

## Caulim como marcador de consumo de suplemento e excreção fecal de bovinos a pasto

Caramalac, L.

Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Brasil.

### RESUMO

Esta revisão de literatura teve como objetivo abordar de forma sucinta o uso de caulim como marcador externo na estimativa de consumo de matéria seca de suplemento e excreção fecal bovinos a pasto. Muitos marcadores apresentam certas limitações de uso, e nesse contexto o caulim é um possível marcador com aplicabilidade, pois apresenta características aceitáveis. Sua quantificação é realizada indiretamente através do alumínio presente no composto, e o teor do mesmo, determinado pelo método analítico colorimétrico com aluminon. Atualmente, pesquisas em nutrição animal tem apresentado informações interessantes, porém, falhas na metodologia analítica do composto tem apresentado resultados não satisfatórios. Uma alternativa eficaz, é o método de digestão ácida com mistura nitroperclórica associado ao ácido fluorídrico. Assim, a busca por novas metodologias acessíveis, práticas, de baixo custo que promove resultados acurados, precisos e robustos para a quantificação do teor de Al no caulim, se faz necessário diante desse cenário.

### Kaolin as supplement intake marker and fecal excretion of the cattle grazing.

### SUMMARY

The objective was describing the use of kaolin as an extern marker in the dry matter supplement intake and fecal output of cattle grazing. Many markers have limitations, kaolin is a possible intake marker with applicability, because it has acceptable physical and chemical characteristics. The quantification is performed indirectly by aluminum present in the substance, and determined by colorimetric method with aluminon. Currently, research in animal nutrition has presented interesting information, however, flaws in the analytical methodology of kaolin have shown unsatisfactory results. An effective alternative is nitro perchloric acid digestion associated with hydrofluoric acid. So, research for new practical and low-cost methodologies that present accurate and robust results is still necessary.

### PALAVRAS CHAVE ADICIONAIS

Alumínio.

Consumo de matéria seca.

Digestibilidade.

### ADDITIONAL KEYWORDS

Aluminum.

Digestibility.

Dry matter intake.

### INFORMATION

Cronología del artículo.

Recibido/Received: 19.06.2020

Aceptado/Accepted: 15.09.2020

On-line: 15.01.2021

Correspondencia a los autores/Contact e-mail:

luana\_caramalac@yahoo.com.br

### INTRODUÇÃO

Considera-se a avaliação de consumo de matéria seca (CMS) o papel de maior relevância na nutrição animal (Berchielli et al. 2011) e determinar de forma precisa e acurada essa estimativa pode apontar o nível de nutrientes ingeridos, consequentemente melhorar o desempenho animal (Jardsted et al. 2018; Davis et al. 2014; Souza et al. 2015) e minimizar o impacto ambiental (NRC 2001).

Porém, em sistemas de produção a pasto a determinação do CMS torna-se complexa, pois existem diversos fatores que o influenciam, como aqueles relacionados com a pastagem (morfologia da forragem, a estrutura do dossel forrageiro), e aqueles relacionados ao animal (estado fisiológico, sanitário e desempenho) (Jardsted et al. 2018; Davis et al. 2014; Souza et al. 2015 Reis & Silva 2006).

Com o objetivo de reduzir esses efeitos, é necessário estabelecer determinados critérios na escolha da metodologia a ser aplicada em situações específicas para obtenção de resultados válidos.

Existem métodos para a avaliação do CMS de animais a pasto (Valadares & Marcondes 2009; Kozloski et al. 2006; Van Soest 1994; Horn et al. 1979), porém a medida por meio da estimativa de excreção fecal e digestibilidade de matéria seca são as mais utilizadas, e tem sido feita com a utilização de marcadores externos e/ou internos.

Os marcadores são substâncias indigestíveis, utilizadas como monitores químicos e físicos em processos digestivos e metabólicos (Owens & Hanson 1992). No entanto, como todos os marcadores em uso ainda apresentam limitações (Wang et al. 2017; Rodrigues et

al. 2010; Glindemann et al. 2009), a busca por novas substâncias se justifica.

Como alternativa destaca-se o caulim, possível marcador externo que apresenta propriedades favoráveis para estimar o consumo e excreção fecal diária dos animais, pois se trata de um mineral cujas características evidenciam possibilidade de uso. Este composto mineral é inerte em ampla faixa de pH (3 a 9), fácil dispersão, baixa condutividade térmica e elétrica, pouca abrasividade, além de apresentar baixo custo (Silva et al. 2007).

Essa revisão propõe descrever de forma sucinta o uso de caulim como marcador na estimativa de excreção fecal e consumo de matéria seca de suplemento de bovinos a pasto.

## REVISÃO DE LITERATURA

### DETERMINAÇÃO DO CONSUMO DE MATÉRIA SECA DE ANIMAIS A PASTO

Existem métodos diretos e indiretos para a determinação do CMS de animais sob sistema de pastejo, tais como: método de diferença de peso dos animais e/ou da forragem, avaliação do comportamento ingestivo dos animais, além do uso de coleta de fezes para a determinação da digestibilidade da matéria seca (Valadares & Marcondes 2009; Berchielli et al. 2006; Kozloski et al. 2006; Van Soest 1994; Horn et al. 1979).

Entre estes, as medidas indiretas por meio das estimativas de excreção fecal (EF) e digestibilidade aparente da matéria seca (DMS) são o as mais utilizadas. E, segundo Cavalcanti et al. (2013) a junção dessas informações acuradas, permite estimar o CMS do animal. Podendo ser calculada pela Equação [1].

$$\text{CMS (kg/dia)} = [\text{EF} / (1 - \text{DMS})] \quad \text{Eq. [1]}$$

A estimativa de EF pode ser obtida por meio da coleta total de fezes, exigindo que os animais a pasto sejam munidos de bolsas coletoras presas ao corpo (Schneider & Flatt 1975). Porém, essa técnica pode causar desconforto ao animal e conseqüentemente, modificar o comportamento ingestivo, ou seja, alterar o consumo de alimento.

Como alternativa, a estimativa de EF tem sido feita com a utilização de substâncias oferecidas aos animais, chamadas marcadores (Van Soest 1994). Essas estimativas são obtidas a partir da relação entre a quantidade do marcador fornecido diariamente ao animal e sua concentração nas fezes (Sampaio et al. 2011).

Já a determinação da DMS é realizada pela diferença entre a quantidade de nutriente consumido e excretado nas fezes (Marais, 2000). No entanto, como em sistema de pastejo não é possível a coleta total de fezes, a estimativa da DMS pode ser obtida por meio de técnicas de desaparecimento da matéria seca *in vitro* e *in situ* (Cavalcanti et al. 2013; Berchielli et al. 2006; Van Soest et al. 1991; Orskov et al. 1980).

A técnica *in vitro* por outro lado, torna-se inviável em algumas situações, assim, o método *in situ*, por

meio do uso de marcadores internos, possibilita a estimativa da DMS (Cavalcanti et al. 2013).

### MARCADORES DE CONSUMO

Os marcadores são substâncias indigestíveis, geralmente de fácil determinação, utilizadas como monitores químicos (hidrólise e síntese) e físicos (fluxo) em processos digestivos e metabólicos (Ownes & Hanson 1992). De acordo com os autores, essas substâncias são usadas rotineiramente para estimar o fluxo da digesta e a excreção fecal dos animais, e comparada com procedimentos invasivos (bolsas coletoras), minimizam a interferência nos padrões de comportamento dos animais, como o pastejo.

Existem marcadores externos (incluídos no alimento ou fornecido diretamente no trato digestivo) e/ou internos (presente naturalmente na dieta) (Van Soes 1994). No entanto, há limitações no uso dos marcadores separadamente, sendo os externos não se comportam como partículas da dieta, e quando aderidos a sua porção fibrosa podem alterar algumas características químicas e físicas (como a gravidade específica), e a utilização exclusiva de marcadores internos resulta em variabilidade nas estimativas de consumo (Rodríguez et al. 2006).

Uma alternativa que vem sendo utilizada é a associação desses marcadores, permitindo assim estimativas necessárias para o cálculo do CMS em animais a pasto (Kozloski et al. 2006; Van Soest 1994). Ou seja, a EF é comumente determinada a partir do marcador externo, enquanto o interno permite a obtenção da DMS (Oliveira et al. 2012; Berchielli et al. 2006; Cochran et al. 1986). Podendo ser estimadas pelas Equação [2] e [3].

$$\text{EF (kg/dia)} = \{[\text{OF}_{\text{marcador}} * (\text{Conc}_{\text{marcador}}/1000)] / \text{FZ}_{\text{marcador}}\} \quad \text{Eq. [2]}$$

Onde,  $\text{OF}_{\text{marcador}}$  é a quantidade diária oferecida do marcador externo ao animal (g/d),  $\text{Conc}_{\text{marcador}}$  é a concentração do marcador oferecido (g/kg), e  $\text{FZ}_{\text{marcador}}$  é a concentração do marcador externo nas fezes (g/kg).

$$\text{DMS (\%)} = \{100 - [100 * (\text{DT}_{\text{marcador.interno}} / \text{FZ}_{\text{marcador.interno}})]\} \quad \text{Eq. [3]}$$

Onde,  $\text{DT}_{\text{marcador.interno}}$  é a concentração do marcador interno na dieta total (g/kg), e  $\text{FZ}_{\text{marcador.interno}}$  é a concentração do marcador interno nas fezes (g/kg).

Segundo Mayes et al. (1986) para ser considerado um marcador ideal, a substância deve apresentar algumas propriedades como não ser tóxico, não ter função fisiológica, não ser metabolizado, ser recuperado totalmente a partir do trato digestivo, não influenciar a motilidade e secreções intestinais, deve fluir de forma similar ao material marcado, além de ter um método de determinação fácil e preciso.

Dentre os marcadores externos mais utilizados na determinação do CMS de suplemento de ruminantes em pastejo, destaca-se o óxido crômico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (Ferreira et al. 2009). Em geral, este composto natural está presente no ambiente e é utilizado em processos industriais, como também podem ser usados como micronutrientes e suplementos alimentares (Wang et al. 2017). As vantagens de sua utilização estão relacionadas à facilidade de incorporação à dieta, procedimentos analíticos simples, estimativas satisfatórias do CMS de

bovinos a pasto, além de permitir a administração por meio da suplementação, facilitando o manejo e diminuindo o estresse causado nos animais (Ribeiro et al. 2018; Morenz et al. 2006; Oliveira et al. 2004).

Contudo, existem limitações ao se optar pelo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como irregularidade de excreção ao longo do dia, taxa de passagem mais rápida pelo rúmen que o material fibroso, além de grandes quantidades desse marcador poder acarretar em contaminação ambiental por ser um metal pesado (Kozloski et al. 2006; Van Soest 1994; Mir et al. 1989).

Em estudos com monogástricos, mas especificamente em equinos, Lanzetta et al. (2009) observaram que o uso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não apresentam estimativas de digestibilidade de nutrientes adequadas. De acordo com os autores, este fato ocorre devido à baixa taxa de recuperação fecal que o marcador apresenta, com isso, como os dados de EF são subestimados a DMS dos nutrientes são superestimadas, tornando-se o uso desse marcador limitado para algumas espécies de animais.

Dentre as limitações encontradas ao se usar o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como marcador de consumo, a mais séria e importante se dá por esse composto ser um metal pesado e tóxico, podendo causar danos à saúde humana (Wang et al. 2017). Mesmo ainda sendo incerto que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é considerado um composto cancerígeno, o fato é que esta substância necessita ser encaminhada a um laboratório e, para que seja quantificada é preciso um processo de digestão ácida das amostras. Com isso, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde) é oxidado e transformado em  $\text{Cr}_2\text{O}_6$  (amarelo-laranja) (Souza et al. 2012; Silva & Queiroz 2002). Este composto formado após a digestão é considerado 100 vezes mais tóxico que o Cr (verde), assim a exposição ocupacional a altas concentrações de Cr (amarelo-laranja) pode gerar diversos problemas respiratórios, tornando-se um grande risco para câncer de pulmão (Wang et al. 2017).

Outro marcador usado com frequência nos estudos de nutrição animal capaz apresentar resultados semelhantes ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quanto a estimativas de DMS, EF e CMS de animais a pasto é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

O uso de  $\text{TiO}_2$  apresenta grandes vantagens sobre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pois além do fato de que ele é permitido legalmente ser adicionado ao alimento, é um pó com coloração branca sem odor ou sabor, não influenciando o consumo do mesmo quando fornecido aos animais por meio da suplementação (Myers et al. 2004). Com isso, além desse composto destacar-se pela eficiência como marcador para estimar a DMS, CMS e EF semelhantes aos observados, a uniformidade da recuperação fecal tem sido observada de 90,0 a 108,8% (Marcondes et al. 2006; Myers et al. 2004; Titgemeyer et al. 2001).

Segundo Glindemann et al. (2009) o marcador  $\text{TiO}_2$  apresenta alta acurácia e precisão no método analítico aplicado para detectar a quantidade do composto adicionado às fezes de ovinos e eficiente resultados para estimar a EF dos animais em pastejo.

No entanto, existem no meio ambiente algumas matérias orgânicas que apresentam valores médios aproximados a 0,03 % MS de  $\text{TiO}_2$  (Myers et al. 2004; Glindemann et al. 2009). Assim, levanta-se a dúvida se

esses valores encontrados, influenciam ou não os resultados finais das amostras com a adição da substância. Autores como Myers et al. (2004) sugerem que quando o  $\text{TiO}_2$  for administrado aos animais em pastejo com o intuito de mensurar o conteúdo da digesta de ruminantes, faz-se necessário a quantificação da concentração da substância na mesma matéria orgânica (sem adição de  $\text{TiO}_2$ ) fornecida aos animais, sendo os valores encontrados, usados para corrigir os resultados finais.

Por outro lado, Glindemann et al. (2009) indicam que esses dados (0,03%  $\text{TiO}_2$  MS) não são significativos para que haja a necessidade de qualquer correção, em relação à recuperação analítica ou a um valor que representa as amostras sem adição do  $\text{TiO}_2$ . Segundo os autores, a concentração encontrada é muito baixa, não proporcionando alteração nos resultados finais e a recuperação analítica do composto é próxima de 1 (99,5 %).

Limitações do marcador  $\text{TiO}_2$ , como administração e coletas de fezes duas vezes ao dia, maior do tempo de manejo e o impacto das atividades sobre o comportamento dos animais, afeta negativamente o consumo de suplemento (< 150 g MS) dos mesmos (Glindemann et al. 2009). Concluindo-se que além de apresentar erros nas estimativas o composto promove manejo estressante aos animais, fator esse a ser levado em consideração, quando se pretende avaliar o consumo de bovinos de corte.

Como alternativa, o método LIPE® (lignina de madeira moída extraída do *Eucalyptus grandis*) tem se apresentado como um marcador externo promissor a partir dos resultados apresentados nos estudos com bovinos, mediante manejo mais prático, ou seja, administração e coleta de fezes para a mensuração uma vez ao dia (Lima et al. 2008; Souza et al. 2005).

Essa metodologia desenvolvida apresenta ampla resposta linear, tornando-a acurada e eficiente nos cálculos dos coeficientes de digestibilidade não apenas em diferentes espécies de animais ruminantes, como também possibilita a determinação em monogástricos (Saliba et al. 2015; Vasconcellos et al. 2007).

Outras vantagens ao optar pelo marcador LIPE®, de acordo com Ferreira et al. (2009) inclui a capacidade de estimar a EF em experimentos com animais alimentados em grupo e/ou recebendo diferentes dietas alimentares, bom como possui característica inerte e natural, assim a substância não prejudica a saúde humana e animal.

Por se tratar de uma técnica recente, economicamente inviável e sua coleta de dados exigir metodologia específica, dificultando a obtenção de repetição de análises e necessitando de confiabilidade dos resultados feito por terceiros, seu uso torna-se limitado as condições experimentais e de pesquisa. Outro fato se dá, que a taxa de recuperação do marcador varia de 95,5 a 106,9 % em diferentes espécies animal, apresentando variabilidade nos resultados (Saliba et al. 2015).

Entre outros marcadores, existem substâncias capazes de estimarem as taxas de passagens, o tempo médio de retenção das fases sólida e líquida dos alimentos pelo rúmen-retículo e o volume do trato gastrointes-

tinal. Dentre esses destacam-se os fibra mordentadas com cromo ou itérbio (FDN-Cr ou FDN-Yr), polietileno glicol e o EDTA com cromo ou cobalto (NRC, 2001; Berchielli et al., 1996; Pond et al., 1989). Segundo Pond et al. (1989) avaliando vários tipos de associação da fibra com "terras raras" (Yb, tb, Cr, Sm, La e Lu), os dados apresentaram confiáveis e similares entre os elementos nas primeiras 24 horas, permitindo assim a utilização de dois marcadores. Outros autores também observaram resultados satisfatórios ao avaliarem o fluxo alimentar de bovinos recebendo quantidades variáveis de suplemento proteicos utilizando amostras compostas de forragens mordentadas com dicromato de sódio com 12% de cromo MS de FDN.

Os marcadores internos apresentam a vantagem sobre os externos por estarem naturalmente presentes nos alimentos e permanecerem uniformemente distribuídos na digesta (Piaggio et al. 1991), contudo para que possam ser determinados, devem ser submetidos à digestão por períodos de no mínimo 144 horas de incubação *in situ* (Berchielli et al. 2000).

Dentre eles, os mais utilizados, a fibra em detergente ácido insolúvel (FDAi), fibra em detergente neutro insolúvel (FDNi), cinza insolúvel em ácido (CIA) e em detergente ácido (CIDA), se destacam. Esses componentes presentes nas paredes celulares da dieta têm mostrado bons resultados na determinação da DMS da forragem (Salman et al., 2010; Carvalho et al., 2007; Berchielli et al., 2000; Van Soest, 1994; Johnson, 1983).

Diversas pesquisas têm apresentado resultados satisfatórios com o uso dos marcadores FDNi e FDAi no auxílio da estimativa de CMS de volumosos em ruminantes, sendo ambos apresentando eficácia na mensuração (Fernandes et al. 2012; Ferreira et al. 2009). No entanto, segundo Zeoula et al. (2002) o uso do FDNi tem mostrado inconsistências nos resultados finais obtidos, a exemplo tem-se dados de digestibilidade subestimados e recuperação fecal da FDNi inferior a 100%.

Em estudos com ovinos Rodrigues et al. (2010) observaram que a FDAi proporcionou estimativa de digestibilidade aparente da matéria seca superior ao FDNi e óxido crômico, resultado de recuperação desses marcadores de 93,7, 90,9 e 86,1 %, respectivamente. De acordo com os autores, recuperações menores apontam que a concentração fecal do marcador pode levar a superestimava da excreção das frações dietéticas de interesse e, logo, valores de DMS subestimados.

Menor erro de predição da DMS apresentado por Rodrigues et al. (2010) foi obtido pelo FDAi, indicando que as estimativas obtidas pelo uso desse marcador foram mais acuradas, apresentando valores mais próximos ao valor real da DMS, observada pela coleta total de fezes. Semelhantemente, Berchielli et al. (2000) observaram resultados de avaliações nutricionais de bovinos estimativos a partir da FDAi, apresentaram estatisticamente iguais aos obtidos por coleta total de fezes.

O uso das cinzas insolúveis (CIA e CIDA) ainda que estudos comprovam a eficiência dos marcadores (Sein e Todd, 1988), porém, valores inconstantes estimados e inferiores aos reais foi observado, e de acordo com

Zeoula et al. (2002) esses resultados podem ser devido a consequência das concentrações dessas nas dietas, concluindo que a CIA estimam mais corretamente a excreção fecal do que a CIDA.

O marcador *n-alcanos* apresenta a vantagem da associação de marcadores (externo e interno) em um mesmo procedimento (Mayes et al. 1986). Segundo Dove e Mayes (1996) valores de consumo em bovinos e ovinos em diversos tipos de dietas, foi apresentado com eficiência ao estimarem por meio do uso da técnica dos alcanos. Esta técnica permite estimar o consumo da dieta em animais sob pastejo a partir do perfil específico de *n-alcanos* de cada planta, porém mostra-se a desvantagens ao se utilizar este marcador, o alto custo (Carvalho et al. 2007).

#### TÉCNICA DO TRÍPLO MARCADOR

Os animais em regime de pastejo podem ter avaliações nutricionais estimadas separadamente mediante a técnica de associação de diferentes marcadores (Titgemeyer et al. 1997; Cochran et al. 1986). Algumas pesquisas de nutrição a pasto (Fernandes et al. 2012; Ferreira et al. 2009) vem desfrutando dessa ferramenta afim de avaliar os consumos isoladamente dos animais.

Essa técnica é realizada por meio do fornecimento de três marcadores diferentes ao animal. Ou seja, a administração de um marcador externo via sonda esofágica afim de estimar a EF, um segundo marcador externo adicionado ao suplemento para a estimativa do consumo de suplemento (CSUP), e por fim, um marcador interno para estimar diretamente o consumo de forragem (CFO). Podendo ser calculados pelas Equações [4] e [5].

$$\text{CSUP (kg/d)} = \left[ \frac{(\text{EF} * \text{FZ}_{\text{marcador}})}{\text{SP}_{\text{marcador}}} \right] \quad \text{Eq. [4]}$$

Onde, EF é a excreção fecal do animal (kg/dia),  $\text{FZ}_{\text{marcador}}$  é a concentração do marcador nas fezes (kg/dia), e  $\text{SP}_{\text{marcador}}$  é a concentração do marcador no suplemento (kg/kg).

$$\text{CFO (kg/d)} = \left[ \frac{(\text{EF} * \text{FZ}_{\text{marcador.interno}}) - \text{SP}_{\text{marcador.interno}}}{\text{FO}_{\text{marcador.interno}}} \right] \quad \text{Eq. [5]}$$

Onde, EF é a excreção fecal do animal (kg/d),  $\text{FZ}_{\text{marcador.interno}}$  é a concentração do marcador interno nas fezes (%),  $\text{SP}_{\text{marcador.interno}}$  é a concentração do marcador interno no suplemento (g),  $\text{FO}_{\text{marcador.interno}}$  é a concentração do marcador interno na forragem (%).

Por fim, é reconhecido que a escolha do marcador representa um passo importante quando se pretende estimar o consumo alimentar dos animais. Como todos os métodos utilizados para estimar o CMS de bovinos em pastejo possuem limitações (Berchielli et al. 2011; Ferreira et al. 2009; Detmann et al. 2004) e, segundo Carvalho et al. (2007) apesar dos avanços metodológicos, as estimativas ainda são deficientes em confiabilidade, a busca por novas substâncias (moléculas) que apresentem propriedades favoráveis se justifica.

Como alternativa destaca-se o caulim, possível marcador externo para estimar o consumo, pois se trata de um mineral cujas características evidenciam possibilidade de uso.

## CAULIM

O caulim é uma matéria-prima, contendo em grande parte o caulinita mineral argiloso. Na mineralogia sistemática, é classificada como argila de filossilicato (Silva 2007).

Devido às suas qualidades de adsorção e ausência de toxicidade primária, o uso de caulim é considerado um medicamento para prevenir uma série de materiais tóxicos, tóxicos, não apenas no meio ambiente, mas também nos organismos vivos. Pois, quando adicionado às dietas de animais, reduz a reabsorção de toxinas nocivas presentes na alimentação através da mucosa intestinal para o organismo, porque as liga firmemente e seletivamente e, assim, elimina seus efeitos tóxicos (Trkova et al., 2009).

Segundo Trkova et al. (2009) as características de adsorção e ausência de toxicidade primária do caulim possibilitam considerá-lo material efetivo na prevenção de efeitos tóxicos causados no ambiente e/ou em organismos vivos por diversos materiais.

Essa substância é formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, classificado como um argilomineral, sendo representado principalmente pela caulinita e haloisita, presente em abundância na natureza (Luz et al. 2008; Silva 2001).

Mais especificamente, segundo Luz et al. (2008) é uma substância aluminossilicato hidratado, constituído principalmente de caulinita, e sua célula unitária é expressada por  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . A caulinita é um filossilicato (argila mineral) com composição química teórica de 39,50 % de  $Al_2O_3$ , 46,54 % de  $SiO_2$  e 13,96 % de  $H_2O$ , e outros elementos em menor quantidade como ferro, manganês, magnésio, potássio e sódio.

Por fim, o caulim é inerte em ampla faixa de pH (3 a 9), apresenta fácil dispersão, possui baixa condutividade térmica e elétrica, possui pouca abrasividade (Silva 2007). E segundo o autor, o fato de o Brasil deter aproximadamente 28% das reservas mundiais de caulim, demonstra a facilidade de obtenção o que o torna candidato para servir de marcador coletivo de consumo, ou seja, apresenta baixo custo. Sendo assim, diante de todas as características apresentadas, torna-se favorável o uso da substância como marcador de consumo de animais.

## MARCADOR EXTERNO CAULIM

O fornecimento do caulim como marcador externo, por meio do suplemento de bovinos, segundo Ribeiro et al. (2018) resulta em estimativas semelhantes aos da administração via oral, por meio do aplicador de bólus. Concluindo-se que a substância além das características apresentadas, possui grande potencial de ser fornecido por meio da alimentação, não havendo a necessidade de manejo rigoroso com consequências negativas sobre o comportamento ingestivo dos animais.

O caulim por ser um composto de mineral, torna-se instável em meio ácido. Pois, dissocia-se no trato gástrico intestinal reagindo com outras substâncias orgânicas ou minerais do meio. Com isso, quando utilizado se faz necessário sua quantificação de forma indireta,

por meio de elementos não absorvidos pelo organismo animal, como o alumínio (Al) (Underwood 1977).

Ribeiro et al. (2018) observaram ausência de acurácia nos resultados obtidos nas estimativas de EF de bovinos, por meio do marcador caulim. De acordo com os autores, devido a perdas e vícios decorrentes dos processos de extração e quantificação do composto, observou-se incompleta extração do Al nas amostras, interferindo diretamente nas estimativas das avaliações. Uma vez que, utiliza-se o elemento para determinar a substância.

Avaliando os diferentes procedimentos analíticos para a determinação indireta do caulim, por meio da concentração de Al em fezes bovinas, Oliveira et al. (2018) observaram que a extração do elemento na substância por meio da digestão nitro sulfúrica sequencial (DNS) apresentou resultados semelhantes aos valores esperados pelo método de coleta total de fezes. Segundo os autores, o método sequencial permite estimar separadamente as concentrações de Al nas fases in natura (orgânica) e cinzas (mineral) em relação ao total encontrado, levando em consideração a resistência da solubilização do Al retido na fração orgânica ou na fração mineral.

Pois, de acordo com Oliveira et al. (2018) o Al contido no caulim é estritamente mineral, enquanto o retido no restante do material (fezes) pode ter origem orgânica (da forragem) ou mineral (do solo).

As concentrações de Al extraídas por meio da técnica DNS, são expressadas em diferentes proporções, ou seja, nas fezes puras 80 % do Al provém da primeira fase e os outros 20% da segunda fase, e no caulim puro ocorre o inverso. Assim, é possível presumir que o Al medido na segunda etapa seria principalmente originário do caulim (Oliveira et al. 2018).

Ainda que a separação das fases tende a auxiliar a identificação da origem do Al, o caulim apresenta altas concentrações do elemento (39,5 % de Al). Com isso, a digestão por meio dessa técnica necessita de maiores diluições do substrato, afim de se obter os resultados e que os mesmos permaneçam dentro do espectro de leitura do aparelho (Oliveira et al. 2018). Diante disso, erros acumulativos podem aparecer entre as etapas da metodologia analítica.

Então, embora o caulim apresente todas as características importante para um bom marcador de consumo de animais a pasto, os resultados superestimados apresentados por Ribeiro et al. (2018) evidenciam que o problema da substância ainda reside na metodologia analítica de extração e quantificação deste marcador. Tornando este processo alvo de maior atenção.

## BUSCA POR NOVA METODOLOGIA ANALÍTICA

Como apresentado anteriormente, a quantificação do caulim tem sido determinada através do Al presente no composto. E, normalmente o teor de Al é quantificado por meio do método analítico de colorimetria com aluminon, descrita por Bauner et al. (1966). Segundo os autores, após a amostra ser exposta a uma digestão ácida, o  $Al_3^+$  é tratado com

aluminon, sua cor é lida em espectrofotômetro e comparada aos valores estabelecidos por uma curva padrão.

As leituras dos teores de Al podem ser feitas também por meio do Plasma por Acoplamento Indutivo – Espectrofotometria de Emissão Ótica (ICP-OES) e Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) (McDowell 1992). No entanto, ambas as técnicas aqui expostas são consideradas inviáveis, pois além da demanda de grandes quantidades e diversidades de reagentes para as análises, equipamentos específicos são requeridos.

A busca por novas metodologias analíticas acessíveis, práticas, de baixo custo que promove resultados acurados, precisos e robustos para a quantificação do teor de Al no caulim, se faz necessário diante desse cenário.

De acordo com Chao & Sanzolone (1992) matérias orgânicas e inorgânicas exigem diversos ácidos fortes para o processo de digestão, como por exemplo o ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). No entanto, para completa decomposição de alguns minerais complexos, como por exemplo o silicato ( $\text{SiO}$ ), faz-se necessário o combinado dos ácidos com o ácido fluorídrico.

Nessa situação, o caulim por ser um alumínio silicato hidratado, cuja composição aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , as matrizes de silicato associadas ao Al apenas serão dissolvidas na presença HF. Pois, o flúor é o elemento mais eletronegativo existente, ou seja, possui a maior afinidade por elétrons.

Portanto, as ligações SiO em contato com o íon F são rompidas, formando SiF e a mesma é volatilizada em meio aquecido (Chao & Sanzolone 1992). Conclui-se que a partir desse processo, toda a associação do Al com  $\text{SiO}_2$  no produto caulim, será rompida liberando o Al para a completa quantificação.

Partindo-se da premissa de que o Al seja completamente extraído do caulim e disponível para determinação, é necessário fazer uma correção dos valores finais obtidos da concentração do elemento.

O elemento Al está presente no meio ambiente associado ao oxigênio, silício e outros elementos, essa ligação torna-o insolúvel em condições ambientais, como também apresenta baixas concentrações em fontes de alimentos para animais (Miller et al. 1984).

De acordo com Underwood (1977) ainda que a absorção deste elemento no metabolismo é praticamente zero, quando fornecido aos animais, seja por ingestão adicional via solo e/ou forragem, o Al é totalmente excretado por meio das fezes dos animais. Estes teores provenientes da dieta, caso não identificados separadamente, influenciaram diretamente nos resultados finais das estimativas nutricionais.

Torna-se então primordial identificar o teor de Al presente nas fezes dos animais antes de serem expostos ao estudo de digestibilidade. Ou seja, uma fase de coleta de fezes dos animais, antes do fornecimento do marcador, se faz necessária para mensurar o teor

Al provenientes de fontes externas (solo, forragem e água). A partir daí, a concentração final de Al do caulim pode ser expressa pela diferença dos teores do elemento nas fezes durante as fases pré e pós administração do caulim.

## CONCLUSÃO

Ainda que pouco se sabe sobre a eficácia do caulim como marcador de consumo, atualmente pesquisas vêm sendo aperfeiçoadas com o intuito de melhorar as metodologias analíticas propostas. Com isso, o caulim por ser uma substância inerte e com características semelhantes ao considerado um marcador externo ideal, torna-se uma possível escolha para uso em avaliações nutricionais de animais a pasto.

## BIBLIOGRAFIA

- Berchielli, TT, Andrade, P, Furlan, CL 2000, 'Avaliação de marcadores internos em ensaios de digestibilidade', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 29, no. 3, pp. 830-833.
- Berchielli, TT, Garcia, AV, Oliveira, SG 2006, 'Principais técnicas de avaliação aplicadas em estudos de nutrição', in Berchielli, TT, Garcia, AV, Oliveira, S. G (eds.), *Nutrição de ruminantes*, Funep, Jaboticabal, BRA., pp. 397-421.
- Berchielli, TT, Garcia, AV, Oliveira, SG 2011, 'Principais técnicas de avaliação aplicadas em estudo de nutrição', in Berchielli, TT, Garcia AV, Oliveira, SG (eds.), *Nutrição de ruminantes*, 2 ed. Funep, Jaboticabal, BRA., pp. 415-436
- Brauner, JL, Catani, RA, Bittencourt, WC 1966, 'Extração e determinação do alumínio trocável do solo', in Anais E.S.A.(eds), *Luiz de Queiroz*, vol.23, pp.53-73.
- Carvalho, PCF, Kozloski, GV, Ribeiro Filho, HMN, Reffatti, MV, Genro, TCM, Euclides, VPB. 2007, 'Avanços metodológicos na determinação do consumo de ruminantes em pastejo', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 36, pp. 51-170.
- Cavalcanti, AC, Saliba, EOS, Rodriguez, NM, Silva, FAE 2013, 'Indicadores do metabolismo animal' in Saliba, EOS (eds.), *Compêndio de utilização de indicadores do metabolismo animal*, GIL, Belo Horizonte, pp. 8- 38.
- Chao TT, Sanzolone, RF 1992, 'Decomposition techniques', *J Geochem Explor*, vol. 44, pp. 65-106.
- Cochran, RC, Adams, DC, Wallace, JD, Galyean, ML 1986, 'Predicting digestibility of different diets with internal markers: evaluation of four potential markers', *Journal Animal Science*, vol. 63, no. 5, pp. 1476-1483.
- Davis MP, Freethy HC, Kuehn LA and Wells JE 2014, 'Influence of dry matter intake, dry matter digestibility, and feeding behavior on body weight gain of beef steers', *J Anim SCI*, vol. 92, pp. 3018-3025.
- Detmann, E, Valadares Filho, SC, Paulino, MF 2004, 'Avaliação da técnica de marcadores na estimação do consumo por ruminantes em pastejo', *Cad. Tec. Vet. Zootec*, vol.46, pp. 40-47.
- Fernandes, HJ, Paulino, MF, Detmann, E 2012, 'Avaliação nutricional, durante a amamentação de tourinhos em pastejo recebendo suplementação proteica da amamentação à terminação', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 41, no. 2, pp. 374-383.
- Ferreira, MA, Filho, SDCV, Inácio, M, Marcondes, MLP, Paulino, MF & Valadares, RFD 2009, 'Avaliação de marcadores em estudos com ruminantes: digestibilidade', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 38, no. 8, pp. 1568-1573.
- Glindeemann, T, Tas, BM, Wang, C, Alvers, S, Susenbeth, A 2009, 'Evaluation of titanium dioxide as an inert marker for estimating faecal excretion in grazing sheep', *Anim. Feed Sci. Technol*, vol. 152, pp. 186-197.

- Horn, FP, Telford, JP, Mc Croskey, JE 1979, 'Relationship of animal performance and dry matter intake, to chemical constituents of grazed forage', *Journal Animal Science*, vol. 49, no. 4, pp. 1051-1058.
- Jardstedt, M, Hesse, A, Norgaard, P, Freundberg, L, & Nadeau, E 2018, 'Intake and feed utilization in two breeds of pregnant beef cows fed forages with high-fiber concentrations', *Journal of animal science*, vol. 96, no.8, pp. 3398-3411.
- Johnson, RM 1983, 'Animal litter and method for deodorizing animal waste with dried citrus pulp', U.S. Patent n. 4,386,580, 7 jun. 1983.
- Kozloski, GV, Perez Neto, D, Oliveira, L, Maixner, AR, Leite, DT, Maccari, M, Brondani, IL, Asnchez, LMB, Quadros, FLF. 2006, 'Uso do óxido de cromo como marcador da excreção fecal de bovinos em pastejo: variação das estimativas em função do horário de amostragem', *Ciência Rural*, vol. 36, no. 2, pp. 599-603.
- Lanzetta, VAS, Rezende, ASC, Saliba, EOS 2009, 'Validação do LIPE® como método para determinar a digestibilidade dos nutrientes em equinos', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 38, no. 1, pp. 69-74.
- Lima, JBMP, Graça, DS, Borges, ALCC, Saliba, EOS, Simão, SMB 2008, 'Uso do óxido crômico e do LIPE® na estimativa do consumo de matéria seca por bezerros de corte', *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, vol. 60, no. 5, pp. 1197-1204.
- Luz, AB, Campos, AR, Carvalho, EA, Bertolino, LC, Scorzelli, RB 2008, 'Argila - caulim', in *Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*, 2º ed., CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, BRA., pp. 2559-294.
- Marais, JP 2000, 'Use of markers', in D'Mello, JOF. (eds.) *Farm animal metabolism and nutrition: critical reviews*, The Scottish Agricultural College, pp.255-277.
- Mayes, RW, Lamb, CS, Colgrove, PM 1986, 'The use of dosed and herbage n-alkanes as markers for the determination of herbage intake', *Journal Agriculture Science*, vol. 70, no. 1, pp. 161-170.
- Miller, RG, Kopfler, FC, Kely, KC, Stober, JA, Ulmer, NS. 1984, 'The occurrence of aluminum in drinking water', *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 76, pp. 84-91.
- Mir, PS, Kalnin, CM, Garvey, SA 1989, 'Recovery of fecal chromium used as a digestibility marker in cattle', *Journal of Dairy Science*, vol. 72, pp. 2549-2553.
- Morenz, MJF, Da Silva, JFC, Aroeira, LJM, Deresz, F, Vásquez, HM, Paciullo, SC, Lopes, FCF, Elyas, CW, Detmann, E. 2006, 'Óxido de cromo e alcanos na estimativa do consumo de forragem de vacas em lactação em condições de pastejo', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 35, no. 4, pp. 1535-1542.
- Myers, WD, Ludden, PA, Nayigihugu, V, Hess, BW 2004, 'Technical Note: A procedure for the preparation and quantitative analysis of samples for titanium dioxide', *Journal of Animal Science*, vol. 82, pp. 179-183.
- Nutrient requirements of dairy cattle (NRC). 2001, 7º ed., Washington: *National Academy of Sciences*, Washington, USA, pp. 381.
- Oliveira, LOF, Ribeiro, C, Morais, MDG, Caramalac, LS, Gomes, RDC, De Abreu, UGP, Silva, J 2018, 'Técnicas de análise para estimativas da concentração de caulim nas fezes bovinas'. *Embrapa Gado de Corte-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento* (INFOTECA-E).
- Orskov, ER, Deb Hovell, FD, Mould, F 1980, 'The use of the nylon bag technique for the evaluation of feedstuffs', *Trop Anim Production*, vol. 5, pp. 195-213.
- Owens, FN & Hanson, CF 1992, 'External and internal markers for appraising site and extent of digestion in ruminants', *Journal Dairy Science*, vol. 75, no. 9, pp. 2605-2617.
- Piaggio, LM, Prates, ER, Pires, FF, Ospina, H. 1991, 'Avaliação das cinzas insolúveis em ácido, fibra em detergente ácido indigestível e lignina em detergente ácido indigestível como marcadores internos da digestibilidade', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 20, no. 3, pp. 306-312.
- Reis, RA & Silva, SC 2006, 'Consumo de forragens', in Berchielli, TT, Garcia, AV, Oliveira, SG (eds.), *Nutrição de ruminantes*, Funep, Jaboticabal, BRA., pp. 79-109.
- Reis, SF, Huntington, G, Hopkins, M, Whisnant, S, & Paulino, PVR 2015, 'Herbage selection, intake and digestibility in grazing beef cattle', *Livestock Science*, vol. 174, pp. 39-45.
- Ribeiro, CB, de Oliveira, LOF, da Graça Morais, M, Fernandes, HJ, Carneiro, MMY, Rocha, RFAT, & Rocha, DT 2018, 'Kaolin and chromic oxide under different forms of administration in a study of consumption and digestibility', *Seminário: Ciências Agrárias*, vol. 39, no.6, pp. 2607-2620.
- Rodrigues, PHM, Gomes, RDC, Siqueira, RFD, Meyer, PM, & Rodrigues, RR 2010, 'Acurácia, precisão e robustez das estimativas da digestibilidade aparente da matéria seca determinada com o uso de marcadores em ovinos', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 39, no.5, pp. 1118-1126.
- Saliba, EDCOS, Faria, EP, Rodriguez, NM, Moreira, GR, Sampaio, IBM, Saliba, JS, & Borges, ALCC 2015, 'Use of infrared spectroscopy to estimate fecal output with marker Lipe', *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, vol. 4, pp. 1-10.
- Sampaio, CB, Detmann, E, Valente, TNP, Costa, VCV, Valadares Filho, SDC, Queiroz, ACD. 2011, 'Fecal excretion patterns and short term bias of internal and external markers in a digestion assay with cattle', *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 40, no. 3, pp. 657-665.
- Schneider, BH & Flatt, WP 1975, *The Evaluation of Feeds Through Digestibility Experiments*, University of Georgia Press, Athens, USA.
- Silva, SP 2001, *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), acesso em: 10/08/2019. <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>>.
- Silva & Queiroz 2002, *Livro Métodos para Análises de Alimento*. Univers, cidade, estado, Brasil.
- Souza, JDS, Ferreira, WM, Saliba, EOS, Asad, CEP, Machado, LC, Monteiro, JR. 2005, 'Digestibilidade aparente da dieta suplementada com concentrado de leveduras vivas para avestruzes em crescimento', *Rev. Acad., Curitiba*, vol. 3, no. 3, pp. 59-66.
- Smith, AM, Reid, JT 1955, 'Use of chromic oxide as an indicator of fecal output for the purpose of determining the intake of a pasture herbage by grazing cows', *Journal of Dairy Science*, vol. 38, pp. 515-524.
- Souza, N. K. P., D. S. Pina, E. Detmann. 2012. Avaliação de Cr em amostras fecais. Detmann, E., M. D Souza, S. D. C. Valadares Filho, A. D. Queiroz, T. T. Berchielli, E. D. O. Saliba, J. A. G. Azevedo. In: Métodos para análise de alimentos. Visconde do Rio Branco: Suprema, 214p.
- Souza, J, Batistel, F, Welter, KC, Silva, MM, Costa, DF, & Santos, FAP 2015, 'Evaluation of external markers to estimate fecal excretion, intake, and digestibility in dairy cows', *Tropical animal health and production*, vol. 47, no. 1, pp. 265-268.
- Titgemeyer, EC, Armendariz, CK, Bindel, DJ 2001, 'Evaluation of titanium dioxide as a digestibility marker for cattle', *Journal of Animal Science*, vol. 79, no. 4, pp. 1059-1063.
- Titgemeyer, EC, 1997, 'Design and interpretation of nutrient digestion studies', *Journal of Animal Science*, vol. 75, pp. 2235-2247.
- Trckova M, Vondruskova H, Zraly Z, Alexa P, Hamrik J, Kummer V, Maskova J, Mrlik V, Krizova K, Slana I, Leva L, Pavlik I 2009, 'The effect of kaolin feeding on efficiency, health status and course of diarrhoeal infections caused by enterotoxigenic Escherichia coli strains in weaned piglets', *Veterinari Medicina*, vol. 54, no. 2, pp. 47-63.
- Underwood, EJ 1977, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* 4., Academic Press, New York, USA, pp. 430-432.
- Van Soest, PJ 1994, *Nutritional ecology of the ruminant*, 2º ed., Ithaca: Cornell University, New York, USA, pp. 476.
- Van Soest, PJ, Robertson, JB, Lewis, BA 1991, 'Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition', *Journal Dairy Science*, vol. 74, pp. 3583-3597.
- Vasconcellos, CHF, Veloso, JAF, Saliba, EOS, Baião, NC, Lara, LJC 2007, 'Uso da LIPE® como marcador externo na determinação da energia metabolizável de alimentos em frangos de corte', *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, vol. 59, pp. 459-465.
- Zeoula, LM, Prado, IN, Dian, PHM, Geron, LJV, Caldas Neto, SF, Maeda, EM, Dal Pra Peron, P, Marques, JA, Falcão, AJS 2002, 'Recuperação fecal de indicadores internos avaliados em ruminantes', *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, MG, vol. 31, pp.1856-1874.
- Wang, Y, Su, H, Gu, Y, Song, X, & Zhao, J 2017, 'Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update', *Oncotargets and therapy*, vol. 10, pp. 4065.