foram dissolvidos a espirulina e óxido de zinco em água 50 a 60 °C, que recirculou em um moinho coloidal marca Fabre de 750W de potência e 3500 RPM, após 10 minutos, foram acrescentados o polietilenoglicol 6.000, o mel de abelhas, o óleo de soja e o talco como coadjuvantes de processo. As formulações das suspensões constam na Tabela 1. Após a dissolução, a suspensão recirculou por 10 minutos e em repouso durante 2 horas, para que houvesse a reação de complexação.

Tabela 1. Composição de 1000g de suspensão para obtenção de espirulina quelada com zinco

Reagentes	Quantidade (gramas)	
	ZnE9*	ZnE10**
Solução tampão	-	261
Espirulina	68	68
Óxido de zinco	34	34
Mel de abelhas	6	6
Polietilenoglicol 6000	2	2
Talco	15	15
Óleo de soja	6	6
Água	869	608
Total	1000	1000

* complexo de Zinco:Espirulina em pH9 ** complexo de Zinco:Espirulina em pH10.

3.3. Secagem das suspensões

Após a obtenção das suspensões, procedeu-se a secagem em estufa com ventilação forçada mantida a temperatura de 60 ± 5 °C, até peso constante. Durante a secagem em estufa, foi observada a separação do material por decantação, resultando em um produto final com camadas que continham porcentagem diferente produtos, o que poderia influenciar os resultados.

Com o intuito de amenizar o efeito da separação das fazes, durante a secagem, foi desenvolvido um secador por pulverização. Visto que, para facilitar a absorção no trato digestório de caprinos, as partículas devem ser as menores possíveis e de composição homogênea.

3.4. Avaliação do teor de zinco complexado nas amostras

Para a quantificação do teor de zinco complexado, segundo Ohweiler (1981), foi necessário o preparo de três soluções: solução de EDTA 0,01 M; solução tampão de amônia-cloreto de amônia pH 10; e solução do indicador negro de eriocromo T.

A solução de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi obtida pela dissolução de 3,722g de EDTA (seco em estufa a 80 ± 5 °C durante 2 a 3 dias) em água destilada, tendo o volume sido completado para 1 litro. Após o preparo, a solução foi armazenada em um frasco de polietileno.

A solução tampão de amônia cloreto de amônia pH 10 foi obtida pela dissolução de 70g de cloreto de amônio em 570 mL de amônia concentrada (massa específica de $0,90 \text{ g/cm}^3$) e diluição em água destilada para 1 litro; a solução de negro de eriocromo T foi preparada pela dissolução de 0,2g do corante em 15 mL de trietanolamina e 5 mL de etanol P.A..

Uma amostra de 0,1g de cada produto seco complexado foi dissolvida em 50 mL de água destilada, adicionou-se 1 mL da solução tampão e 1 a 2 gotas do indicador negro de eriocromo T. Após este procedimento, titulou-se com EDTA até mudança de coloração. A quantidade de zinco complexado na amostra foi obtida pela diferença entre a massa da amostra (0,1g) e a quantidade de zinco livre que reagiu com a solução de EDTA. A proporção de zinco que não reagiu com EDTA foi considerada zinco espirulina.

3.5. Seleção dos animais e preparação das rações

Para o desenvolvimento da pesquisa no que se refere a avaliação com animais, foram selecionados 24 caprinos $\frac{1}{2}$ saanem e $\frac{1}{2}$ boer sendo, 12 machos e 12 fêmeas, pós-desmamados, com peso corporal médio de 15 kg, os quais foram confinados em baias individuais de 1,2 m² dotadas de comedouro e bebedouro. A dieta foi composta de 73,7% de volumoso a base de capim elefante e 27,3% de suplementação composta por 70% de farelo de milho, 27% de farelo de soja e 3% de uma mistura mineral (em g/kg: cloreto de sódio 991,7; sulfato de cobre 7,5; sulfato de cobalto 0,8), fixada para animais com 15 kg e um ganho médio de peso diário de 100 g de modo a atender as recomendações do AFRC (1998) para um ganho médio de peso diário de 100g.

Inicialmente os animais foram submetidos a um período pré-experimental de quinze dias, momento em que foram tratados com vermífugos e adaptados ao manejo, a dieta conforme Tabela 2 sem a suplementação de zinco. Os animais foram distribuídos em um delineamento inteiramente ao acaso com quatro tratamentos e seis repetições.

Tabela 2. Ingredientes e composição química da dieta

Ingredientes	%
Feno de capim elefante	77,64
Farelo de milho	15,59
Farelo de soja	6,05
Calcário calcítrico	0,09
Fosfato bicálcico	0,30
Mistura Mineral ^a	0,33
Composição química	%
Matéria seca	90,0
Proteína bruta	9,2
FDN	62,5
FDA	38,6
NDT	37,2
Matéria mineral	0,7
Extrato etéreo	2,3
Cálcio	0,7
Fósforo	0,3
Zinco, PPM	44,44

^a composição em g/kg: cloreto de sódio 991,7; sulfato de cobre 7,5; sulfato de cobalto 0,8.

Análise da forragem e dos ingredientes do concentrado seguindo recomendações do Silva e Queiroz(2002).

Decorridos o tempo de adaptação, foi acrescentada à dieta dos animais, os produtos desenvolvidos com os reagentes apresentados na Tabela 1. Os animais foram submetidos a quatro tratamentos, que constituíram: Tratamento 1, espirulina; Tratamento 2, óxido de zinco (ZnO); Tratamento 3, complexo zinco espirulina

preparado em pH 9 (ZnE9); Tratamento 4, complexo zinco espirulina, preparado em pH10 (ZnE10), de modo a garantir uma ingestão diária comum aos tratamentos de 8 mg/animal.dia de zinco por um período de 30 dias. Os suplementos alimentares foram administrados diariamente aos animais, conforme cada tratamento, diluídos em fubá de milho, com base nos resultados dos níveis de garantia das fontes de zinco utilizadas apresentadas na Tabela 7.

3.6. Coleta de sangue e análise de zinco

Para avaliação da biodisponibilidade do zinco, após 30 dias, foram coletadas amostras de 10mL de sangue de cada animal por punção na veia jugular, utilizando tubos à vácuo sem anticoagulante. O material coletado foi posto em gelo e no LANA foram centrifugados a 2500 rpm por 5 min. Depois de centrifugados, os soros foram coletados em tubos de polietileno e realizou-se a digestão nitro per clórica, conforme descrito por Silva (2002) ao serem digeridas 3,5g de soro. Após a digestão, o material foi diluído com água deionizada, com condutância elétrica de $0,5\mu\text{S}$, para 50 mL.

A determinação do zinco foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal da Paraíba, Campus II, Areia, PB.

3.7. Avaliação dos resultados

Para a obtenção dos concentrados ZnE9 e ZnE10 secos, com partículas e homogeneidade que facilite a absorção do zinco pelo trato digestório dos ruminantes, foi necessário o desenvolvimento de um processo de secagem. Após os testes, desenvolveu-se um secador por pulverização, que viesse a atender às expectativas relacionadas à qualidade do produto final para o uso a que se destina.

A avaliação do teor de zinco complexado foi realizada por meio de volumetria de complexação ao obter o teor de zinco livre que reagiu com EDTA.

As variáveis foram submetidas a uma análise de variância segundo o PROC ANOVA do SAS (2004) e as variáveis significativas pelo teste F de Fisher da ANOVA, tiveram seus contrastes entre médias submetidas ao teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Secagem das suspensões

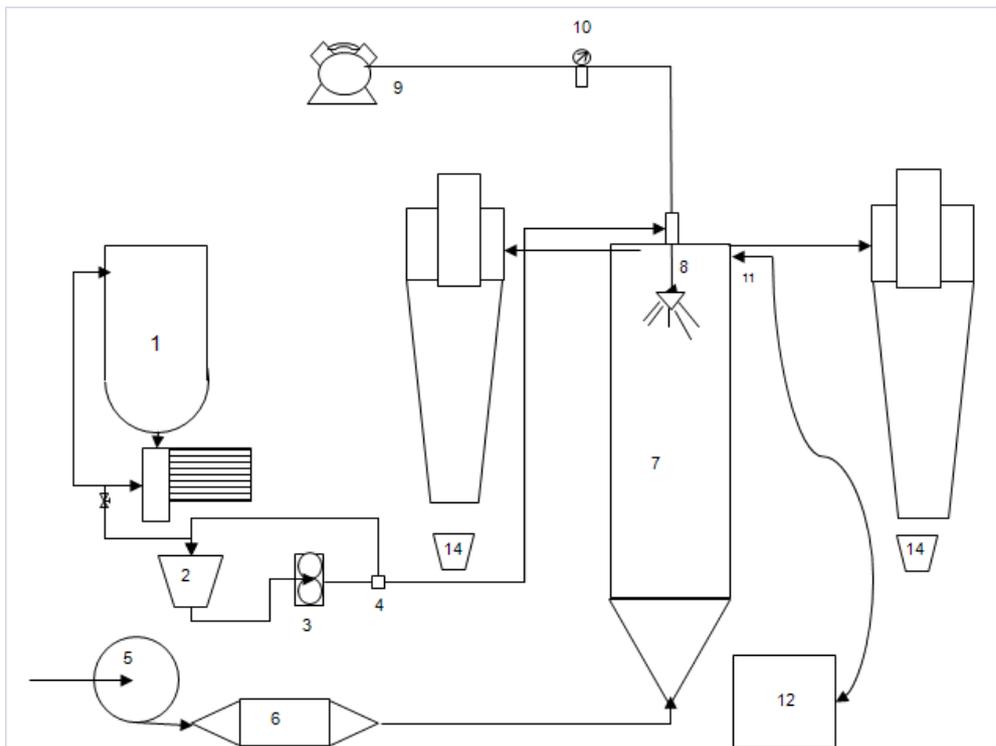
As suspensões, ou seus componentes principais apresentaram, em solução aquosa, os seguintes valores de pH: ZnE9 (9); ZnE10 (10); ESP (8,4); e ZnO (7,4). A princípio, as suspensões foram secas, em estufa de ventilação forçada à temperatura de 55 ± 5 °C, mas o produto final, mesmo após moagem, não apresentou a uniformidade desejada, o que tornava difícil sua diluição em meio sólido.

Para a obtenção das partículas com as características desejadas, foi necessário o desenvolvimento de uma unidade experimental de secagem, para que as partículas obtidas fossem pequenas, o suficiente, para permitir uma diluição homogênea com os ingredientes da dieta e facilitar sua absorção no trato digestório dos ruminantes.

4.2. Desenvolvimento da unidade experimental de secagem

O esquema do aparato experimental desenvolvido e utilizado no processo de secagem é apresentado na Figura 1. Na unidade experimental proposta, a secagem ocorreu em uma câmara cilíndrica de base cônica (7), construída em ferro aço-carbono, com 30 cm de diâmetro interno, base cônica de 60° e altura total de 90 cm. O ar de secagem fornecido pelo compressor rotativo (5) de 750 W e aquecido por um conjunto de resistências de 3600 W existentes no aquecedor, ligado a um termostato digital (12) atuado por sensor de temperatura (11). Na lateral superior do leito de secagem foram acoplados dois ciclones em lados opostos para não haver desvios de material para as laterais da câmara de secagem, no momento da atomização.

A suspensão foi transportada através de um tubo de PVC por uma bomba de deslocamento positivo tipo engrenagem (3) até o bico atomizador (8), onde uma linha de ar comprimido fornecido por um compressor alternativo (9) de 750 W auxiliava na atomização da suspensão.



1. Moinho coloidal, 2. Reservatório de emulsão, 3. Bomba de engrenagens, 4. Válvula de alívio, 5. Soprador de ar, 6. Aquecedor elétrico, 7. Câmara de secagem, 8. Atomizador de 1 mm, 9. Compressor alternativo, 10. Regulador de pressão, 11. Sensor de temperatura, 12. Termostato digital, 13. Ciclone, e 14. Coletor de pó.

Figura 1. Esquema do aparato experimental para secagem das suspensões.



Figura 2. Fotografia do equipamento de secagem das suspensões.

Não foi possível operar a unidade em regime contínuo em função da bomba de engrenagens super dimensionada para o soprador de ar de secagem e o compressor de ar de atomização. Além disto, ocorreram problemas do atomizador gotejar produto após as paradas da bomba. Isto foi resolvido ao desligar o ar de atomização 10 segundos após a parada da alimentação. Para a unidade funcionar em regime automático semi-contínuo seria necessário incluir um dispensador na parte inferior da câmara de secagem.

4. 3. Avaliação do teor de zinco complexado nas amostras

Após a secagem, considerou-se que a amônia, cloreto de amônia e a água (Tabela 1) evaporaram, com os produtos secos procedeu-se a avaliação do teor de zinco complexado (Tabela 5).

Na avaliação do teor de zinco complexado Tabela 4, o tratamento ZnE9, apresentou um maior teor, mas com o passar do tempo, cerca de 5 minutos após a titulação, o produto mudou de coloração, indicando que o EDTA seqüestrou o zinco ligado à espirulina, sendo considerado como um produto lábil.

Tabela 3. Teor de zinco complexado nas formulações propostas.

Tratamentos	Teor de Zinco Complexado	Comportamento
ZnE9	89%	Instável
ZnE10	46%	Estável

No tratamento ZnE10, observou-se que 46% do zinco reagiu com a espirulina e manteve-se estável, este fato pode ter ocorrido pela presença dos complexos formados antes da reação com as proteínas ou aminoácidos $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ que é mais estável que o $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, formado na suspensão sem hidróxido de amônia. Este resultado indicou que houve reação do zinco com as proteínas da espirulina. Considerando-se que a espirulina tenha 60% de aminoácidos, a proporção reagida em massa, foi de aproximadamente 1:3 (zinco: espirulina). O fato do ZnE9 não ter formado complexos estáveis deu-se pela possível competição do Zn^{++} com íons H^+ na reação com as proteínas, a presença de hidróxido de amônia NH_4OH favoreceu o aumento de íons OH^- que reagiu com o H^+ para formação de água, apesar dos pH_s serem muito próximos a diferença maior está devido ao tamponamento da suspensão onde isto fez com que o pH10 ficasse mais estável o que não ocorreu com o pH9 que não tinha tampão para

controle do pH, que pode ter impedido a formação de ligações covalentes das proteínas ou aminoácidos com o zinco.

A partir da composição empírica dos produtos formados adotaram-se como inertes, por não participarem da reação de complexação, os reagentes, mel de abelhas, polietilenoglicol, talco e óleo de soja.

Para a determinação da composição centesimal de zinco no produto ZnE9 que apresentou quelação instável (Tabela 4), considerou que 100% do elemento zinco ficou na forma inorgânica e para o ZnE10, que a espirulina continha 60% de proteínas, que reagiu com 46% do zinco. Os níveis de garantia das fontes de zinco para os tratamentos são expostos na Tabela 4.

Tabela 4. Níveis de garantia para as fontes de zinco

Produtos	Inorgânico*	Orgânico**	Total
Espirulina	-	-	-
ZnO, %	80,3	-	80,3
ZnE10, %	11,2	9,6	20,8
ZnE9, %	20,8	-	20,8

*Zinco na forma de óxido de zinco, **Zinco na forma de zinco proteínado.

Em função dos valores encontrados (Tabela), foram ministrados 8 mg de zinco diários, na ração, para cada animal, durante os 30 dias de desenvolvimento da pesquisa.

Tabela 5. Ingredientes e composição química dos suplementos.

Ingredientes	ESP	ZnO	ZnE9	ZnE10
Fonte de Zinco, g	0,0200	0,0100	0,0385	0,0385
Milho moído, g	1,3100	1,3200	1,2915	1,2915
Total, g/animal.dia	1,3300	1,3300	1,3300	1,3300
Composição química				
Zinco inorgânico, ppm	0	8	8,0	4,3
Zinco orgânico, ppm	6,0E-04	0,0	0,0	3,7
Zinco total, ppm	6,0E-04	8,0	8,0	8,0
Espirulina, ppm	20,0	0,0	20,0	20,0

Na Tabela 5 estão apresentados os ingredientes e a composição química dos suplementos

4.4. Avaliação da disponibilidade de zinco em caprinos

Os dados referentes ao desempenho dos animais submetidos às diferentes formas de fornecimento de zinco são apresentados na Tabela 9.

Tabela 6. Desempenho produtivo de caprinos ($14 \pm 3,5$ kg de PV) submetidos a dietas contendo fontes de zinco orgânico e inorgânico.

Variáveis	ESP	ZnO	ZnE9	ZnE10	CV
Nº de animais	6	6	6	6	-
Peso do animal	14,0	13,6	12,7	12,8	10,60
GPMD, g	40,0	60,0	46,7	68,0	48,60
CMD de matéria seca, g	317,4	337,3	292,3	319,9	9,87
Conversão alimentar	9,88	6,72	8,87	4,93	-
CMD de zinco, mg	13,47	22,77	20,07	21,42	7,89
Teor sérico de Zn, ug/dL	39,64 ^a	50,57 ^a	57,14 ^{ab}	68,86 ^b	17,8

CMD = Consumo médio diário, GPMD = Ganho de peso médio diário

* Médias seguidas de mesma letra minúsculas entre colunas não diferiu significativamente ($p > 0,05$).

As variáveis de desempenho e teor sérico de zinco (GPMD, CMDMS e CA) ($P < 0,01$) foram submetidas a uma análise de variância em que o peso inicial dos animais foi utilizado no teste de covariância. Enquanto para a variável teor sérico de zinco foi no teste de covariância utilizou-se o teor sérico de zinco inicial ($P > 0,05$) e as demais variáveis procederam-se a análise de variância sem aplicar teste de covariância.

Observa-se que as diferentes formas de zinco não interferiram no GPMD, no consumo médio diário de MS (g/dia e $\text{g/kg}^{0,75}$) nem na conversão alimentar ($P > 0,05$) que foram de 53,7g, 316,7g, $45,7\text{g/kg}^{0,75}$ e 7,60, respectivamente. Considerando que o peso corporal (PC) médio dos animais foi de 14,0 kg, verifica-se que o CMS correspondeu 2,3% do PC Este consumo é ligeiramente inferior ao recomendado pelo AFRC 1998, que cita 2,7%. Esta redução no consumo provavelmente está associado ao alto teor de fibras da forragem utilizada, contribuindo para o baixo desempenho ponderal dos animais. Ao avaliarmos a concentração média de zinco em função da dieta observa-se que as concentrações nos tratamentos foram de 42,4mg/kg (ESP); 67,5mg/kg (ZnO); 68,7mg/kg (ZnE9) e 67,0mg/kg (ZnE10) respectivamente. Esta concentração dietética de zinco apresenta-se acima dos recomendados pelo NRC 1998, possivelmente

devido ao menor consumo de forragem, o que contribuiu para o baixo ganho de peso médio diário dos animais.

Embora este resultados não tenham apresentado diferenças significativas, verifica-se que os animais submetidos à suplementação com ZnE10 apresentaram uma maior absorção de Zn em relação aos demais tratamentos considerando que o teor sérico de Zn nos animais deste tratamento foi 36,2% e 20,5% superior aos tratamentos com igual consumo de zinco ($P < 0,01$), ZnO e ZnE9 respectivamente. Em resumo a concentração de zinco na dieta estando acima das recomendações.

Contudo as formas de suplementação do zinco não apresentaram efeitos nas variáveis de desempenho analisadas ($P > 0,05$), supõe-se que a tendência de melhor eficiência da dieta com ZnE10 ($P > 0,12$) seja devido a quelação do zinco neste tratamento.

Apesar do ZnE9 ter apresentado com 89% de Zn quelado nos processos de quelação, os testes biológicos comprovam que a mistura do ZnO com ESP a um pH9 não foram tão eficientes quanto a quelação em pH10 por conta do ZnE9 apresentar-se como um complexo instável. No ensaio biológico foi comprovado que a quelação de apenas 46% do Zn com ESP em pH10 estável apresentado na Tabela 5, foi suficiente para apresentar o teor sérico de Zn dos animais suplementados com ZnE10 um aumento de 20% em relação ao ZnE9 e um aumento de 36% com relação ao ZnO. Como o ZnE9 apresentou-se instável isso favoreceu a liberação de zinco na forma de íons livre o que o torna reativo com outros elementos inclusive outros metais, o mesmo acontecendo com o ZnO que em meio aquoso reage favorecendo a interação com outros elementos que possivelmente causou efeitos antagônicos, podendo de ter causado irritação das mucosas, já os complexos estáveis não competem com outras substâncias por apresentarem ligações covalentes. Para estudar a correlação entre o zinco da dieta com o zinco sérico, aplicou-se uma análise de regressão, segundo o PROC REG do SAS (2004). O modelo que melhor explicou o comportamento dos dados foi o modelo polinomial de segunda ordem Figura 3.

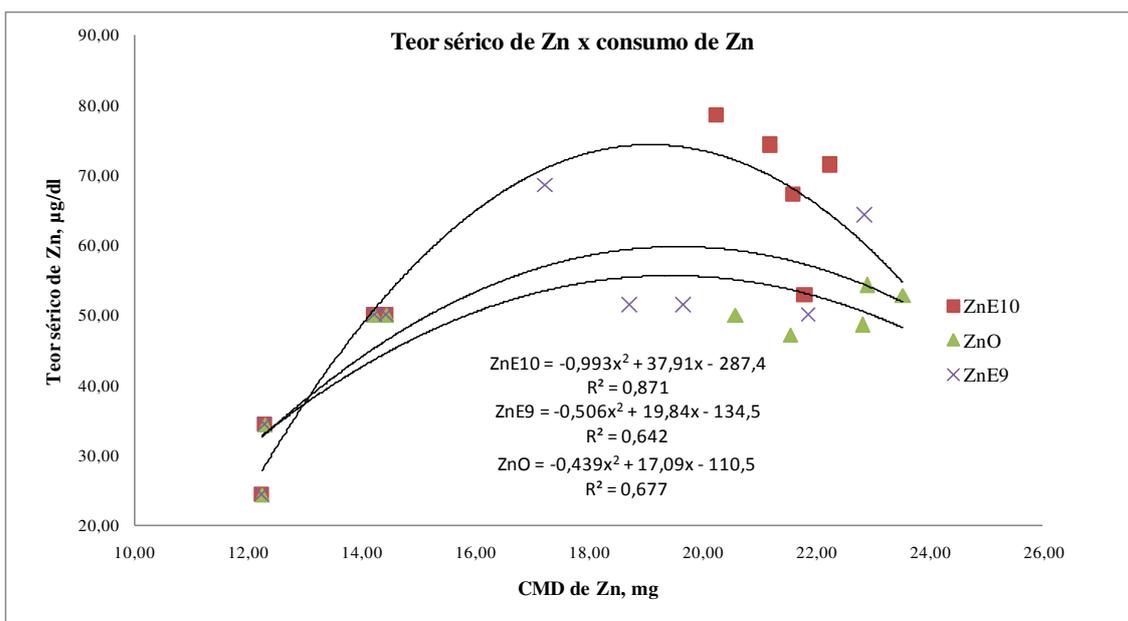


Figura 3. Concentração do Zn sérico em caprinos $\frac{1}{2}$ Saanen $\frac{1}{2}$ Boer, em manutenção submetidos a dieta contendo zinco orgânico e zinco inorgânico

A Figura 3 ilustra a resposta do Zn sérico em função da inclusão do zinco inorgânico na suplementação da dieta, Neste caso a equação que melhor explica a estimativa do ZnO em função do Zn inorgânico é $ZnO = -110,5 + 17,09.X - 0,439.X^2$ ($R^2 = 0,677$) tendo como ponto máximo de $55,83 \mu\text{g/dL}$ ($P < 0,01$), com uma ingestão aproximada de $19,46 \text{ mg/dia}$ de zinco inorgânico. Portanto, conclui-se que a espirulina forma um importante quelato com o zinco em pH 10; A resposta do zinco sérico em função do ZnE10 que contém zinco orgânico lábil está estimado pela equação $ZnE9 = -143,5 + 19,84X - 0,506X^2$ ($R^2 = 0,642$) tendo como ponto máximo $59,98 \mu\text{g/dL}$ ($P < 0,01$), com uma ingestão aproximada de $19,6 \text{ mg/dL}$. Enquanto a resposta do Zn sérico em função da inclusão do zinco orgânico na suplementação da dieta, observa-se que o teor de Zn sérico é mais bem estimado pela equação $ZnE10 = -287,4 + 37,91X - 0,993X^2$ ($R^2 = 0,871$) tendo como ponto máximo $74,26 \mu\text{g/dL}$ ($P < 0,01$), com uma ingestão aproximada de $18,68 \text{ mg/dia}$ de zinco orgânico.

Segundo SPEARS, 1989 os níveis normais de zinco sérico deverá ser entre $80 \text{ e } 100 \mu\text{g.dl}^{-1}$ enquanto que UNDERWOOD, recomenda entre $50 \text{ e } 100 \mu\text{g.dl}^{-1}$, apenas o tratamento ZnE10 aproxima-se dos níveis normais, também observa-se uma tendência econômica em termos de consumo de zinco em função da melhoria da biodisponibilidade, trazendo consequentemente melhorias ambientais devido um menor consumo de zinco orgânico para se obter relativamente os mesmos ou até melhores resultados de zinco sérico, SPEARS, 1989 observou uma maior retenção de zinco em

experimento realizado com zinco metionina na suplementação de cordeiros, que após seis horas as concentrações de zinco plasmático eram semelhantes. Porém de 12 a 14 horas após as dosagens o aumento de zinco plasmático era mais alto para os cordeiros suplementados com zinco-metionina, foi observado também que houve menor tendência de excreção urinária. Isto indicou que houve uma maior absorção de Zn, uma liberação mais lenta do Zn do complexo ou uma liberação mais lenta do zinco plasmático dos cordeiros suplementados com zinco-metionina.

REVI, 2003 mostra em seu trabalho preocupação com os riscos ambientais ocasionados em pocilgas pelo acúmulo de oligoelementos no solo devido aos excessos de zinco nos alimentos e a uma baixa absorção de Zn pelos porcos.

Segundo o NRC (1985) as exigências de zinco na dieta varia de 20 a 30 mg de Zn/kg de alimento, contudo a eficiência de absorção destes minerais é reduzida, em média de 12 a 14% e as perdas metabólicas estão em torno de 0,045 mg/kg de PV (NRC, 2001). Desse modo, destaca-se a eficiência do zinco orgânico apresentado no tratamento ZnE10. Visto que, considerando o percentual de Zn quelado de 46% (Tabela 5) com ESP e correlacionando a diferença com a eficiência do ZnO, podemos observar que a fração de Zn quelado supera o total de ZnO na dieta.

Por outro lado verifica-se que subtraindo do consumo total os oito miligramas 8mg referentes à suplementação diária de Zn, e calculando o teor sérico de Zn proporcional ao tratamento ESP sem suplementação de Zn, obtemos resultados dos consumos médios diários de Zn e os teores séricos de Zn da ração, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Teores de zinco sérico para dieta sem suplementação de Zn e contribuição da suplementação para aumento dos teores séricos de Zn.

Variáveis para ração	ESP	ZnO	ZnE9	ZnE10
CMD de zinco, mg/dia	13,47	14,77	12,07	13,42
Teor sérico de Zn, ug/dL	39,64	43,47	35,52	39,49
Variáveis para suplementação de Zn				
CMD de zinco, mg/dia	0,0	8,0	8,0	8,0
Teor sérico de Zn, ug/dL	0,00	7,10	21,62	29,37

CMD = Consumo médio diário

Na avaliação do consumo médio diário de zinco e seus respectivos teores séricos de Zn, foi verificado que os animais suplementados com ZnO tenderam a um maior consumo de zinco que os demais, em função de uma maior tendência no consumo de matéria seca, onde esse estímulo no consumo pode ter ocorrido devido à irritação das mucosas do sistema digestório dos animais, mesmo assim não houve diferenças

significativas nos ganhos médios de peso diário. A Figura 3 mostra as contribuições dos consumos de Zn existente na ração, Zn orgânico e inorgânico para o aumento dos teores séricos de Zn. Nota-se que há uma grande contribuição da ração para o aumento dos teores séricos de Zn, mas somente a ração não é suficiente, pois os níveis séricos de Zn devem estar entre e d UNDERWOOD, 1979. Para corrigir as exigências em zinco é necessário um suplemento e este suplemento pode vir nas formas orgânicas e inorgânicas a Tabela 7 e a Figura 4 ilustram as contribuições do Zn orgânico e Zn inorgânico para o aumento dos teores séricos de Zn.

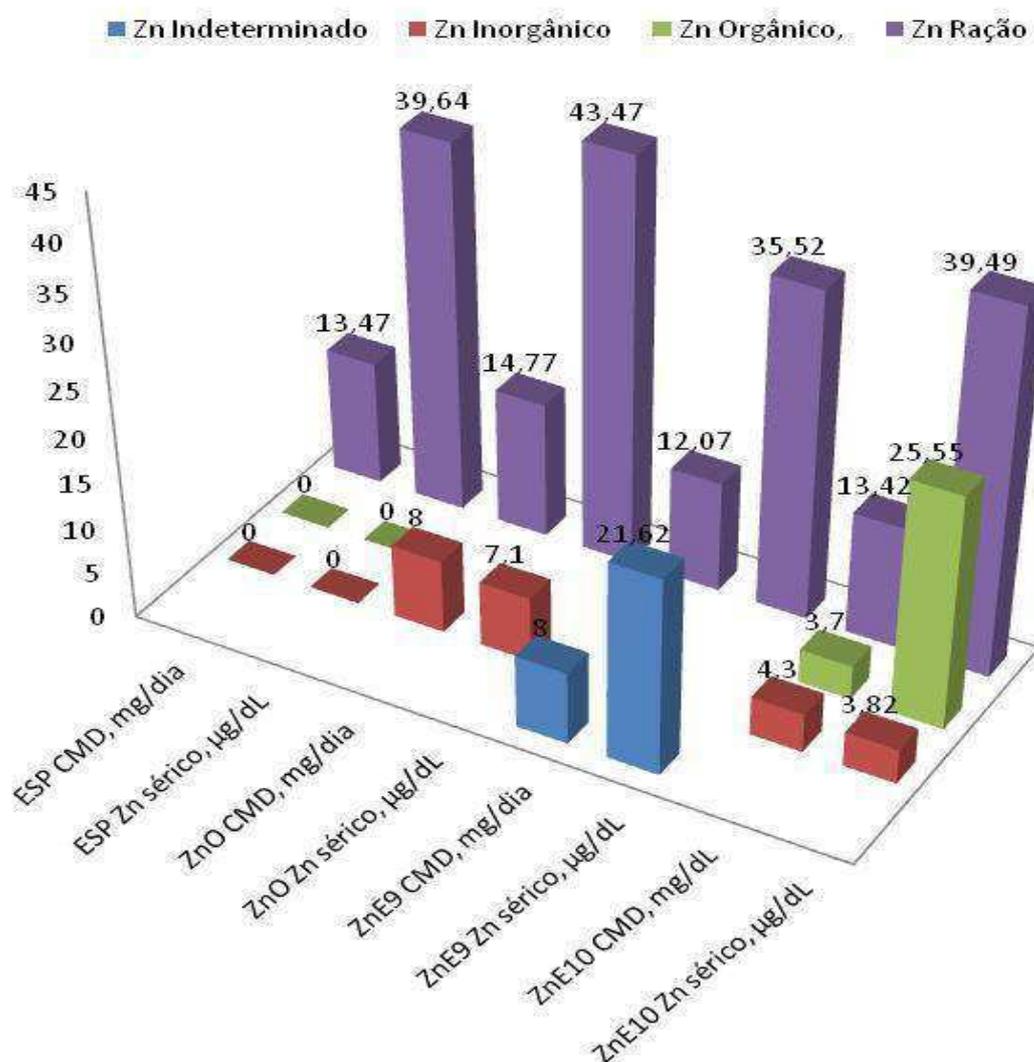


Figura 4. Consumo médio diário de zinco e seus respectivos teores séricos de zinco

Para determinarmos a contribuição para o aumento dos teores séricos do zinco quelado utilizou-se o ZnO como base de cálculo para extrair a contribuição do óxido de zinco, onde as diferenças correspondem aos teores de zinco sérico dos complexos. E para estimar o consumo de zinco quelado do ZnE9 foi calculado proporcionalmente aos teores séricos de zinco orgânico do ZnE10, como também o CMD de zinco orgânico para o ZnE9, Tabela 9.

Tabela 8. Consumos médios diários e teores séricos de Zn para suplementações com Zinco inorgânico e orgânico.

Variáveis para Zn inorgânico	ESP	ZnO	ZnE9	ZnE10
CMD de zinco, mg/dia	0	8,0	5,3	4,3
Teor sérico de Zn, ug/dL	0	7,10	2,81	3,82
Variáveis para Zn orgânico				
CMD de zinco, mg/dia	0,0	0,0	2,7	3,7
Teor sérico de Zn, ug/dL	0,00	0,00	18,81	25,55

CMD = Consumo médio diário

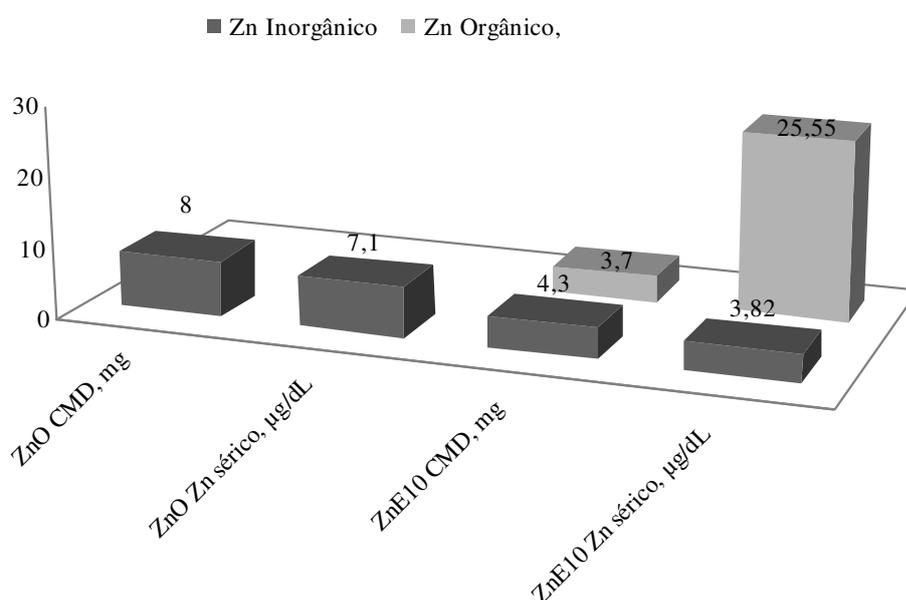


Figura 5. Influência das suplementações com zinco orgânico e zinco inorgânico.

Nota-se, através da Figura 5, que os teores de zinco plasmáticos aumentam consideravelmente à medida que se aumenta as concentrações de Zn orgânico, que mesmo sem ter sido determinada a quantidade de zinco quelado estável no ZnE9,

percebe-se através do teste *in vivo* através do teor sérico de Zn que uma fração do zinco manteve-se estável, e que esta fração quelada estável contribuiu com um aumento de 165% no teor sérico de zinco total com relação ao teor sérico de zinco do ZnO. Para a fração quelada do ZnE10 observa-se que a fração de zinco quelado 3,7 mg/dia corresponde a 25,55 µg/dL de teor sérico de zinco o que equivale a um aumento de 778% no teor sérico de zinco com relação ao teor sérico de zinco do ZnO, no qual podemos concluir que a fração orgânica do ZnE10 é um quelato de alta absorção e consequentemente mais econômico.

5. Conclusões

O equipamento foi desenvolvido a baixo custo comparado com os secadores por atomização, existentes no mercado, e o seu design proporcionou secagem com aglomeração simultânea, evitando arraste do pó fino pelo fluido de secagem, além de apresentar flexibilidade para ampliação de escala de produção e o desenvolvimento de novos produtos.

O consumo de zinco em mg/dia existente na ração contribuiu para elevação dos teores séricos de zinco em µg/dL na proporção de 1:2,9; o consumo de zinco na forma de ZnE9 contribuiu na proporção de 1:2,7; o ZnE10 na proporção de 1:3,7 e o ZnO 1:1. Isso mostrou que o mineral zinco da ração apresentou disponibilidade semelhante ao mineral zinco do ZnE9, indicando a existência de uma quelação natural, já o incremento do pH para a obtenção do ZnE10 aumentou os teores séricos de zinco, uma otimização dos reagentes com o aumento da concentração de espirulina poderá contribuir para um aumento dos teores séricos de zinco; e o zinco na forma de ZnO apresentou menor absorção.

O zinco orgânico quelado em pH = 10 apresentou mais estabilidade no teste de quelação com reação ao zinco quelado em pH = 9, apesar do zinco quelado em pH = 9 apresentar 89% o Zinco quelado em pH = 10 apresentou melhores resultados dos índices séricos de zinco, o zinco orgânico quelado em pH = 10 resultou num aumento dos teores séricos de zinco em 7,78 vezes maior que os animais suplementados com o zinco inorgânico na forma de óxido de zinco, pode-se concluir que o uso de minerais orgânicos poderá contribuir economicamente e ambientalmente pela redução do consumo e menor excreção de minerais resultando em menor contaminação dos solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFRC AGRICULTURAL FOOD and RESEARCH COUNCIL. **The nutrition of goats**. CAB International. p. 116. 1998.

ANDRADE, I.; FLORES, H. Optimization of spray drying of roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.). In: **Drying 2004** Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo, 2004. v.A, p.597-604.

AMMERMAN, C. B.; HENRY, P. R. **Role of minerals in animal production**: newer developments. Livestock production for the 21st century: priorities and research needs. University of Saskatchewan, p. 251-266, 1994.

ASHMEAD, H. D. Comparative intestinal absorption and subsequent metabolism of metal amino acid chelates and inorganic metals salts. In: ASHMEAD, H. D. (Ed.). **The roles of amino acid chelates in animal nutrition**. New Jersey: Noyes, p. 47-51, 1993.

ASSOCIATION OF AMERICAN FEED CONTROL OFFICIAL (AAFCO). **Official Publication**. Atlanta, 1997.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.6, n.4, p.420-428, 2005.

DE AZEVEDO, M.M.M. **Nanoesferas e a liberação controlada de fármacos**. 2003. 20p. Monografia (Graduação em Química) - Universidade de Campinas. Campinas, 2003. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 12 dez. 2006.

FARREL, S. HEAKETH, HP. An introduction to drug delivery for Chemical Engineers Disponível em: <http://engineering.eng.rowan.edu/hesketh/hesketh/cee%20drug%20deliverypdf> companies in polymeric drug delivery. Htm, Acesso em julho 2003.

GEOCITIES, Desidratação de alimentos. Disponível em: <http://br.geocities.com/abgalimtec/desidratação.html> 7p.

GONZÁLEZ, F.H.; SILVA, S.C. **Introdução à Bioquímica Veterinária**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 198p., 2003.

HIDIROGLOU, M. Zinc, cooper, manganese deficiencies and the ruminal skeleton: a review. **Canadian Journal Animal Science**, v.60, p.579-590, 1980.

KAWASHIMA, Y. Preface nanoparticulate systems for improved drug delivery. **Adv. Drug Delivery Rev.** v. 1. p. 1-2, 2001.

KREUTER, J. Nanoparticulate systems for brain delivery systems. **Adv. Drug Delivery Rev.** v 54, p. 161-172, 2002.

LAVORENTI, A. **Equilíbrio dos complexos e quelatos**. Piracicaba: ESALQ/USP, 17p. 2002. (Publicação destinada ao ensino de Ciências Químicas). Disponível em: <<http://www.lce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade08.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2006

LIMA, K.M.; RODRIGUEZ-JUNIOR, J. M. New developments and strategies of drug delivery. **Brazilia Jornal. Med. Biol. Res.** v. 32, p 171 1999.

LOCKMAN, P. R. et al., The transport of choline. **Drug Dev. Ind. Pharm.**, v 28, p. 749-771, 2002.

McDONALD, P.; EDWARDS R.A.; GREENHALGH, J.F.D. et al. **Animal nutrition**. 6th ed. Pearson: Edinburgh, 693p. 2002.

McDOWELL, L.R.; **Minerals in animal and human nutrition**. Academic Press São Diego California, USA. 1992.

MELLOR, D. Historical background and fundamental concepts "of chelation". In: DWYER, F.; MELLOR, D. (Ed.). **Chelating agents and metal chelates**. New York: Academic Press, p. 1. 1964.

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL **Nutrient requirements of dairy cattle**. 7th. Ed., National Academy Press: Washington D.C., 381p. 2001.

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Nutrient of domestic animals: nutrient Requirements of Sheep**. Washington, DC., 1985.

OHWEILER, OTTO ALCIDES. **Química analítica quantitativa / Otto Alcides Ohiweiler**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 226 p, 1981.

P.S. REVY, C. JONDREVILLE, J.Y. DOURMAD, Y. NYS. Le zinc dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel et risque potentiel pour l'environnement, **INRA Prod. Anim.**, 16, 3-18p. 2003.

PARDO, P.E.; NETO, H.B.; CHIACCHIO, S.B. et al. Determinação de zinco da sola do casco de bovinos leiteiros com ou sem lesões podais, suplementados ou não com levedura seca de cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.34, n.5, p.1501-1504. 2004.

SANTOS, A.B.; FERREIRA, V.P.; GROSSO, C.R.F. Microcápsulas - uma alternativa viável. Microencapsulação de produtos sensíveis à oxidação: óleo-resina de páprica. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v.16, p.26-30, 2000.

SAS - Statistical Analysis Institute, General Linear Model 8.2, Cary. North Caroline: SAS Institute, 2004.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A.C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3.ed. Viçosa: UFV, 2002. 235p.

SILVA, J.A. **Tópicos da tecnologia de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2000. 227p.

SPEARS, J.W. Zinc methionine for ruminants: relative bioavailability of zinc in lams and effects of growth and performance of growing heifers. **J Anim. Sci.** 67: p.835-843, 1989.

UNDERWOOD, E. J. E SUTTLE, N. **The Mineral Nutrition of Livestock**, 3rd Edition, Foundation for Animal Health and Welfare, Penicuik, Edinburgh, UK, 624 P. 1999.

UNDERWOOD, E. **The mineral nutrition of livestock**. London: Academic Press, 1981. p. 15.

UNDERWOOD. In: PROC. OF OF THE FLORIDA NUTRITION CONFERENCE. p. 203. Univ. of Florida, 1979.

VAN SOEST, P.J. **Nutritional ecology of the ruminant**, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY.. 476 p., 1994.