

## Técnicas de análise para estimativas da concentração de caulim nas fezes bovinas





**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**  
**Nome-síntese da Unidade Responsável**  
**Nome completo do ministério da agricultura**

**BOLETIM DE PESQUISA  
E DESENVOLVIMENTO**  
**41**

**Técnicas de análise para estimativas da  
concentração de caulim nas fezes bovinas**

*Luiz Orcirio Fialho de Oliveira*  
*Caroline Bertholini Ribeiro*  
*Maria da Graça Morais*  
*Luana Silva Caramalac*  
*Rodrigo da Costa Gomes*  
*Urbano Gomes Pinto Abreu*  
*Érikliis Nogueira*  
*Juliana Correa Borges Silva*

**Embrapa Gado de Corte**  
**Campo Grande, MS**  
**2018**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Gado de Corte**  
Av. Rádio Maia, 830, Zona Rural, Campo Grande, MS,  
79106-550, Campo Grande, MS  
Fone: (67) 3368 2000  
Fax: (67) 3368 2150  
www.embrapa.br  
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações  
da Embrapa Gado de Cortel

Presidente  
Thais Basso Amaral

Secretário-Executivo  
Rodrigo Carvalho Alva

Membros  
Alexandre Romeiro de Araújo, André  
Dominghetti Ferreira, Andréa Alves do Egito,  
Kadjah Suleiman Jaghub, Liana Jank, Lucimara  
Chiari, Marcelo Castro Pereira, Mariane de  
Mendonça Vilela, Rodiney de Arruda Mauro,  
Wilson Werner Koller

Supervisão editorial  
Rodrigo Carvalho Alva

Revisão de texto  
Rodrigo Carvalho Alva

Tratamento das ilustrações  
Rodrigo Carvalho Alva

Projeto gráfico da coleção  
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica  
Rodrigo Carvalho Alva

Foto da capa  
Luiz Orcirio Fialho de Oliveira

1ª edição  
1ª impressão (2018): eletrônico

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Nome da unidade catalogadora

---

Técnicas de análise para estimativas da concentração de caulim nas fezes  
bovinas / Luiz Orcirio Fialho de Oliveira ... [et al.]. - Campo Grande, MS :  
Embrapa Gado de Corte.  
PDF (20 p.). - (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Gado de  
Corte, ISSN 1983-9715 ; 41).

1. Alumínio. 2. Análise de laboratório. 3. Bovino. 4. Fezes. 5. Nutrição animal.  
I. Ribeiro, Caroline Bertholini. II. Moraes, Maria da Graça. III. Caramalac, Luana  
Silva, IV. Gomes, Rodrigo da Costa. V. Abreu, Urbano Gomes Pinto. VI. Nogueira,  
Eriklis. VII. Silva, Juliana C. B. VIII. Série.

(CDD 636.2)

## Sumário

---

Introdução.....	7
Material e Métodos .....	9
Procedimentos de digestão e leituras. ....	10
Resultados e Discussão .....	15
Conclusões.....	19
Agradecimentos.....	20
Referências .....	20



## Introdução

---

A determinação do consumo apresenta grande importância na nutrição animal, pois permite relacionar a quantidade de nutrientes ingerida com o desempenho animal (Berchielli et al., 2011). Em sistemas de pastejo, a determinação do consumo é complexa, quase sempre apresentando inúmeras limitações (Berchielli et al., 2006), especialmente em sua acurácia (Carvalho et al., 2007). Estimativas indiretas a partir do uso de indicadores – substâncias indigestíveis e de fácil determinação (Owens & Hanson, 1992), têm sua utilização restrita à academia, em virtude dos procedimentos necessários ao controle experimental.

A técnica experimental utilizada em pesquisas requer o manejo diário dos animais e a contenção em tronco, para aplicação dos indicadores e coleta retal de fezes dos animais por diversos dias. Por sua vez, medidas de campo pressupõem a necessidade da menor interferência nos hábitos e no comportamento do animal, principalmente na ingestão, para que os valores estimados representem, de fato, a situação real. Outro ponto limitante é o elevado custo dos produtos e das análises laboratoriais e dos indicadores comumente usados na pesquisa (óxido crômico, dióxido de titânio, etc.), além de possíveis efeitos negativos à saúde e ao ambiente (Oliveira et al., 2012).

O consumo de um suplemento e sua relação com o desempenho animal e com variações na ingestão de forragem é uma constante demanda dos produtores à indústria de ração, a qual, por sua vez, a remete à pesquisa. Neste sentido, o desenvolvimento de metodologias acuradas e facilmente aplicáveis a campo, possibilita a indústria certificar, com segurança, a estimativa de consumo dos seus produtos em propriedades específicas, abrindo mão de avaliações pouco acuradas.

Avanços nas estimativas da excreção fecal e do consumo de matéria seca (CMS) pode ser um caminho para estimativas do consumo de suplemento e/ou de pasto, o que pode ser feito por meio de estimativas de consumo total via indicadores externos e, de pasto, via indicadores internos da forragem, como a fibra detergente neutro indigestível por exemplo. Dentre os materiais potencialmente utilizáveis para aplicação como indicadores externos, está o caulim.

O caulim – argila mineral derivada da caulinita e haloisita - é uma substância comumente usada na indústria como preenchimento de fórmulas de ração e outros suplementos (Bordonalli, 1995). Por ser inerte e não digerido pelo animal, suas características o credenciam como uma alternativa interessante para os estudos de sua aplicação como indicador externo. No entanto, trabalhos sobre a utilização do caulim como indicador não são conhecidos e os estudos no Brasil ainda são incipientes. Devido à escassez de informações, a utilização do caulim também demanda estudos para padronização dos métodos para sua identificação nas fezes.

Para o alcance desse objetivo um longo caminho precisa ser percorrido, sendo essencial que a pesquisa atenda às seguintes questões:

a. Validação da técnica analítica para estimar os níveis de caulim nas fezes, a partir de concentrações conhecidas previamente;

b. Confirmação da quantidade mínima de caulim a ser administrada aos animais, a fim de que seja detectada sua concentração nas fezes de forma satisfatória;

c. Comparação do caulim com outros indicadores, nas estimativas de excreção fecal em ambientes controlados;

d. Comparação do caulim com outros indicadores, nas estimativas de excreção fecal a pasto.

Os caulins são alumino silicatos hidratados, cuja composição aproxima-se de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , o que corresponde a aproximadamente 46,5% de  $\text{SiO}_2$ , 39,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 14% de  $\text{H}_2\text{O}$  e outros elementos em menor quantidade como Ferro (Fe), Titânio (Ti), Manganês (Mn), Magnésio (Mg), Potássio (K) e Sódio (Na) (Giese Jr., 1988). Estes últimos representam as impurezas do caulim (Bordonalli, 1995). A caulinita é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre e apresenta caráter hidrofílico ou lipofóbico que é conferido pelo fato das superfícies de seus cristais serem formadas por ânions de um lado  $\text{OH}^-$  e de outro  $\text{O}^{2-}$  (Coelho et al., 2007).

Revisão sobre indisponibilidade, excreção fecal, concentração nas plantas, entre outras características levaram a escolha do alumínio como melhor alternativa para as estimativas da concentração de caulim nas fezes. Devido à sua alta reatividade natural, o alumínio ocorre na natureza combinado com oxigênio, silício, flúor e outros compostos, tornando-se insolúvel em condições ambientais e, desta forma, sua concentração em soluções aquosas e nas fontes de suprimento para os animais é extremamente baixa (Miller et al., 1984).

Além disso, o alumínio encontra-se em baixas concentrações nas forrageiras, entre 50 a 100 ppm, sendo dificilmente absorvido ou retido nos animais (Underwood, 1977). Em testes com ratos e animais de laboratório, ingerindo dieta contendo moderada quantidade de alumínio (160 a 335 ppm), praticamente todo este elemento foi excretado via fezes (Underwood, 1973).

O principal método utilizado nas determinações do alumínio é o teste colorimétrico do aluminon (Brauner et al., 1966). Após a digestão ácida, o  $Al^{3+}$  é tratado pelo aluminon (ácido aurintricarboxílico), formando um complexo colorido, sendo sua cor lida em espectrofotômetro e comparada aos valores estabelecidos por uma curva padrão. Apesar de a técnica colorimétrica apresentar bons resultados, pode-se também fazer uso da titulação indireta por meio de reações sequenciais com o hidróxido de sódio, fluoreto de sódio e o ácido clorídrico. As leituras dos teores de alumínio podem ser feitas também por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) utilizando chama de óxido nitroso e acetileno ( $N_2O/C_2H_2$ ), assim como pela técnica de ICP-OS (Espectrômetro de Massa).

Partindo-se da premissa de que o alumínio presente em amostras minerais (caulim) pode estar complexado de forma diferente às amostras orgânicas (alimentos), e que, assim sendo, reage diferentemente aos processos de digestão (por serem mais ou menos solúveis). Dessa forma, variantes no poder das soluções ácidas na etapa de digestão podem permitir a avaliação do comportamento das diferentes fontes do elemento e, talvez, sua possível identificação e quantificação.

Este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes procedimentos analíticos para a determinação direta da concentração de alumínio em fezes bovinas, visando estimar a excreção fecal de caulim.

## Material e Métodos

---

Amostras de fezes de bovinos, de caulim e de misturas de fezes e caulim nas concentrações de 3,0 e 6,0% foram preparadas no Laboratório da Embrapa Pantanal, Corumbá, MS, e processadas por diferentes metodologias para determinação de alumínio (Al). As amostras originais de fezes foram secas em estufa ventilada (65 – 70°C) por aproximadamente 72 horas e processadas em moinhos a 1 mm. Foram preparadas quatro baterias de 90

amostras cada, por meio de pesagens individuais em balança analítica de precisão, diretamente nos cadinhos, a fim de evitar erros de amostragens, conforme descrito abaixo:

Fezes puras – Caulim 0	0,500 g de fezes + 0,000 g de caulim;
Fezes 97 – Caulim 3	0,485 g de fezes + 0,015 g de caulim;
Fezes 94 – Caulim 6	0,470 g de fezes + 0,030 g de caulim;
Caulim puro – Caulim 100	0,000 g de fezes + 0,500 g de caulim.

Foram comparadas duas técnicas analíticas e duas formas de preparo das amostras (in natura ou cinzas):

- DNS – Digestão nitro sulfúrica sequencial e leitura colorimétrica;
- DNC – Digestão nitro sulfúrica das cinzas e leitura colorimétrica;
- DAS – Digestão mistura ácida sequencial e leitura por titulometria;
- DAC – Digestão mistura ácida das cinzas e leitura por titulometria.

## **Procedimentos de digestão e leituras.**

### **1. Digestão Nitro sulfúrica Sequencial (DNS):**

Etapa 1 – In Natura:

Amostras (0,500g) de caulim, de fezes puras e misturadas com caulim foram transferidas para tubos de digestão e acrescidas de 10 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado, homogeneizadas e mantidas em repouso por duas horas. Os tubos foram colocados em bloco digestor a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  e retirados após a evaporação da maior parte do ácido. Em seguida, foi adicionado em cada tubo 1 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (p.a.), e levados novamente ao bloco digestor à temperatura de até  $210^\circ\text{C}$ , tomando-se cuidado para evitar pequenas explosões e perdas de material. Considerou-se encerrada a digestão quando foi observada presença de uma fumaça branca e densa.

Procedeu-se a filtragem do material em papel filtro de alta qualidade (baixo teor de cinzas) em balão volumétrico de 25 mL, com o auxílio de uma pisseta de 500 mL adaptada a uma ponteira para o lançamento de jatos finos de água deionizada durante o processo de filtragem (extrato 1).

## Etapa 2 – Cinzas do resíduo:

Na segunda etapa o filtro contendo o material retido foi colocado em cadinhos, seco em estufa e, posteriormente, queimado em mufla (600° C). As cinzas foram novamente submetidas à digestão ácida e filtragem como descrita na primeira etapa (extrato 2).

## 2. Digestão Nitro sulfúrica das Cinzas (DNC):

### *Etapa Única*

Amostras (0,500g) de caulim, de fezes puras e misturadas com caulim foram colocadas em cadinhos de porcelana, secas em estufa e, posteriormente, queimadas em mufla (600° C). As cinzas foram transferidas para tubos de digestão e acrescidas de 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado, homogeneizadas e mantidas em repouso por duas horas. Os tubos foram colocados em bloco digestor a aproximadamente 150°C e retirados após a evaporação da maior parte do ácido. Em seguida, foi adicionado em cada tubo 1 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (p.a.), e levados novamente ao bloco digestor à temperatura de até 210°C, tomando-se cuidado para evitar pequenas explosões e perdas de material. Considerou-se encerrada a digestão quando foi observada presença de uma fumaça branca e densa.

Procedeu-se a filtragem do material em papel filtro de alta qualidade (baixo teor de cinzas) em balão volumétrico de 25 mL, com o auxílio de pisseta de 500 mL adaptada a uma ponteira para o lançamento de jatos finos de água deionizada durante o processo de filtragem (extrato 1).

### *Leitura*

As amostras submetidas à digestão nitro sulfúrica foram lidas pela técnica do aluminon (colorimetria). As leituras foram feitas em aparelho de Espectrometria UV, após preparação prévia da curva padrão. Adicionaram-se os volumes recomendados (Tabela 1) da solução padrão, da água deionizada e do HCl em tubos de 15 mL, sendo em seguida levados para aquecimento em banho-maria a 80°C por 30 minutos. Os tubos foram retirados do banho-maria e deixados para serem resfriados, antes da adição do ácido ascórbico e do acetato de aluminona. Após a adição da Aluminona, os tubos foram agitados em aparelhos Vórtex e submetidos à leitura em espectrofotômetro a 525 nm.

**Tabela 1.** Soluções e volumes usados (mL) na preparação da curva padrão.

Tubos	Solução Al (50 ppm)	Água deionizada	HCl 0,3 N	Ácido Ascórbico	Acetato de Aluminona	Volume Final	Concentração Final Al (ppm)
Branco	0,00	5,00	2,00	1,00	2,00	10,00	0,00
1	0,03	4,97	2,00	1,00	2,00	10,00	0,15
2	0,06	4,94	2,00	1,00	2,00	10,00	0,30
3	0,12	4,88	2,00	1,00	2,00	10,00	0,60
4	0,18	4,82	2,00	1,00	2,00	10,00	0,90
5	0,24	4,76	2,00	1,00	2,00	10,00	1,20
6	0,30	4,70	2,00	1,00	2,00	10,00	1,50
7	0,36	4,64	2,00	1,00	2,00	10,00	1,80
8	0,42	4,58	2,00	1,00	2,00	10,00	2,10
9	0,48	4,52	2,00	1,00	2,00	10,00	2,40

As amostras foram tratadas para correção do pH, procurando mantê-lo na faixa de 4,2 a 4,8 (média de 4,6), a fim de que as reações com a Aluminona ocorressem adequadamente, sendo o volume de base usada, aplicado nos ajustes do fator de diluição. Para as leituras, alíquotas de 1 mL foram retiradas dos extratos e tratadas da mesma forma que as soluções padrões, conforme descrito na Tabela 2.

**Tabela 2.** Soluções e volume usados (em mL) para as leituras das amostras.

Amostra	Água deionizada	Ácido Ascórbico	Aluminona	Volume Final
1,50	5,50	1,00	2,00	10,00

Determinou-se a equação de regressão dos padrões (considerando-se adequadas as curvas com  $R^2$  acima de 0,99). Aplicou-se o valor encontrado da leitura na equação de regressão, a fim de se obter a concentração estimada do Al (CEAL), em ppm ou  $\mu\text{g/mL}$ , na solução inicial. Para o cálculo da concentração de alumínio na amostra, utilizou-se a equação abaixo:

$$[Al] \mu\text{g/g} = \frac{\text{CEAL} \times \text{fator de diluição do extrato}}{\text{peso da amostra (g)}}$$

O fator de diluição considerado foi:

Primeira diluição (filtragem) – 25 mL do balão (25x);

Segunda diluição (leitura) – 1,5 mL da amostra do balão para 10 mL (6,666 x) –  $25 \times 6,666 = 166,666$ .

Terceira diluição – volume usado para correção do pH (variável). Por exemplo: volume alíquota = 1,5 mL + volume da base usada (NaOH – 1M) = 1,5 mL (diluição 2x)

Fator aplicado –  $25 \times 6,66 \times 2 = 333,33$ .

### 3. Digestão com Mistura Ácida Sequencial (DAS):

*Etapa 1 – In Natura:*

Amostras (0,500 g) de caulim, de fezes puras e misturadas com caulim foram transferidas para um Becker de 400 mL e adicionados 50 mL da mistu-

ra ácida contendo 4 partes de H<sub>2</sub>O deionizada, 5 partes de HNO<sub>3</sub> e 5 partes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a.), cobertos com vidro relógio e levados à chapa aquecedora a temperaturas de até 130°C. Esperou-se por aproximadamente 60 minutos após o início do desprendimento intenso de fumos brancos (SO<sub>3</sub>), para a retirada do Becker da chapa. Esperou-se o resfriamento da solução, adicionando-se, em seguida, 100 mL de HCl 1M e levando à chapa aquecedora até a evaporação de aproximadamente metade do volume.

Procedeu-se a filtração do material em papel filtro de alta qualidade (baixo teor de cinzas) em balão volumétrico de 25 mL, com o auxílio de uma piseta de 500 mL adaptada a uma ponteira para o lançamento de jatos finos de água deionizada durante o processo de filtração (extrato 1).

#### *Etapa 2 – Cinzas do resíduo:*

Na segunda etapa, o filtro contendo o material retido foi colocado em cadinhos, seco em estufa e, posteriormente, queimado em mufla (600° C). As cinzas foram submetidas à mesma digestão ácida e filtração semelhante à da primeira etapa (extrato 2).

#### *Digestão com Mistura Ácida das Cinzas (DAC):*

As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, secas em estufa e, posteriormente, queimadas em mufla (600° C). As cinzas foram submetidas ao mesmo processo de digestão que as amostras in natura (Etapa 1 – In Natura), descrito anteriormente.

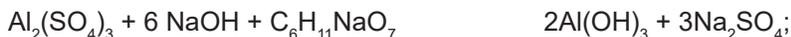
#### *Leitura*

As amostras submetidas à digestão por mistura ácida foram lidas por titulometria. Os extratos colhidos em balão de 25 mL foram transferidos para um Becker de 200 mL. Adicionou-se 25 mL de água destilada e 5 mL de Gluconato de Sódio (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NaO<sub>7</sub>) 1M a fim de promover a complexação de hidróxidos formados durante o processo de neutralização. Em seguida, adicionou-se 5 mL do indicador fenolftaleína, não observando mudança de coloração na solução em razão de sua acidez. Após a adição do indicador, adicionou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, de gota a gota até a mudança da coloração para rósea permanente.

Após esta etapa foram adicionados 30 mL de Fluoreto de Sódio (NaF) 5M para, em seguida, titular a solução final com HCl 0,05 M. O volume gasto de

HCl foi considerado para a determinação dos teores de alumínio, conforme a equação abaixo:

As reações podem ser representadas pelas equações:



A determinação de Al em percentual foi calculada conforme a expressão abaixo:

$$\text{(\%)}\text{Al}^{3+} = \frac{1.6993 \times \text{M1} \times \text{V1} \times \text{V2}}{\text{V3} \times \text{m}}$$

Onde:

M1 = molaridade da solução de HCl.

V1 = volume da solução de HCl.

V2 = volume do balão volumétrico.

V3 = volume da alíquota da solução-amostra.

m = massa da amostra.

Para efeito de comparações entre os resultados encontrados e os valores esperados de Al, amostras de fezes puras, caulim 3%, caulim 6% e caulim puro foram padronizadas e analisadas por ICP-OS no Laboratório Padrão de Análises Químicas e Ambientais (LAQAM) de referência da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Os dados foram submetidos à análise estatística pelo procedimento GLIMIX do programa SAS versão 9.12 (SAS Institute Inc., Cary, CA, EUA, 2010) em um delineamento inteiramente casualizado, sendo as médias comparadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância.

## Resultados e Discussão

---

Os valores observados de Al nas amostras de fezes (FP - Caulim), caulim 3% e caulim 6% no tratamento DNS não diferiram dos valores esperados ( $P > 0,05$ ), enquanto os valores obtidos nas técnicas DNC e DAS ficaram abaixo ( $P < 0,05$ ) do esperado (Tabela 3).

**Tabela 3.** Valores médios dos teores de Alumínio (mg/kg) esperados e observados em amostras de fezes puras (FP), misturadas com caulim e de caulim puro (CP), usando-se diferentes procedimentos de digestão.

Digestão*	Teor de Alumínio (mg/kg)			
	FP - Caulim (0%)	Caulim (3%)	Caulim (6%)	CP -Caulim (100%)
Esperado	1.213,21	3.581,53	5.949,86	79.817,84
DNS	1.120,95	3.305,94	5.503,16	74.329,62
DNC	974,00**	2.678,02**	4.396,49**	60.629,53**
DAS	1.222,34	2.445,87**	3.928,20**	50.800,75**
Média	1.132,62	3.002,84	4.944,43	66.394,43
CV (%)	18,1579	12,2101	9,6905	8,7105
Desvio	199,783	385,1611	501,7500	6.131,74

\* DNS- Digestão Nitro sulfúrica Sequencial; DNC- Digestão Nitro sulfúrica das Cinzas; DAS -Digestão com Mistura Ácida Sequencial.

\*\*Médias significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

Quando se compara os resultados obtidos de Al nas amostras de caulim, observa que apenas o método DNS apresentou resultados semelhantes aos valores esperados ( $P > 0,05$ ). Amostras de caulim apresentam elevados teores de Al, o que exige maiores diluições do substrato, a fim de que os valores permaneçam dentro do espectro de leitura do aparelho. O aumento do número de diluições realizadas nos substratos podem comprometer os resultados por meio de erros cumulativos entre as etapas do processo analítico.

Os valores observados nas amostras de fezes puras, com 3% de caulim e com 6% de caulim, nos tratamentos DNC e DAS, não se diferiram entre si ( $P > 0,05$ ) e ficaram abaixo dos valores esperados (Tabela 3). Apesar de haver dupla digestão, o método DAS não determinou eficientemente os valores do Al nas amostras com presença de caulim ( $P < 0,05$ ). Observou-se também maior amplitude entre os valores mínimos e máximos encontrados no tratamento DAS (Tabela 4), comprometendo a eficácia desta técnica.

**Tabela 4.** Valores máximos, médios e mínimos de Alumínio (mg/kg) nas amostras de fezes contendo 3% e 6% de caulim, de acordo com os tratamentos estudados.

	Tratamento*		
	DNS	DNC	DAS
Caulim 3%			
Valor mínimo	3.156,74	2.332,56	678,45
Valor máximo	3.605,60	2.922,30	4.322,55
Amplitude	448,86	589,74	3.644,10
Caulim 6%			
Valor mínimo	4.899,33	3.877,45	1.543,25
Valor máximo	5.866,23	4.976,45	7.344,23
Amplitude	966,90	1.099,00	5.800,98

\* DNS- Digestão Nitro sulfúrica Sequencial; DNC- Digestão Nitro sulfúrica das Cinzas; DAS -Digestão com Mistura Ácida Sequencial.

Os resultados obtidos pela técnica DAS foram por meio da titulometria, os quais são submetidos aos cálculos à partir do volume de reagente que neutraliza o meio, observado pela mudança de sua cor. Este procedimento, ao considerar os efeitos individuais do laboratorista, aumenta a probabilidade de erros da técnica, quando comparada às demais realizadas diretamente em equipamentos de absorção. Além disto, os resultados podem ser fortemente influenciados pela acidez do substrato digerido, a qual é resultante do volume residual contaminante da solução ácida do processo de digestão.

Os métodos sequenciais permitem estimativas separadas dos teores de Al nas fases in natura (orgânica) e cinzas em relação ao total encontrado (Tabela 5). Este procedimento leva em consideração a resistência da solubilização do Al retido na fração orgânica ou na fração mineral – o que pode ser diferente em relação à sua forma de ligação aos complexos (orgânicos e/ou minerais) existentes nas distintas frações. Esta separação poderia auxiliar a identificação da origem do Al, já que 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). Observou-se que os valores percentuais obtidos nas duas fases no método DNS foram diferentes do método DAS ( $P < 0,05$ ).

**Tabela 5.** Valores médios em percentual de Alumínio nas fases in natura e cinzas pelos métodos sequenciais (DNS e DAS).

	Método Sequencial			
	DNS (%)	EP <sup>1</sup>	DAS (%)	EP <sup>1</sup>
In natura (1ª.Fase)				
Fezes	79,21Aa	1,48	67,94Ab	6,65
Caulim 3%	38,72Ba	0,61	44,56Bb	3,94
Caulim 6%	30,89Ba	0,27	43,55Bb	3,45
Caulim	19,98Ca	0,42	41,98Bb	3,49
Cinzas (2ª. Fase)				
Fezes	20,79Ca	0,39	32,06Bb	3,14
Caulim 3%	61,28Ba	0,96	55,44Ab	4,89
Caulim 6%	69,11Ba	0,60	56,45Ab	4,46
Caulim	80,02Aa	1,71	58,02Ab	4,83

<sup>Aa</sup> Médias nas linhas seguidas pela mesma letra minúscula e nas colunas pela mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste Tukey.

<sup>1</sup>EP – Erro Padrão

Considerando-se os resultados encontrados nas amostras de fezes no método DNS, observou-se que 79,21% e 20,79% de Al foram extraídos na primeira e segunda fase respectivamente, comportamento este inverso do observado nas amostras de caulim puro, onde se encontrou os valores de 19,98% e 80,02%, respectivamente para a primeira e a segunda fase (Tabela 5). Estes resultados demonstram uma possível correlação entre a forma do composto de alumínio presente na amostra e sua resistência à digestão ácida (solubilização).

Ao considerar as duas etapas de digestão, os baixos teores de Al nas fezes puras, a elevada extração deste na primeira fase (aproximadamente 80% nas técnicas DNS e 68% na técnica DAS), e a baixa extração do Al de origem do caulim na primeira fase, é possível presumir que o Al medido na segunda etapa seja majoritariamente originário do Caulim, abrindo assim oportunidades de investigação no sentido de aplicação de modelos que permitam estimar o caulim por meio da concentração do Al nas fezes.

O alumínio possui efeito tóxico às plantas, provocado pela sua forma livre no meio intracelular e extracelular, e da sua forte afinidade pelo oxigê-

nio de compostos orgânicos como nucleotídeos, RNA, DNA, fosfolípides, lipopolisacarídeos, ácidos carboxílicos, fosfato inorgânico entre outros, causando danos aos processos de divisão e respiração celular. As plantas defendem-se do seu efeito tóxico por meio de formações de complexos estáveis resultantes da sua reação com ácidos orgânicos (cítrico, oxálico, málico, tartárico, salicílico e malônico), tornando-o complexado e inativo (Ma, 2000).

A indisponibilidade e a mínima absorção do Al no trato digestivo sugerem que o mesmo possa ser excretado possivelmente em três formas – ligado aos complexos orgânicos vegetais não degradados, ligados aos complexos orgânicos de origem microbiana, ou livre e envoltos à massa vegetal não degradada. Investigações específicas, por meio de variações nas metodologias de análise, permitirão identificar com maior clareza a participação destas frações, contribuindo ainda mais com os estudos de viabilidade do caulim para as estimativa de consumo.

As diferenças percentuais de Al medido nas duas fases ( $P < 0,05$ ), quando se compara as amostras puras de fezes ou de caulim pelas metodologias DNS e DAS, indicam que variações nas metodologias analíticas podem auxiliar nos estudos sobre a viabilidade do caulim nas estimativas de excreção fecal e de consumo (Tabela 5). O entendimento das variáveis analíticas, no que diz respeito aos aspectos de digestão das amostras, de leitura dos substratos, assim como o desenvolvimento de modelos matemáticos para esta finalidade podem ser estratégias importantes neste sentido.

## Conclusões

---

É possível identificar variações nos níveis de alumínio nas fezes adicionadas de caulim, pelas técnicas estudadas. No entanto, apenas a digestão nitro sulfúrica em duas etapas, atingiu níveis suficientemente semelhantes aos valores esperados para serem considerados satisfatórios.

Apesar de não totalmente identificadas, as diferenças dos valores de Al observados entre as duas frações na técnica nitro sulfúrica pode ser uma alternativa para o aprimoramento da identificação da origem do Al contido nas amostras, sendo estas de origem alimentar (forragem), solo ou caulim.

## Agradecimentos

---

Agradecemos o apoio da FUNDECT - Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul, da Associação Brasileira de Indústrias de Suplementação Mineral – ASBRAM, à Embrapa Pantanal, à Embrapa Gado de Corte e à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a realização deste estudo.

## Referências

---

- BERCHIELLI, T.T.; GARCIA, A.V.; OLIVEIRA, S.G. Principais técnicas de avaliação aplicadas em estudos de nutrição. In: \_\_\_\_\_ (Eds.). Nutrição de ruminantes. Jaboticabal: FUNEP, 2006. p.397-421.
- BERCHIELLI, T.T.; VEGAGARCIA, A.; OLIVEIRA, S.G. Principais técnicas de avaliação aplicadas em estudo de nutrição. In: BERCHIELLI, T.T.; PIRES, A.V.; OLIVEIRA, S.G. (Eds). Nutrição de Ruminantes. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 2011. p.565-600.
- BORDONALLI, S.P. Potencial Técnico e Econômico da Indústria do Caulim: Monitoração e um Ensaio de Projeções para a Próxima Década. 1995. 126f. Dissertação (Mestre). Universidade Estadual de Campinas – Campinas – SP. 1995.
- BRAUNER, J.L.; CATANI, R.A.; BITTENCOURT, W.C. Extração e determinação do alumínio trocável do solo. Anais... E.S.A. "Luiz de Queiroz". v.23, p.53-73, 1966.
- CARVALHO, P.C.F., KOZLOSKI, G.V., RIBEIRO FILHO, H.M.N.; et al. Avanços metodológicos na determinação do consumo de ruminantes em pastejo. Revista Brasileira de Zootecnia, 36, suplemento especial, p.151-170, 2007.
- COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. Quim. Nova, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.
- GIESE JR., R.F. Kaolin minerals: structures and stabilities. Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates, (S.W. Bailey, Ed.), v.19, p.29-66, 1988.
- MA, J.F. Role of organic acids in detoxification of aluminum in higher plants. Plant Cell Physiol., v.41, n.4, p.383-90, 2000.
- MILLER, R.G., KOPFLER, F.C., KELTY, K.C. et al. The occurrence of aluminum in drinking water. J. Am. Water Works Assoc., v.76, p. 84–91, 1984.
- OLIVEIRA, L.O.F.; SANTOS, S.A.; ABREU, U.G.P. Uso de indicadores nos estudos de nutrição animal aplicados aos sistemas de produção a pasto. Documento 120. Embrapa Pantanal, Corumbá - MS. 25p, 2012.
- OWENS, F.N.; HANSON, C.F. Symposium: External and internal markers for appraising site and extent digestion in ruminants. J.Dairy Sci., v. 75, n. 9, p.2605-2617, 1992.
- UNDERWOOD, E.J. Trace Elements: Toxicants occurring naturally in foods. Natl. Acad. Sci.; Washington, D.C., 1973.
- UNDERWOOD, E.J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition 4. Academic Press, New York, 1977. pp. 430–432.



**Embrapa**

---

*Gado de Corte*



MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO



CGPE 14745