

## ESTUDO DE PROCESSO QUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DO VALOR CALÓRICO, EM PLANTAS FORRAGEIRAS

João S. Marcondes VEIGA \*  
Flavio PRADA \*  
Cassio X. MENDONÇA JR. \*

R&FMV-A/20

VEIGA, J. S. M.; PRADA, F.; MENDONÇA JR., C. X. *Estudo de processo químico para determinação do valor calórico, em plantas forrageiras. Rev. Fac. Med. vet. Zootec. Univ. S. Paulo, 13(2):295-307, 1976.*

**RESUMO:** *Procurou-se estudar um método químico, para determinação do valor calórico rápido e preciso, bem como, menos oneroso, em substituição ao consagrado método convencional — bomba calorimétrica — de procedimento por demais demorado, pela impossibilidade de serem trabalhadas várias amostras simultaneamente.*

*As modificações propostas são plenamente aplicáveis à determinação do valor calórico e em gramíneas forrageiras e a diminuição dos volumes empregados, proporcionam um baixo custo de determinação, sem que haja prejuízo na exatidão dos resultados.*

**UNITERMOS:** *Valor calórico\*; Plantas forrageiras\*; Método químico\*.*

### INTRODUÇÃO E LITERATURA

O conhecimento da composição química dos alimentos constitui-se ponto inicial para o estudo de vários problemas referentes à Nutrição Animal.

Quando HENRY e MORRISON<sup>10</sup>, em 1915, propuseram a adoção dos chamados "Nutrientes Digestíveis Totais" (N.D.T.), em substituição aos diferentes meios de exprimir o valor nutritivo dos alimentos, até então empregados, — índices de Rubner<sup>12</sup>, sistema de Atwater<sup>12</sup>, valor amido de Kelner<sup>1</sup>, para citar

alguns — aquela unidade foi aceita por grande número de especialistas, ganhando rápida aplicação.

No entanto, inúmeras restrições são feitas ao seu emprego. Assim, MAYNARD<sup>12,13</sup> teceu severas críticas aos N.D.T., como medida para avaliação de energia alimentar, face a pouca exatidão que oferece.

Em 1948, a Comissão de Nutrição Animal da Sociedade Americana de Produção Animal, recebeu e homologou a recomendação de que, em substituição ao

\* Professor Assistente Doutor.

Departamento de Produção Animal da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootécnica da USP.

termo N.D.T., fosse adotada outra unidade, a "energia digestível", expressa em calorias SWIFT<sup>20</sup>.

LOFGREEN<sup>11</sup>, em 1951, sugeriu calcular os N.D.T. não mais a partir dos nutrientes brutos e seus respectivos coeficientes de digestibilidade, porém através da determinação da energia digestível. No entanto, já em 1933, OVERMAN e GAINES<sup>17</sup> haviam preconizado, determinar-se os conteúdos de proteína, energia e seus respectivos coeficientes de digestibilidade. MITCHELL<sup>15</sup>, concordando com OVERMAN e GAINES<sup>71</sup>, considera a medida destas duas frações da ração, como o mínimo recomendado em estudos dessa natureza, ressaltando ainda que a energia alimentar deva ser obtida através de bomba calorimétrica e não por intermédio de fatores aproximados, comumente atribuídos às várias classes de nutrientes.

DONEFER<sup>9</sup> e outros, por sua vez, de CRAMPTON<sup>6,8</sup>, CRAMPTON<sup>7</sup> e outros, mostram que o valor nutritivo das forragens pode ser predito a partir do conhecimento da energia digestível. Esta unidade poderá ser obtida após ensaio de digestibilidade, cuja execução exigindo instalações e equipamentos adequados, torna-a inexecutável para as necessidades práticas. A determinação do teor energético em alimentos, fezes, ou qualquer outro substrato, por meio convencional — bomba calorimétrica — constitui-se procedimento por demais fastidioso, pela impossibilidade de serem trabalhadas várias amostras simultaneamente.

Com esta finalidade, fazia-se necessário, estudar um processo que, aliado à indispensável exatidão, permitisse executar razoável número de determinações em curto espaço de tempo.

Os trabalhos de WALKLEY e BLACK<sup>22</sup> e de ROZENTAL<sup>18</sup>, levaram O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> a proporem um método de determinação do valor calórico de compostos orgânicos, baseados na oxidação do ácido crômico.

O presente estudo tem em mira sugerir modificações, de índole quantitativa, do método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, no sentido de reduzir os elevados custos decorrentes de sua aplicação, tornando-o assim mais acessível às práticas de rotina, além de contribuir para a simplificação dos cálculos. Para tanto serão estabelecidos cotejos entre:

- a) Os coeficientes de variação do método proposto por O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> modificado, e o clássico processo da bomba calorimétrica.
- b) Os resultados médios conseguidos em diferentes intervalos de tempo, dilatando o período que separa as fases de oxidação e titulação.
- c) Os diversos métodos de avaliação do potencial energético em alimentos, incluindo o de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> modificado.

#### MATERIAL E MÉTODO

As amostras utilizadas eram constituídas de folhas e caules das seguintes plantas forrageiras: capim nativo de Botucatu — *Trachypogon polymorphus* (Hack) — capim gordura — *Melinis minutiflora* —, capim Jaraguá — *Hyparrhenia rufa* (Nees) Stapf —, Capim Colômbio — *Panicum maximum* — e um produto de nome comercial-Tarsum. As forragens provieram de diferentes regiões do Estado de São Paulo.

O material era levado à estufa a 70.°C durante tempo variável, de acordo com o grau de umidade apresentado, e em seguida triturado em moinho de facas, modelo Willey n.º 2. Finalmente, eram transferidas à estufa de 103.°C, durante 24 horas.

As determinações em bomba calorimétrica (modelo Berthelot), assim como os procedimentos químicos foram realizados com repetição. O método químico, proposto por O'SHEA e MAGUIRE<sup>10</sup> foi modificado no que diz respeito às quantidades de amostra e volumes de reagentes, com redução de três quartas

partes das preconizadas por esses autores.

O método pode ser assim descrito:

- a) 125 mg de matéria seca (M.S.) são transferidas para Erlenmeyer de 600 ml de capacidade, ao qual se adicionam 20 ml de solução 1,5N de bicromato de potássio e 40 ml de ácido sulfúrico p.a. de densidade 1,84;
- b) O frasco é deixado em repouso por hora e meia, após o que acrescentam-se 215 ml de água bi-distilada;
- c) resfriada a solução à temperatura ambiente, transfere-se para bequer de 500 ml de capacidade, alíquota de 25 ml, a qual juntam-se 10 ml de solução de iodeto de potássio (100 g de iodeto de potássio e 32 g de bicarbonato de sódio em 500 ml de solução) e, a seguir deixa-se em repouso durante 25 minutos ao abrigo da luz;
- d) 50 ml de água são adicionados e, o iodeto liberado é titulado com solução de hipossulfito de sódio 0,15N, recém-preparada;
- e) Como indicador emprega-se amido em solução, conforme TREADWELL<sup>21</sup>.

Para obtenção de um fator de correção para a solução hipossulfito de sódio, empregada a mesma solução de bicromato de potássio mencionada no item "a" do método.

Com a finalidade de averiguarem-se os coeficientes de variação da metodologia empregada, foram submetidos aos mesmos tratamentos, iguais quantidades de ácido benzoico p.a., glicose p.a. e ácido salicílico p.a..

Investigando ainda a possibilidade de proceder-se à oxidação e diluição (fase "a" e "b") em um dia e completar-se a determinação em dias subsequentes, diferentes amostras de gramíneas, colhidas ao acaso dentre as estudadas, foram oxidadas e diluídas. Alíquotas foram tomadas e tituladas com intervalos de

uma e meia, quarenta e oito e noventa e seis horas.

Durante estes períodos, os frascos permaneceram em ambiente cuja temperatura oscilou ligeiramente ao redor de 20°C.

No desenvolvimento do trabalho os contrastes estatísticos foram executados, considerando-se cada série de valores como experimento isolado e, posteriormente, reunidos em análise de variância, que obedeceu aos modelos de SNEDECOR<sup>19</sup> e BENZAS<sup>3</sup>.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preferência em estabelecer paralelo entre o método químico modificado e o processo tido como padrão — bomba calorimétrica —, em detrimento de comparações entre procedimentos químicos, deveu-se ao fato de que a primeira forma de contraste poderia invalidar as modificações propostas, enquanto a segunda — método original<sup>16</sup> face ao método modificado —, quaisquer que fossem os resultados, não comprometeriam as conclusões finais.

- a) Comparação entre os coeficientes de variação do método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, modificado, e os obtidos em bomba calorimétrica.

Como já fora destacado, o método<sup>10</sup>, em razão do alto custo dos produtos químicos empregados, torna-se extremamente oneroso. Tendo em mira este aspecto do problema, foram utilizados, volumes correspondentes a um quarto do preconizado, bem como diminuição proporcional do peso de amostra (M.S.) Este procedimento poderia ultrapassar o limite de sensibilidade do esquema O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, de molde a torná-lo impreciso.

Os resultados das investigações, conduzidas no sentido de verificar a variabilidade do método modificado, aplicado às amostras de origem vegetal e, para-

lealmente, visando surpreender eventual erro atribuível a amostragem, decorrente do reduzido peso empregado — 125 mg de M.S. —, são vistos na tabela I.

Os coeficientes de variação obtidos, apresentaram diferença favorável ao método em estudo. Assim os valores encontrados com bomba calorimétrica oscilaram de 0,44 a 6,16%, enquanto para

o método químico os limites situaram-se em 0,84 e 1,64%.

Os dados da tabela I, demonstram que as reduções de volume e peso, ora sugeridas, puderam ser efetuadas sem que o erro cometido condicionasse em coeficiente de variação superior ao encontrado nas determinações procedidas em bomba calorimétrica.

TABELA I

Valores — em Kcal por grama de matéria seca — e coeficientes de variação — em porcentagem — encontrados em diferentes amostras e determinados pelos dois métodos empregados.

Material	MÉTODO QUÍMICO				BOMBA CALORIMÉTRICA			
	(n)	média	(*)	C.V.%	(n)	média	(*)	C.V.%
Glicose	(10)	3,53	±0,01	1,30	(3)	3,68	±0,02	1,51
Ácido benzoico	(9)	6,68	±0,02	0,94	(5)	6,35	±0,03	0,44
Tarsum	(8)	4,16	±0,01	0,84	(3)	4,27	±0,11	5,78
Capim Gordura	(8)	3,88	±0,02	1,54	(5)	4,57	±0,12	6,16
Capim Colômbia	(8)	3,63	±0,02	1,64	(4)	3,96	±0,02	0,84
Capim Jaraguá	(8)	3,73	±0,01	1,02	(3)	3,82	±0,02	1,43

(n) — número de repetições

(\*) — erro da média

b) Modificação, dilatando-se o intervalo de tempo entre as fases de oxidação e titulação.

O procedimento original<sup>16</sup>, devendo ser realizado sem solução de continuidade, desde o preparo de soluções até a titulação final, constitui limitação ao número de determinações processadas diariamente.

Os resultados das observações realizadas quanto a possibilidade de proceder-se a oxidação e diluição, em um dia, e completar-se a determinação em dias subsequentes, são vistos na tabela II.

Apesar da variabilidade entre amostras, ter aumentado ligeiramente com o decorrer do tempo, a análise de variância revelou diferenças não significantes entre médias, demonstrando que, transcorrido o tempo preconizado por O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, isto é, uma hora e meia, a solução não sofre alterações apreciáveis, permitindo assim que as determinações, interrompidas em sua fase de oxidação, tenham prosseguimento normal, em dias subsequentes, ou seja pelo menos até o limite de 96 horas. Este procedimento proporciona um rendimento maior quanto ao número de amostras e evidente economia de soluções.

TABELA I I

Valores calóricos — Kcal/g de matéria seca — obtidos em plantas forrageiras, pelo método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, modificado e através de titulações efetuadas em diferentes intervalos de tempo.

Planta Forrageira	1h 30m	48 h.	96 h.
Capim Gordura	3.82	3.85	3.80
Capim Gordura	3.87	3.87	3.85
Capim Gordura	4.01	4.03	4.02
Capim Colonião	3.95	3.99	3.99
Capim Colonião	4.06	4.6	4.05
Capim Colonião	3.94	3.94	3.85
Capim Colonião	3.58	3.58	3.57
Capim Colonião	3.80	3.78	3.78
Capim Colonião	3.73	3.71	3.70
Média	3.86	3.87	3.86
C. V. %	3.58	4.05	4.15

c) Método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> modificado, em cotejo com diferentes meios de avaliação do potencial energético em alimentos.

Na tabela III estão contidos os resultados referentes aos teores de proteína bruta, extrato etéreo, carboidratos totais, matéria orgânica e cinzas, relativos às forragens utilizadas, e obtidas por ANDREASI e outros os quais proporcionam elementos para a comparação entre métodos.

1 — Método químico modificado em confronto com bomba calorimétrica.

Os resultados conseguidos, em quilocalorias por grama de matéria seca — Kcal/g M.S. —, através do processo de oxidação química, ora em estudo, e os obtidos diretamente por meio físico, em bomba calorimétrica, constam da tabela IV, colunas 1 e 2.

Os valores de energia, das trinta e duas amostras, medidos por sua capacidade redutora e consoante a fórmula I de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, foram mais baixos que os determinados diretamente na bomba, exceção feita à algumas amostras (n.ºs 2, 3, 5, 6, 18 e 32).

A comparação estatística entre as duas médias — 3,97 Kcal/g M.S. obtida na bomba calorimétrica e 3,81 Kcal afeita pelo método químico —, revelou existir diferença julgada significativa. De fato, considerando-se como teóricos, isto é 100%, os dados obtidos pelo método clássico, alcançou-se uma recuperação média de 95,6%, através do processo químico.

Por outro lado levando-se em conta que as cinzas são incombustíveis, e que seus teores apresentaram amplitude de variação entre 5,7 e 12,3 (Tabela III), este componente poderia ter influenciado

TABELA III

Composição Química das amostras, em porcentagem, sobre a matéria seca\*.

N.º	Nome Vulgar	Proteína	Extrato Etéreo	Carboidratos Totais	Matéria Orgânica	Cinzas
1	Tarsum	10.3	—	—	91.8	8.2
2	Jaraguá	4.1	1.3	85.1	90.5	9.5
3	Gordura	4.7	1.6	88.0	94.3	5.7
4	Jaraguá	5.0	1.3	83.4	89.7	10.3
5	Jaraguá	5.4	1.0	87.7	94.1	5.9
6	Jaraguá	6.1	1.2	86.6	93.9	6.1
7	Jaraguá	6.3	1.9	84.8	93.0	7.0
8	Gordura	6.7	1.7	82.5	90.9	9.1
9	Colonião	7.0	1.3	84.4	92.7	7.3
10	Colonião	7.1	1.9	83.9	92.9	7.1
11	Gordura	8.0	1.6	82.0	91.6	8.4
12	Gordura	8.6	1.3	83.2	93.1	6.9
13	Colonião	8.9	1.5	80.6	91.0	9.0
14	Colonião	8.8	1.1	77.8	87.7	12.3
15	Colonião	9.6	1.8	77.7	89.1	10.9
16	Colonião	10.0	2.0	78.1	90.1	9.9
17	Nativo	3.3	1.1	89.0	93.4	6.6
18	Nativo	3.1	1.7	85.7	90.5	9.5
19	Nativo	15.8	2.4	75.0	93.2	6.8
20	Nativo	15.6	2.3	75.2	93.1	6.9
21	Nativo	9.2	1.8	82.0	93.0	7.0
22	Nativo	10.1	1.8	81.7	93.6	6.4
23	Nativo	7.7	1.9	84.1	93.7	6.3
24	Nativo	7.5	2.1	83.5	93.1	6.9
25	Nativo	6.9	3.1	82.3	92.3	7.7
26	Nativo	6.0	2.4	83.2	91.6	8.4
27	Nativo	5.9	2.1	84.6	92.6	7.4
28	Nativo	5.8	1.8	84.6	92.2	7.8
29	Nativo	4.8	1.5	86.2	92.5	7.5
30	Nativo	4.9	1.5	86.0	92.4	7.6
31	Nativo	5.2	1.6	86.0	92.8	7.2
32	Nativo	4.4	1.8	84.1	90.3	9.7

(\*) Valores obtidos por ANDREASI e outros 1,2, exceção feita à amostra Tarsum.

TABELA IV

Valores, em quilocalorias por grama, conseguidos por diferentes métodos de avaliação da energia bruta.

N.º Amos- tra	Kcal/g de matéria seca				Kcal/g mat. org.	
	Bomba (1)	Químico (2)	Teórico (3)	Teórico (4)	Bomba (5)	Químico (6)
1	4.28	4.16	—	—	4.66	4.23
2	3.82	3.93	4.01	3.73	4.22	4.35
3	3.99	4.09	4.20	3.91	4.23	4.34
4	3.88	3.80	3.99	3.71	4.32	4.24
5	4.05	4.13	4.17	3.88	4.30	4.38
6	4.08	4.23	4.18	3.89	4.34	4.51
7	4.46	4.41	4.18	3.90	4.79	4.74
8	4.13	3.82	4.08	3.81	4.54	4.06
9	3.96	3.95	4.14	3.87	4.27	4.14
10	4.05	3.89	4.18	3.91	4.36	4.19
11	4.04	4.71	4.13	3.86	4.41	4.05
12	4.01	3.86	4.18	3.91	4.31	4.15
13	3.97	3.86	4.11	3.84	4.36	4.25
14	3.77	3.54	3.94	3.70	4.30	4.05
15	3.94	3.65	4.05	3.79	4.42	4.07
16	3.85	3.67	4.11	3.85	4.27	4.00
17	3.78	3.71	4.11	3.82	4.05	3.97
18	3.66	3.66	4.02	3.73	4.04	4.04
19	4.23	3.84	4.34	4.09	4.54	4.11
20	4.15	3.83	4.33	4.08	4.46	4.11
21	4.01	3.54	4.21	3.94	4.31	3.81
22	3.93	3.52	4.25	3.98	4.20	3.76
23	3.97	3.68	4.23	3.95	4.24	3.93
24	3.99	3.61	4.21	3.93	4.28	3.88
25	4.05	3.55	4.22	3.94	4.39	3.82
26	3.83	3.80	4.14	3.86	4.18	4.15
27	3.92	3.82	4.17	3.89	4.23	4.12
28	3.98	3.78	4.13	3.85	4.32	4.11
29	3.89	3.74	4.12	3.83	4.20	4.05
30	3.90	3.70	4.11	3.83	4.22	4.01
31	4.02	3.84	4.14	3.86	4.33	4.15
32	3.64	3.71	4.03	3.75	4.03	4.11
média	3.97	3.81	4.14	3.87	4.32	4.13
C.V. %	4.21	5.49	2.19	2.43	3.72	5.14

(1) Medidos diretamente em bomba calorimétrica.

(2) Avaliados quimicamente, pelo método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, modificado.

(3) Calculados pelos fatores adotados por CRAMPTON e outros<sup>5</sup>.

(4) Obtidos pela média dos valores de combustão dos açúcares, segundo MAYNARD e LOOSLI<sup>14</sup>.

(5) Medidos diretamente em bomba calorimétrica e relacionado à matéria orgânica.

(6) Calculados, usando o coeficiente de oxidação, obtido pela fórmula I de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, com valores sobre matéria orgânica.

intensamente os resultados conseguidos pelo processamento químico, mormente atendendo-se à diminuta amostra tomada para a determinação (125 mg).

Entretanto, os valores calculados sobre a matéria orgânica (Tabela IV, colunas 5 e 6), fez com que a média obtida na bomba se elevasse de 3,97 Kcal/g M.S. para 4,32 Kcal/g de M.O. e os coeficientes de variação decrescessem de 4,21 para 3,72%. Ao mesmo tempo, a média atribuída ao método químico, elevou-se de 3,81 Kcal/ M.S. à 4,13 Kcal/g M.O., e o coeficiente de variação de 5,49 à 5,14% respectivamente.

A comparação entre as duas séries, resultou ainda favorável à obtida diretamente na bomba, exceção feita a algumas amostras (n.ºs 2, 3, 5, 6 e 32).

A expressão dos resultados em função da matéria orgânica, não alterou o intervalo entre as duas séries pois, se por um lado propiciou elevação das médias, as diferenças entre séries de valores referentes ao método químico, sobre matéria orgânica e a fornecida diretamente por combustão, em termos de matéria seca, permaneceram estatisticamente significativas.

## 2 — Método químico modificado em confronto com constantes de combustão.

Com o objetivo de averiguar as relações existentes entre o método proposto e outros meios de avaliação da capacidade energética das plantas que constituem o presente material, foram calculados os chamados "valores brutos de combustão", empregando as constantes fornecidas por CRAMPTON<sup>5</sup> e outros, ou sejam: 5,65 Kcal/g de proteína, 9,3 Kcal/g de extrato etéreo e 4,3 Kcal/g de carboidratos totais.

Os resultados constantes da tabela IV (coluna 3), exibem a média de 4,14 Kcal/g M.S., a qual muito se aproxima da encontrada pelo método químico —

4,13 Kcal/g — sendo esta referida sobre a matéria orgânica (tabela IV, coluna 6). O teste estatístico aplicado às duas séries revelou diferenças não significantes.

Esta avaliação teórica reduziu a variabilidade entre amostras — 2,19% — mas os resultados obtidos, mostraram-se sistematicamente mais elevados em relação aos conseguidos por combustão direta (tabela IV, coluna 1), resultando uma super-estimativa da energia potencial das plantas estudadas. De fato, os níveis de recuperação calculados em relação aos alcançados pela oxidação processada na bomba, foram uniformemente superiores a 100% exceção feita às amostras de n.º 7 e 8. A recuperação média foi da ordem de 104,5%. O confronto entre as séries mostrou diferenças consideradas de significado estatístico.

De outra parte, se forem adotados os valores de combustão de 3,75, 3,96 e 4,23 Kcal/g, respectivamente, para os mono, di e polissacarídeos, preconizados por MAYNARD e LOOSLI<sup>14</sup> e convençarmos o nível de 3,98 Kcal/g, média dos níveis acima, como fator atribuído aos extrativos não nitrogenados, substituindo desta forma a constante de 4,3 Koal. referida por CRAMPTON<sup>5</sup> e outros os dados resultantes confrontados com os obtidos pelo método químico, sobre matéria seca, apresentaram média praticamente superponíveis (tabela IV, colunas 2 e 4). O cotejo estatístico revelou diferenças não significantes entre os dois sistemas de obtenção de valor energético bruto.

Estas considerações encontram apoio nas afirmativas de MITCHELL<sup>15</sup>, de que o emprego de constantes, atribuíveis a cada classe de nutriente, está sujeito a erros somente evitados através de detalhada análise quantitativa.

## 3 — Considerações sobre os coeficientes de oxidação.

Se as diversas classes de açúcares assumem tal importância na avaliação



do teor energético, não menos importante se afiguram as proteínas uma vez que já O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> chamam a atenção, para a provável presença de compostos nitrogenados, não oxidáveis pelo ácido crômico. Esses produtos formados, seriam os responsáveis pela diferença de volume da solução de bicromato 1,5N, obtida entre o teóricamente esperado — 148 ml —, para oxidar 1 g de caseína, e o volume encontrado experimentalmente — 94,65 —, por aqueles autores<sup>16</sup>. Esta diferença, expressa em termos teóricos, corresponde a 0,36 g de caseína não oxidada, o que equivale a uma perda de 2,03 Kcal/g.

A fim de corrigir esta discrepância, os autores<sup>16</sup> recorreram a equações gerais, calculando o que assim chamaram de "coeficientes de oxidação". Tal procedimento visando a correção de alguns erros, pode, no entanto, conduzir a outros, pois, em análise de rotina, trabalhando-se com plantas forrageiras, não leva-se em conta a existência de substâncias nitrogenadas não protéicas, cujo comportamento frente ao ácido crômico, ignora-se.

Na mesma linha de raciocínio, percorrida pelos autores<sup>16</sup> foram calculados os "coeficientes de oxidação", especificamente para atender a natureza das amostras, objeto deste trabalho, os quais, comparados aos obtidos pelo emprego da fórmula I de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, mostraram diferenças consideradas significativas, estatisticamente.

A hipótese retro formulada, de que os "coeficientes de oxidação", estariam ligados à natureza do alimento, parece confirmar-se quando se examinam alguns resultados, apresentados pelos autores do método<sup>16</sup>, e que figuram na tabela V. De fato, ao utilizar-se a fórmula original de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, para a obtenção dos "coeficientes de oxidação" aplicando-a apenas às amostras de origem vegetal contidas em sua tabela I<sup>16</sup> e, os valores resultantes comparados aos conseguidos diretamente na bomba, surpreendeu-se diferença tida como significativa estatisticamente, embora neste caso os valores mais elevados propendam em favor do procedimento químico (tabela V).

TABELA V

Resultados extraídos da Tabela I de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> transformados em Kcal/g M. S. — obtidos na bomba e calculados pelo processo químico.

N.º	Natureza das Amostras	Proteína	Kcal/g M. S.	
		% s. M. S.	Bomba	Químico
1	(Grass sample 1)	9,11	4,01	4,02
2	(Grass sample 2)	13,40	4,01	4,02
3	(Grass sample 3)	14,25	4,04	4,05
4	(Pollard)	15,03	3,79	3,80
5	(Grass sample 5)	15,12	4,01	4,03
6	(Glass sample 6)	17,92	4,08	4,14
7	(Grass sample 7)	18,99	4,12	4,15
8	(Grass meal)	24,68	4,87	3,98
9	(Pollard soya bean mixture)	34,14	3,99	4,11
10	(Soya bean)	54,09	4,24	4,57

É de se notar que as diferenças entre os resultados conseguidos pelos dois métodos aumentaram nas amostras de maior riqueza em proteína.

4 — Correlação entre o método convencional e o de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> modificado.

Por outro lado, investigado, a eventual existência de correlação entre a energia liberada na bomba, e a estimada através do método químico modificado (tabela IV colunas 1 e 2) encontramos-a positiva e significativa —  $r = 0,594$  — bem como entre os “coeficientes de oxidação” —  $r = 0,674$  — correlação esta calculada a partir dos valores determinados nas gramíneas que constituem o material do presente estudo, e suas respectivas porcentagens de proteína (tabela III).

Nos moldes empregados pelos proponentes do método<sup>16</sup>, procurouse, através de uma regressão linear, predizer o “coeficiente de oxidação”, baseado apenas na riqueza de proteína na amostra.

A equação obtida é a seguinte:

$$Y = 24,022 - 0,2909x$$

onde Y é o “coeficiente de oxidação” e o “x” o percentual protéico.

Os coeficientes de oxidação deduzidos por esta fórmula quando aplicados para a estimativa do valor energético das plantas, ora em estudo, forneceram dados superponíveis aos encontrados por combustão direta (tabela VI coluna 5), ao lado de atingir nível médio ideal de recuperação — 100% —.

Estudando por sua vez, o comportamento dos valores correspondentes aos volumes de bicromato de potássio a 1,5N utilizados (tabela VI, coluna 1) e as unidades de calor por grama de M.S., medidas na bomba calorimétrica (tabela VI coluna 2), o grau de associação entre as duas variáveis situou-se no limite de significância estatística ( $r = 0,348$ ).

Esta clara tendência à correlação, sugeriu o cálculo de uma regressão linear, onde a variável independente, fosse representada pela solução de bicromato de potássio. A equação obtida foi a seguinte:

$$Y = 3,378 + 0,0068x$$

onde Y representa Kcal/g M.S. e “x” o volume de bicromato em mililitros, necessários para oxidar a M.S.

O emprego desta equação mostrou resultados bem satisfatórios, ao serem contrastados com os obtidos pelo processo físico, pois as médias igualaram-se (3,97 Kcal/g) e a recuperação girou em torno de 99,9% (tabela VI colunas 2, 3 e 4). O confronto estatístico entre as duas séries, revelou diferenças não significantes. No entanto esta equação reduziu, de 4,21% a 0,86% a variação entre amostras. (tabela VI coluna 3).

Como em ambas as equações, o resultado, em Kcal/g, é função de duas variáveis, isto é, volume de solução de bicromato de potássio, e teor protéico, em porcentagem, foi calculada uma equação de regressão múltipla.

$Kcal/g = 2,587 + 0,0142x + 0,0211Y$   
onde “x” representa o volume de bicromato em ml e Y o nível percentual de proteína, conclue-se daí que o valor calórico, das gramíneas estudadas, aumenta em 0,0142% por mililitro de bicromato utilizado para oxidar uma grama de matéria seca, e, de 0,0211% por unidade percentual de proteína.

Esta equação forneceu os dados contidos na tabela VI coluna 7, os quais comparados aos do convencional — bomba calorimétrica — resultou diferenças não significativas, enquanto o nível de recuperação foi igual a 100,1% (tabela VI, coluna 8).

O confronto estatístico, considerando cada método de estimar valor calórico, como experimento isolado, permi-

tiu interpretação favorável às fórmulas propostas.

A aplicação de análise de variância, aos valores constantes das tabelas IV e VI (colunas 3, 5 e 7) conduziu a idên-

tica conclusão, ou seja, de que as diferenças entre as médias obtidas pelo método da bomba calorimétrica e as conseguidas através das fórmulas propostas, no presente estudo, foram julgadas não significantes.

TABELA VI

Volume de solução de bicromato — em mililitros —, empregando para oxidar 1 grama de matéria seca, valor calórico — Kcal/g M. S. — obtido na bomba e através de equações propostas, ao lado das recuperações — em porcentagem —.

N.º	Solução de bicromato (ml) (1)	Bomba (2)	Calculado* (3)	Recuperação% (4)	Calculado* (5)	Recuperação% (6)	Calculado* (7)	Recuperação% (8)
1	94.24	4.28	4.02	93.9	4.43	104.7	4.14	96.7
2	90.82	3.82	3.99	104.4	3.93	104.2	3.96	103.7
3	94.39	3.99	4.02	100.7	4.17	104.5	4.03	101.0
4	87.60	3.88	3.97	99.7	3.88	100.0	3.93	101.3
5	94.92	4.05	4.02	99.2	4.23	104.4	4.05	100.0
6	97.16	4.08	4.04	90.0	4.37	107.1	4.08	100.2
7	101.16	4.46	4.07	91.2	4.56	102.2	4.16	93.3
8	84.45	4.13	3.95	95.6	3.83	92.7	3.93	95.1
9	87.76	3.96	3.97	100.2	3.99	100.7	3.98	100.5
10	89.10	4.05	3.98	98.3	4.06	100.2	4.00	98.8
11	84.69	4.04	3.95	97.8	3.90	96.5	3.96	98.0
12	88.03	4.01	3.98	99.2	4.09	102.0	4.02	100.2
13	87.98	3.97	3.93	100.2	4.10	103.3	4.02	101.2
14	80.64	3.77	3.93	104.2	3.76	99.7	3.91	103.7
15	83.08	3.94	3.94	100.0	3.91	99.2	3.97	100.8
16	81.66	3.85	3.93	102.1	3.87	100.5	3.96	102.8
17	85.91	3.78	3.96	104.8	3.72	98.4	3.88	102.6
18	84.79	3.66	3.95	107.9	3.67	100.3	3.85	105.2
19	85.30	4.26	3.96	93.6	4.38	103.5	4.13	97.6
20	85.24	4.15	3.96	95.4	4.37	105.3	4.13	99.5
21	80.59	4.01	3.93	98.0	3.77	94.0	3.92	97.7
22	79.86	3.93	3.92	99.7	3.79	96.4	3.93	100.0
23	84.13	3.97	3.95	99.5	3.86	97.2	3.94	99.2
24	82.55	3.99	3.94	98.7	3.78	94.7	3.91	98.0
25	80.76	4.05	3.93	97.0	3.67	90.6	3.88	95.8
26	87.11	3.83	3.97	103.6	3.91	102.1	3.95	103.1
27	87.61	3.92	3.97	101.3	3.93	100.2	3.95	100.8
28	87.05	3.98	3.97	99.7	3.96	98.0	3.95	99.2
29	86.36	3.99	3.96	101.8	3.82	98.2	3.92	100.8
30	85.28	3.90	3.96	101.5	3.77	96.7	3.90	100.0
31	88.52	4.02	3.98	99.0	3.93	97.8	3.96	98.5
32	85.68	3.64	3.96	108.8	3.77	103.6	3.95	108.5
média	85.02	3.97	3.97	99.9	3.97	100.0	3.97	100.1
C. V. %	—	4.21	0.86	3.84	6.09	3.91	2.03	2.99

(1) Medido experimentalmente em mililitros.

(2) Obtido na bomba, por combustão direta.

(3) Calculado pela equação:  $Y = 3.378 + 0.0068x$ .

(5) Calculado, através do "coeficiente de oxidação" obtido pela equação:  $Y = 24.022 - 0.2909x$ .

(7) Calculado pela equação:  $Y = 2.587 + 0.0142(x) + 0.0211(y)$ .

(4, 6, 8) Recuperação em relação ao encontrado na bomba.

(\*) Kcal/g M.S.

## CONCLUSÕES

Considerando a pobreza da literatura sobre métodos rápidos e precisos de avaliação do potencial energético em plantas forrageiras; os resultados interpretados à luz do tratamento estatístico, a que foram submetidos; parece lícito concluir-se que:

1. A redução dos volumes originais, preconizados pelo método de O'SHEA e MAGUIRE<sup>16</sup> proporcionou evidente diminuição do custo sem prejuízo, aparente, da exatidão do método.
2. As modificações propostas para o procedimento original de OSHEA e MAGUIRE<sup>16</sup>, são aplicáveis à determinação de valor calórico de gramíneas forrageiras;
3. A fórmula proposta pelos autores<sup>16</sup> não forneceu meio eficiente para a reprodução de resultados, comparáveis estatisticamente, aos encontrados pelo emprego da bomba calorimétrica;
4. O cálculo intermediário, de um "coeficiente de oxidação" pode ser dispensado, nas plantas estudadas, quando se objetivou resultados em quilocalorias;
5. As fórmulas propostas, no presente trabalho, forneceram resultados, que melhor atendem as exigências, quando do confronto estatístico, com o método tido como padrão;
6. Apesar da variabilidade ter aumentado ligeiramente com o decorrer do tempo, a análise de variância revelou resultados não significantes quando as amostras foram determinadas após 48 e 96 horas.
7. Pesquisas deverão ser orientadas no sentido de esclarecer se cada classe de alimento tem equação geral peculiar.

RFMV-A/20

VEIGA, J. S. M.; PRADA, F.; MENDONÇA JR., C. X. *Study of chemical process for determining the caloric value in pasture plants*. Rev. Fac. Med. vet. Zootec. Univ. S. Paulo, 13(2):295-307, 1976.

**SUMMARY:** *The authors tried to study a rapid and precise chemical method for determining the caloric value in pasture plants this method should be less onerous and substitute the traditional method (calorimetric pump) which takes too much time because in it is impossible to work many samples simultaneously.*

*The alterations suggest are largely applied to determine the caloric value in forage plants and the reduction of volumes employed brings a low price of determination without prejudice in the exactness of the results.*

**UNITERMS:** *Caloric value\*; Pasture plants\*; Chemical process\*.*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — ANDREASI, F.; PRADA, F.; MENDONÇA JR., C.X.; VEIGA, J.S.M. Levantamento da composição química de plantas forrageiras oriundas de áreas delimitadas do Estado de São Paulo. Rev. Fac. Med. vet. Zootec. Univ. S. Paulo, 8(1):159-75, 1969.

- 2 — ANDREASI, F. & VILLARES, J.B. Contribuição para o estudo de plantas forrageiras. *Trachypogon polymorphus* (Hack). (prelo).
- 3 — BENZA, J. C. *Experimentación agrícola*. Lima, Ediciones Agro-ganaderas, 1954.
- 4 — BLAXTER, K.L. The nutritive value of feeds. *J. Dairy Sci.*, 39:1396-424, 1956.
- 5 — CRAMPTON, E. W.; LLOYD, L. E.; MAC KAY, V.G. The caloric value of TDN. *J. Anim. Sci.*, 16(3):541-5, 1957.
- 6 — CRAMPTON, E.W. Interrelations between digestible nutrient and energy content voluntary dry matter intake, and the overall feeding value of forages. *J. Anim. Sci.*, 16(3):546-52, 1957.
- 7 — CRAMPTON, E.W.; DONEFER, E.; LLOYD, L.E. A nutritive value index for forages. *J. Anim. Sci.*, 19(2):538-44, 1960.
- 8 — CRAMPTON, E.W. Caloric equivalent of the nutritive value index. *J. Anim. Sci.*, 21(3):628-32, 1962.
- 9 — DONEFER, E.; LLOYD, L. E.; CRAMPTON, E.W. Prediction of the nutritive value index of forages fed chopped or ground using an "in vitro" rumen fermentation method. *J. Anim. Sci.*, 21(4):815-18, 1962.
- 10 — HENRY & MORRISON. apud SWIFT, R.N.<sup>20</sup> 1957.
- 11 — LOFGREEN, G.P. The use of digestible energy in the evaluation of feeds. *J. Anim. Sci.*, 10(2):344-51, 1951.
- 12 — MAYNARD, L. A. The Atwater system of calculating the caloric value of diets. *J. Nutri.*, 28(6):443-52, 1944.
- 13 — MAYNARD, L.A. & LOOSLI, J.K. *Animal nutrition*. New York, Mac Graw-Hill, 1956.
- 14 — MAYNARD, L.A. Total digestible nutrients as measure of feed energy. *J. Nutr.*, 51(1):15-21, 1953.
- 15 — MITCHELL, H.H. The evaluation of feeds on the basis of digestible and metabolizable nutrients. *J. Anim. Sci.*, 1(2):159-73, 1952.
- 16 — O'SHEA, J. & MAGUIRE, M.F. Determination of calorific value of feeds-tuffs by chromic acid oxidation. *J. Sci. Food. Agric.*, 13(10):530-4, 1962.
- 17 — OVERMAN & GAINES. apud SWIFT, R.N.<sup>20</sup> 1957.
- 18 — ROZENTAL, L. apud O'SHEA, J. & MAGUIRE, M.F.<sup>16</sup> 1962.
- 19 — SNEDECOR, G. W. *Statistical methods*. 4th ed. Ames, Iowa State College Press, 1946.
- 20 — SWIFT, R.N. The caloric value of T.D.N. *J. Anim. Sci.*, 16(4):753-6, 1957.
- 21 — TREADWELL, F.P. *Tratado de química analítica*. 7 ed. Barcelona, Manuel Marin Editores, 1956. p. 573.
- 22 — WALKLEY, A. & BLACK, J.A. apud O'SHEA, J. & MAGUIRE, N.F.<sup>16</sup> 1962.

Aprovado para publicação em 13-9-76  
Recibo para publicação em 27-7-76