

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Dissertação

**Sorção da fosfina em arroz armazenado em casca e efeitos na qualidade dos
grãos**

Silvia Andréia Garibaldi Pereira

Engenheira Agrônoma

Pelotas, 2019

Silvia Andréia Garibaldi Pereira

**Sorção da fosfina em arroz armazenado em casca e efeitos na qualidade dos
grãos**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Maurício Oliveira (Orientador)

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (Co-orientador)

Dr. Cristiano Dietrich Ferreira (Co-orientador)

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P436s Pereira, Silvia Andréia Garibaldi

Sorção da fosfina em arroz armazenado em casca e efeitos na qualidade dos grãos / Silvia Andréia Garibaldi Pereira ; Mauricio de Oliveira, orientador ; Moacir Cardoso Elias, Cristiano Dietrich Ferreira, coorientadores. — Pelotas, 2019.

62 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Casca de arroz. 2. Fosfina. 3. Fumigação. 4. Sorção. I. Oliveira, Mauricio de, orient. II. Elias, Moacir Cardoso, coorient. III. Ferreira, Cristiano Dietrich, coorient. IV. Título.

CDD : 633.18

Data da defesa: 28/06/2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira (orientador). DCTA-FAEM-UFPeI

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (coorientador). DCTA-FAEM-UFPeI

Dr. Cristiano Dietrich Ferreira (coorientador). DCTA-FAEM-UFPeI

Prof. Dr. Fabrício da Fonseca Barbosa. CCQFA-UFPEL

Dra. Bianca Pio Ávila. DCTA-FAEM-UFPeI

Dedico este trabalho aos meus queridos e eternos pais Enir e Eliana por todo amor, incentivo aos estudos e luz nessa jornada.

Ao meu marido Giovanni e filha Andreza pelo apoio, compreensão e carinho em todos os momentos da minha vida, inclusive os que estive ausente.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus pelo dom da vida e por sempre atender às minhas orações. À Universidade Federal de Pelotas e a Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel.

À coordenação e aos professores do DCTA em especial ao Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias e ao Prof. Dr. Nathan Vanier, aos colegas e estagiários do LABGRÃOS, pela convivência e auxílio prestado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício de Oliveira e coorientador Dr. Cristiano Dietrich Ferreira pelo empenho, atenção e comprometimento com este trabalho.

À banca examinadora que aceitou gentilmente fazer parte deste trabalho.

A todos os professores do Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

À minha irmã Fernanda por sempre me dar uma palavra de incentivo e fé.

Ao meu cunhado Juliano e sobrinhos Leonardo e Ana Clara por sempre acreditarem em mim.

À Bequisa, empresa da qual faço parte e sou grata pelo apoio financeiro e incentivo para o desenvolvimento desta pesquisa e em especial ao Dr. Engenheiro Agrônomo Arnaldo Rezende por sua fonte inesgotável de conhecimento técnico, ao diretor geral Maurício Marques e aos meus chefes Rui Salazar e Andréa Farah por toda colaboração.

À Protection, em especial ao proprietário e Engenheiro Agrônomo Tarcísio Moreira pelos inúmeros ensinamentos passados e pela ajuda na implantação do experimento.

Por fim agradeço à todas as pessoas que de alguma forma, contribuíram para a minha formação.

“Dizem que antes de um rio entrar no mar, ele treme de medo. Olha para trás, para toda a jornada que percorreu, para os cumes, as montanhas, para o longo caminho sinuoso que trilhou através de florestas e povoados, e vê à sua frente um oceano tão vasto, que entrar nele nada mais é do que desaparecer para sempre. Mas não há outra maneira. O rio não pode voltar. Ninguém pode voltar. Voltar é impossível na existência. O rio precisa de se arriscar e entrar no oceano. E somente quando ele entrar no oceano é que o medo desaparece, porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas de tornar-se oceano”. Osho

RESUMO

Pereira, Silvia Andréia Garibaldi. **Avaliação da sorção da fosfina na casca de arroz e sua influência na qualidade dos grãos**, 2019, 62f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Curso de Mestrado profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

O arroz é o segundo cereal mais cultivado no mundo. Os insetos são um dos mais importantes agentes responsáveis pelas perdas no período pós-colheita, sendo controlados principalmente por meio de inseticidas químicos. Atualmente, os métodos de controle mais utilizados são inseticidas protetores piretróides e organofosforados e a fumigação com fosfina (PH₃) como tratamento curativo. A fosfina é o método de controle de pragas mais utilizado, no entanto o seu mecanismo de interação com os grãos durante o expurgo vem sendo pouco estudado. Em alguns países como Alemanha e Índia é recomendado que se aplique uma dosagem 20% superior, principalmente quando o expurgo é realizado em arroz em casca. Objetivou-se neste estudo avaliar a sorção de fosfina na casca de arroz, nos grãos de arroz em casca, nos grãos na forma integral, bem como a qualidade industrial. Foi observada elevada taxa de sorção na casca de arroz, seguido pelo arroz em casca e arroz integral. Não foram observadas significativas alterações na qualidade industrial dos grãos de arroz. Devido a sorção, somente o arroz integral manteve a concentração acima do indicado para o controle efetivo das pragas, no entanto mais estudos devem ser realizados para verificar a eficiência no controle de pragas quando a dose é aumentada.

Palavras-chave: casca de arroz, fosfina, fumigação, sorção.

ABSTRACT

Pereira, Silvia Andréia Garibaldi. **Evaluation of phosphine sorption in rice hulls and their influence on grain quality**, 2019, 62f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Curso de Mestrado profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Rice is the second most cultivated cereal in the world. Insects are one of the most important agents responsible for losses in the post-harvest period, being controlled mainly by chemical insecticides. Currently, the most used control methods are the use of pyrethroid and organophosphorus protective insecticides and phosphine fumigation (PH₃) as a curative treatment. Phosphine is the most widely used pest control method, however its mechanism of interaction with grains during purge has been little studied. In some countries such as Germany and India it is recommended that a 20% higher dosage is applied, especially when purging is carried out on rice. The objective of this study was to evaluate the sorption of phosphine in rice hulls, whole-grain rice grains, as well as the industrial quality of rice grains. A high sorption rate was observed in rice hulls, followed by rice with rind and brown rice. No major changes in the industrial quality of rice grains were observed. Due to sorption, only brown rice kept the concentration above that indicated for the effective control of the pests, however more studies must be carried out to verify the efficiency in pest control when the dose is increased.

Key-words: rice husk, phosphine, fumigation, sorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção nacional de arroz nos principais estados (Ano de safra 2017/2018).....	19
Figura 2 - Curva de liberação do gás fosfina.....	24
Figura 3 - Decomposição do gás fosfina.	24
Figura 4 - Casca do arroz via microscopia: parte externa da casca (a), (b) e (c).	29
Figura 5 - Estrutura do grão de arroz	30
Figura 6 - Disposição dos tambores utilizados para expurgo	34
Figura 7 - Medição do gás fosfina com aparelho Silo Chek.....	34
Figura 8 - Concentração de fosfina durante o expurgo de grãos de arroz em casca, casca de arroz e arroz integral.....	39
Figura 9 – Concentração residual de fosfina dos grãos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	41
Figura 10 – Comportamento da Capacidade de reidratação dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.....	42
Figura 11 - Curvas de regressão para tempo de cocção dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.....	43
Figura 12 - Curvas de regressão para Valor L^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	44
Figura 13 - Curvas de regressão para Valor a^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	46
Figura 14 - Curvas de regressão para Valor b^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	47
Figura 15 - Curvas de regressão para capacidade de reidratação dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado	49
Figura 16 - Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.	51
Figura 17 - Curvas de regressão para o Valor L^* dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado	52
Figura 18 - Curvas de regressão para o Valor a^* dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado	53
Figura 19. Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado	55
Figura 20 - Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.	56

Figura 21. Equação de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Delineamento experimental para testar o efeito da fosfina na adsorção e qualidade industrial de arroz.....	35
Tabela 2. Capacidade de reidratação dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	42
Tabela 3. Tempo de cocção dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	44
Tabela 4. Valor L* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	45
Tabela 5. Valor a* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	46
Tabela 6. Valor b* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.	48
Tabela 7. Capacidade de reidratação dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	50
Tabela 8. Tempo de cocção dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	51
Tabela 9. Valor L* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	52
Tabela 10. Valor a* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	54
Tabela 11. Valor b* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	55
Tabela 12. Rendimento de inteiros de grãos de arroz submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	56
Tabela 13. Rendimento de quebrados de grãos de arroz submetidos ao expurgo em casca e descascado.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivo geral	17
1.1. Objetivos específicos.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. O arroz.....	18
2.2. Armazenamento de grãos.....	19
2.3. Insetos em arroz armazenado	20
2.4. Controle de insetos com fosfina	22
2.5. Fatores importantes da técnica de fumigação	26
2.6. Taxa de sorção	27
2.7. Beneficiamento e qualidade industrial	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Obtenção das amostras.....	33
3.2. Expurgo	33
3.3. Delineamento experimental	35
3.4. Avaliações	36
3.4.1. Residual de fosfina.....	36
3.4.2. Rendimento de inteiros e quebrados	36
3.4.3. Capacidade de reidratação	36
3.4.4. Tempo de Cocção.....	37
3.4.5. Perfil colorimétrico.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Sorção de fosfina	38
4.2. Influência da fosfina sobre os grãos integrais.....	41
4.3. Influência da fosfina sobre os grãos de arroz polidos	48
5. CONCLUSÕES	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

O arroz é o segundo cereal mais cultivado no mundo e consumido por cerca de 2/3 da população mundial. A produção mundial de arroz é ao redor de 735 milhões de toneladas (base casca). A Ásia é responsável por cerca de 90% da produção mundial de arroz, e o Brasil o maior produtor não asiático (FAO, 2018).

Por se tratar de uma cultura sazonal o arroz é armazenado por longos períodos de tempo para suprir a demanda anual de consumo, mas também como estoque permanente, principalmente nos armazéns do governo. Durante o armazenamento o arroz está sujeito a diversas alterações químicas, enzimáticas e físicas que podem degradar a sua qualidade nutricional e seus atributos de consumo. O arroz pode ser atacado por inúmeras pragas, entre as quais destacam-se os insetos.

Os relatos da literatura mostram que as perdas causadas por insetos são estimadas em 10 a 20 %, sendo as maiores encontradas em países em desenvolvimento. Entre as principais características, os insetos apresentam elevado potencial biótico (alta taxa reprodutiva), polifagia (se alimentam de diferentes tipos de grãos) e ainda infestação cruzada, podendo infestar o produto tanto no campo quanto no armazenamento, como é o caso do inseto *Sytophilus sp.* e ainda resistem a baixas concentrações de oxigênio. Conhecendo o potencial destrutivo dos insetos, é essencial que se realize algum tipo de controle, visando a eliminação e/ou redução da população.

Existem vários métodos que podem ser usados isoladamente ou em combinação para o controle de insetos de grãos armazenados, métodos físicos como temperatura, umidade relativa do ar, atmosfera controlada, uso de pós inertes na dessecação, remoção física, radiação, luz e som, métodos químicos como tratamento preventivo com inseticidas líquidos organofosforados e piretróides, métodos biológicos como a utilização de inimigos naturais e ainda o método curativo como a fumigação com fosfina (PH₃).

A fosfina (PH₃ proveniente de fosfeto de alumínio ou de magnésio) é o método de controle de insetos mundialmente mais utilizado em grãos armazenados e desde que bem manejado, apresenta alto nível de controle e fácil penetração na massa de grãos. A eficiência na liberação da fosfina é influenciada pela umidade, temperatura e tempo de exposição, podendo ser aplicada na forma de comprimidos, pastilhas ou sachês. Cada apresentação comercial, na forma de comprimido de 0,6g, pastilha de 3g e sachês de 34g libera 1/3 de fosfina. A fosfina controla os insetos em todos os

seus estágios de desenvolvimento, ovo, larva, pupa e adulto, desde que respeitada a concentração e tempo de exposição e ainda apresenta algumas vantagens quando comparada com outros fumigantes, como dosagens relativamente baixas, segurança na aplicação, baixo custo x benefício, além de não deixar resíduos químicos nos produtos expurgados. A fosfina atua no sistema respiratório dos insetos inibindo a respiração, enquanto outros inseticidas líquidos atuam no sistema nervoso do inseto, por esse motivo é mais difícil causar resistência. Quando se fala em resistência à fosfina, temos geralmente uma população de uma espécie de insetos resistentes e isso é bom porque na medida que se tem populações individuais, não se tem uma espécie resistente à fosfina.

A difusão da PH_3 é auxiliada pela movimentação do ar existente no interior da massa de grãos armazenados em silos, armazéns graneleiros e pilhas de sacarias (correntes de convecção). A densidade da fosfina é de 1,2 facilitando assim com que se misture com o ar que tem densidade igual a 1 rapidamente e cada 1g de fosfina (3 g de fosfeto de alumínio), equivale a 720 ppm.

Sob condições ótimas são definidas as doses recomendadas para o controle de pragas, baseadas na concentração do gás fosfina e o tempo de exposição. No entanto existem alguns processos que podem reduzir a exposição dos insetos à fosfina como vazamento da estrutura e sorção, sendo que apenas o fator vazamento é controlável, pois a fumigação em estruturas bem vedadas irá minimizar a perda de fosfina por fugas.

Em contato com os grãos, os compostos químicos presentes nos inseticidas podem sofrer reações que reduzem a sua capacidade de controle das pragas. A fosfina é um bom exemplo sobre como pode haver interação dos compostos químicos com os grãos.

Existem poucos resultados de pesquisa sobre o assunto, mas alguns países como Alemanha e Índia já recomendam que se aplique uma dosagem de fosfina de no mínimo 20% superior a atual que é $6\text{g}/\text{m}^3$ do produto comercial, para que se atinja a concentração ideal do gás no interior da massa de grãos, principalmente para o arroz em casca. O arroz apresenta ao redor de 20% de casca, com alta concentração de sílica que contribui para que ocorra adsorção, fenômeno de retenção na superfície do grão, resultando em perda progressiva de fosfina gasosa, com o potencial para reduzir a eficácia da fumigação com fosfina.

Estudos precisam ser realizados para conhecimento de como este fumigante interage com o próprio grão.

1.1. Objetivo geral

Avaliar a sorção de fosfina na casca de arroz, nos grãos de arroz em casca e grão integral, bem como a qualidade industrial de arroz.

1.1. Objetivos específicos

Avaliar a concentração do gás fosfina durante o expurgo na casca de arroz, arroz em casca e integral.

Quantificar o residual de fosfina logo após o expurgo e depois do período de carência de 4 dias.

Determinar a qualidade industrial dos grãos após o expurgo de arroz em casca e integral durante o armazenamento por 90 dias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O arroz

O arroz é o segundo cereal mais cultivado no mundo, pois é uma das principais fontes de energia devido à alta concentração de amido, proteínas, minerais e vitaminas do complexo B (BAO et al., 2004; HEINEMANN et al., 2005). Conforme informações da Conab (2019) e segundo dados mais recentes do USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) a produção mundial para o grão base beneficiado ficará em 487,8 milhões de toneladas na safra 2018/19 ou 735 milhões de toneladas base casca, retração de aproximadamente 800 mil toneladas em relação à safra 2017/18. Esse resultado é reflexo principalmente da expectativa de retração na produção chinesa em função de uma redução na área, apesar da retomada da produção norte-americana. A Ásia é responsável por cerca de 90% da produção mundial de arroz.

No continente americano, o Brasil se destaca como maior produtor, sendo também um dos maiores do mundo (FAO, 2018). A sua produção data dos primórdios da colonização brasileira e é uma atividade econômica difundida no país, com sua concentração na Região Sul, onde se destaca o Rio Grande do Sul como maior produtor. A maior parte da produção ocorre em 5 estados: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Mato Grosso, Maranhão, Tocantins (Figura 1) (BRASIL, 2018).

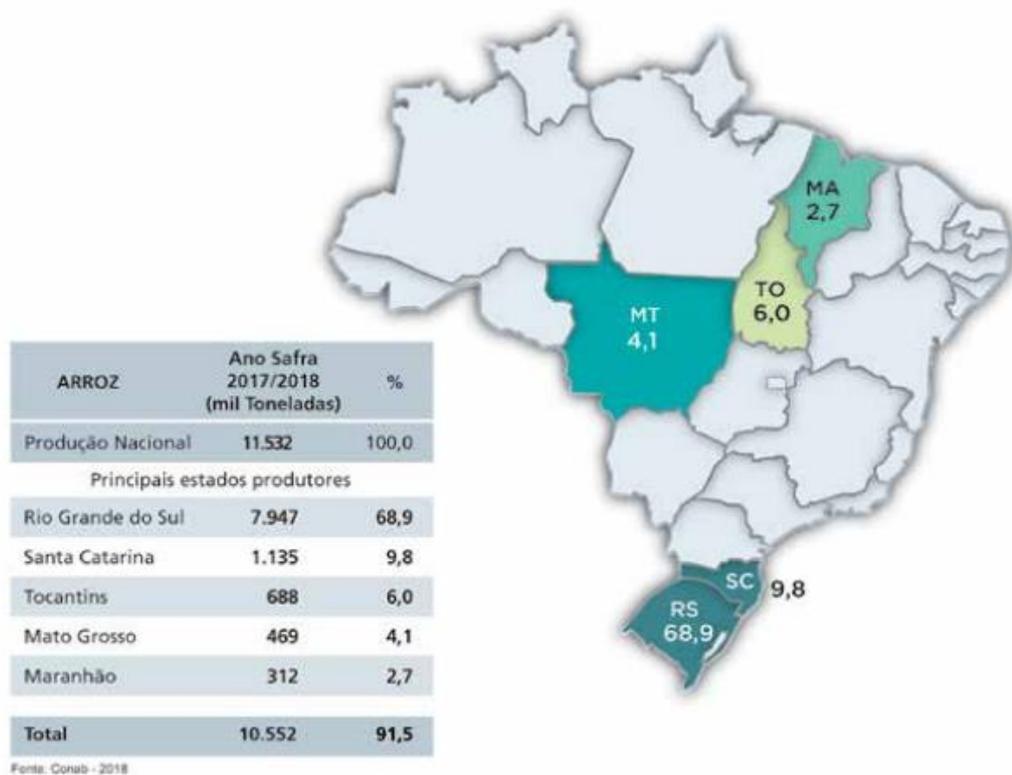


Figura 1 - Produção nacional de arroz nos principais estados (Ano de safra 2017/2018).
Fonte: CONAB (2018)

Conforme os dados apresentados pelo CONAB na safra 2017/2018 no Rio Grande do Sul concentrou-se 68,9% da produção nacional e nos demais estados citados totalizaram 22,6%, demonstrando a importância da região no abastecimento brasileiro deste grão. No período de safra 2018/2019 existe uma estimativa de produção em dezembro de aproximadamente 11,3 milhões de toneladas, sendo considerada uma das principais culturas de grãos produzidas no país (CONAB, 2018).

Por se tratar de uma cultura sazonal consumida durante todo ano, o arroz necessita de armazenamento. No processo de produção agrícola, a armazenagem está diretamente agregada ao sistema logístico, e, segundo Azevedo et al. (2008), com os avanços tecnológicos, os processos de armazenagem devem contribuir com a manutenção da qualidade dos grãos, aumento da velocidade do fluxo dos produtos e redução de custos, atendendo às exigências do mercado.

2.2. Armazenamento de grãos

O armazenamento é uma rede indispensável para o setor agrícola, já que é responsável por receber a produção, conservá-la em condições físicas, químicas e

biológicas ideais para, então, redistribuí-la posteriormente ao consumidor, sendo que a produção de grãos é periódica, enquanto que a necessidade de alimentação é ininterrupta (PUZZI, 2000). Os grãos de arroz, quando armazenados, fazem parte de um ecossistema cujos elementos bióticos (insetos, fungos, fermentos, etc.) e abióticos (temperatura, umidade, pressão, etc.) interagem com os grãos armazenados. A temperatura e umidade dos grãos são fatores que podem ser controlados que por sua vez promovem o favorecimento ou não da ação dos fatores bióticos. A alteração de um fator abiótico ou mais poderá contribuir para promover um melhor controle da ação dos fatores bióticos na massa de grãos armazenados. Os fatores abióticos, como temperatura da massa de grãos e umidade do produto constituem elementos determinantes na ocorrência de insetos, fungos e degradação da qualidade do produto durante a etapa de armazenamento. (SCHIAVON, 2012).

Segundo Silva et al. (1995), durante o armazenamento pode ocorrer o ataque de insetos e roedores que, junto aos fungos, causam diminuição do peso do produto, fermentação, rancificação dos lipídeos e outros processos que alteram as propriedades sensoriais do material armazenado. Para prevenir essas transformações criou-se a Instrução Normativa Nº 03, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, publicada no Diário Oficial da União em 18/01/2010, que estabelece que as unidades armazenadoras para produtos a granel, em nível de fazenda, coletoras e intermediárias, devem ser dotadas de sistema de aeração, em condições operacionais adequadas.

As aplicações das normas técnicas para armazenagem possibilitam um prolongamento da vida útil do grão, podendo ser disponibilizado no momento em que for necessário, permanecendo limpos e secos até a retirada para consumo, evitando perdas quantitativas e qualitativas (LORINI, 2008).

A temperatura e umidade de armazenamento, além da limpeza do local, ajudam na prevenção da proliferação das pragas que infestam os grãos armazenados. O expurgo deve ser feito sempre que necessário, evitando que os insetos, roedores e fungos prejudiquem a qualidade do grão (LORINI et al., 2015).

2.3. Insetos em arroz armazenado

Várias espécies de pragas são encontradas em arroz armazenado e seus subprodutos, sendo que os insetos são um dos mais importantes agentes

responsáveis pelas perdas no período pós-colheita. Os insetos que se desenvolvem em arroz armazenado apresentam características de acordo com o ambiente em que se encontram e quanto maior o período de armazenamento, maior será o risco de infestação de insetos, fungos etc., resultando em perda de qualidade. Os insetos apresentam tamanhos pequenos em torno de 2-3mm e estão adaptados a viver em ambientes muito secos e escuros, onde outros organismos não sobreviveriam, além de possuírem uma característica importante que é o elevado potencial biótico (LORINI, 2008).

Como foi mencionado anteriormente, a temperatura é um dos fatores ambientais que interferem diretamente no desenvolvimento da população dos insetos, pois é um fator regulador da temperatura dessas pragas, que não possuem um sistema de termo regulação (pecilotérmicos). A atividade desses insetos-pragas é geralmente elevada devido a condições climáticas favoráveis, isto é, temperaturas maiores que 25°C e umidade relativa (UR) maiores que 50% (LORINI, 2008).

Alterações químicas, bioquímicas, físicas e microbiológicas podem acontecer durante o armazenamento. A velocidade e a intensidade desses processos dependem da qualidade intrínseca dos grãos, do sistema de armazenagem utilizado e dos fatores ambientais durante a estocagem. As alterações que ocorrem durante o armazenamento são refletidas em perdas quantitativas e/ou qualitativas. As quantitativas refletem o metabolismo dos grãos e/ou organismos associados, resultando na redução do conteúdo de matéria seca. No entanto, as qualitativas são devidas, sobretudo às reações químicas e enzimáticas, à presença de materiais estranhos, impurezas e ao ataque microbiano, resultando em perdas de valor nutricional, germinativo e comercial, além da possibilidade da formação de substâncias tóxicas no produto armazenado, se o processo não for adequadamente conduzido (ELIAS; OLIVEIRA; VANIER, 2017)

Dentre todos esses fatores, os insetos são responsáveis por grandes perdas na pós-colheita de grãos, atingindo valores muitas vezes superiores a 10% da produção total do país (LORINI et al. 2002). Dados de alguns autores mostram muitas vezes valores que atingem até 20% da produção brasileira (GALLO et. al., 2002). Ao fazer uma relação simples, considerando uma perda de 10% o menor valor encontrado na literatura como causa de perdas por insetos na pós-colheita de grãos - e a produção na safra 2018/2019 de aproximadamente 237,3 milhões de toneladas, teremos um valor mínimo de 23,7 milhões toneladas de grãos perdidos anualmente

no Brasil. Este valor pode ser considerado elevado quando observamos o índice da população brasileira que sofre com a falta de alimento. Segundo a FAO e um grupo de agências da ONU (2008), em 2017 aproximadamente 5 milhões de brasileiros passaram fome (CHADE, 2018).

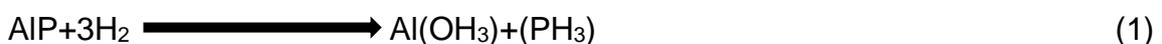
Atualmente, a disponibilidade de inseticidas registrados para controle de pragas de grãos e sementes armazenados é baixa, o que limita a alternância de ingredientes ativos, recomendável para evitar a seleção e aumento de insetos resistentes. Esses fatores, aliados a muitos outros, têm contribuído para que ocorram elevadas perdas, tanto em quantidade como em qualidade (LORINI et al., 2015).

2.4. Controle de insetos com fosfina

Quanto mais longo o período de armazenamento, maiores são os riscos de infestações por insetos e ação de fungos, resultando em perda de qualidade. O controle dos insetos-praga de produtos armazenados é realizado no Brasil principalmente por meio de inseticidas químicos. Atualmente, os métodos de controle mais utilizados são por inseticidas protetores piretróides e organofosforados e a fumigação com fosfina (PH₃) como tratamento curativo. Esse processo pode ser feito em armazéns, em silos de concreto, em câmaras de expurgo, em porões de navios, sempre respeitando três condições básicas e que interagem entre si: dosagem, vedação e tempo de exposição (LORINI et al., 2015).

A utilização da fosfina como fumigante foi estabelecida na Alemanha em 1937, a partir de experiências realizadas pelo Dr. Werner Freyberg Strasse (BEQUISA, 2017). O tratamento curativo consiste na aplicação do fumigante na forma sólida em comprimidos, pastilhas e sachês de fosfeto de alumínio (AIP) que em contato com o ar transforma-se em gás, promovendo a eliminação desses insetos, em todos os seus estágios de desenvolvimento (ovo, larva, pupa e adulto), agindo no seu sistema respiratório (LORINI et al. 2015).

O produto é composto por fosfeto de alumínio, inertes e coadjuvantes que reagem com a umidade atmosférica para produzir fosfina (PH₃), conforme a equação 1:



Fatores como calor e umidade do ar aceleram a reação enquanto que o frio e o ar seco têm efeito oposto, assim quando a temperatura e umidade do local fumigado forem elevadas, a decomposição do fosfeto de alumínio pode completar-se em menos de 2 dias e sob temperaturas moderadas e baixa umidade, a decomposição pode completar-se em 3 dias ou mais. A reação começa lentamente e vai acelerando gradualmente até a completa reação do fosfeto de alumínio (PROCEDIMENTOS, 2008).

Quando o frasco do produto é aberto, inicia-se a reação do fosfeto de alumínio, liberando gás fosfina, extremamente tóxico, por esse motivo devem ser utilizados os equipamentos de segurança para aplicação como: máscara anti-gás classificadas como gases ácidos e vapores orgânicos, luvas de borracha para manuseio do produto, macacão, capacetes e cintos de segurança para escaladas e equipamentos para detecção da presença de concentração de fosfina no ambiente (PROCEDIMENTOS, 2008).

Cada grama do produto fosfeto de alumínio libera um terço de seu peso em fosfina (PH₃), por exemplo um comprimido fumigante de 0,6g libera 0,2g de fosfina, uma pastilha de 3g libera 1g de fosfina. A fosfina é um gás incolor além de ser uma molécula extremamente volátil e com alta pressão de vapor, contém carbamato de amônia, que libera amônia e que serve como gás de alarme e dióxido de carbono, gases anti-chamas que atuam como agentes inertes servindo para reduzir os riscos de inflamabilidade conforme a equação 2:



A fosfina pode levar até dois dias para liberar totalmente no ambiente em condições de laboratório, dependendo da apresentação comercial, pastilhas 3g, comprimidos 0,6g e sachês 34g, conforme a figura 2.

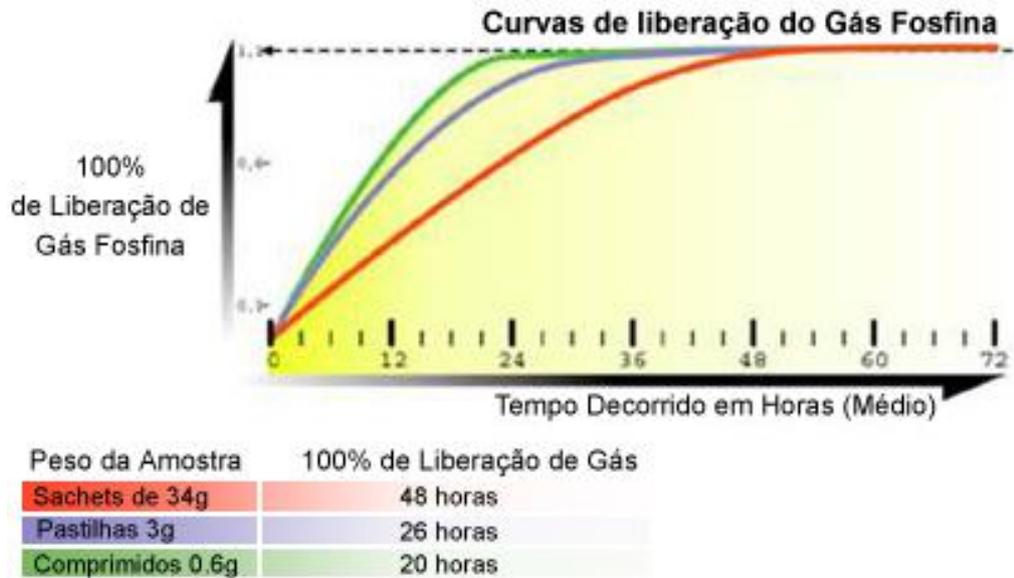


Figura 2 - Curva de liberação do gás fosfina.
 Fonte: Bequisa (2017).

A liberação se dá de forma mais lenta para garantir a segurança do aplicador, pois quando a garrafa é aberta, há liberação de amônia, o gás de alerta (PROCEDIMENTOS, 2008).

O resíduo da aplicação do Fosfeto de Alumínio após a decomposição, consiste em um pó de cor cinza claro composto de hidróxido de alumínio, que é uma substância inerte, não tóxica ao homem e aos animais, porém podem conter partículas de fosfeto de alumínio não decompostas e impregnadas ao pó. Por esse motivo deve-se seguir as recomendações do manual ou bula do fabricante e desativar o pó residual pelo método úmido ou seco, conforme descritos no manual técnico do produto (PROCEDIMENTOS, 2008).

A decomposição do PH₃ na atmosfera, se dá conforme ilustração abaixo:

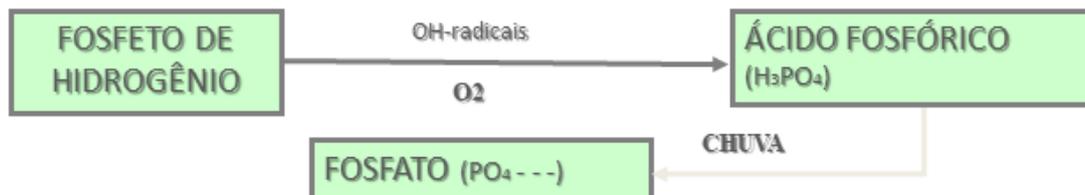


Figura 3 - Decomposição do gás fosfina.
 Fonte: Bequisa, 2017

O fosfeto de hidrogênio ou fosfina reage com oxigênio e alguns radicais livres que existem na atmosfera, se transforma em ácido fosfórico (H₃PO₄) e volta como

fosfato (PO_4) através da chuva. Esse processo ocorre muito rápido, não atingindo a estratosfera.

Os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos são de 0,1ppm ou 0,1mg/kg para grãos, conforme o índice monográfico da ANVISA, porém estes valores nunca são alcançados quando respeitadas as práticas de aeração e período de carência recomendadas na bula e manual técnico do fabricante. O gás é absorvido por via oral e inalatória e a fosfina é facilmente oxidada, sendo excretada na urina como hipofosfito ou como fosfina dissolvida, não sendo cumulativa nos tecidos do corpo (PROCEDIMENTOS, 2008).

Segundo WHO o limite de exposição ocupacional para fosfina em vários países difere de $0,1\text{mg}/\text{m}^3$ a $0,5\text{ mg}/\text{m}^3$, por um período prolongado. No Brasil pode ser tolerado pelo homem, uma concentração de $0,4\text{mg}/\text{m}^3$ (0,23 PPM) durante uma exposição de 8 horas por vários dias, sendo que frequentes exposições a concentrações acima do permissível, podem causar intoxicações (PROCEDIMENTOS, 2008).

A fosfina pode ser detectada por papéis de filtro impregnados com nitrato de prata, onde ocorrerá uma reação formando fosfeto de prata detectando a presença do gás caso haja escurecimento do papel no ambiente de fumigação. A cromatografia gasosa é o método mais sensível para determinação do conteúdo de fosfina em amostras de ar (PROCEDIMENTOS, 2008).

A operação de fumigação apesar de simples deve ser sempre entendida como uma ação técnica onde parâmetros de temperatura do ar e do ambiente, umidade relativa do ar, nível e tipo de infestação, cálculo da dosagem, material para vedação e possibilidade efetiva de vedação, devem ser considerados para o seu sucesso e segurança (REZENDE, 2012).

Para a boa eficiência do expurgo, a distribuição do gás deve ser uniforme em todos os pontos da massa de grãos ou sementes a serem tratadas, controlando assim todas as pragas, nas suas diferentes formas do ciclo de vida (LORINI et al., 2015). A taxa de liberação do gás fosfina proveniente das pastilhas fumigantes, determinará o tempo necessário para a mortalidade total das pragas e eficiência do processo de expurgo. A fosfina apresenta grande poder de expansão, penetra na massa de grãos ou outros materiais, difundindo-se em todas as direções, atravessando o produto a ser fumigado e matando todas as formas do inseto em seu interior. A difusão da fosfina é auxiliada pela movimentação do ar existente no interior da massa de grãos

armazenados em silos, armazéns graneleiros e pilhas de sacarias (correntes de convecção). Os grãos e sementes são seres vivos, que respiram normalmente, com tendência a aquecer o interior da massa de grãos, facilitando a movimentação do gás. A fosfina mata os insetos agindo no seu sistema respiratório, inibindo sua respiração. Por este motivo, é mais difícil desenvolver resistência genética dos insetos ao gás, ao contrário dos inseticidas fosforados e piretróides que agem no sistema nervoso dos insetos, permitindo com isto que os mesmos desenvolvam mecanismos fisiológicos de resistência (REZENDE, 2012).

2.5. Fatores importantes da técnica de fumigação

A fosfina apresenta algumas vantagens quando comparada com outros fumigantes, como dosagens relativamente baixas, segurança na aplicação, bom custo x benefício no controle de pragas de grãos armazenados, sem deixar resíduos químicos nos produtos expurgados. No entanto alguns fatores devem ser levados em consideração para a aplicação do fumigante. Muitas deficiências nas fumigações hoje em dia, ocorrem devido a fatores como: períodos de exposição mais curtos (3 a 5 dias), dosagem inadequada, falha na medição dos níveis do gás fosfina e falhas na manutenção das concentrações do gás durante o período de exposição (LIMA JUNIOR et al., 2012).

A dosagem, estabelecida pelo fabricante, deve sempre levar em conta uma vez que o inseticida se apresenta na forma gasosa e expande-se por todo o espaço do local ou o volume de produto a ser tratado. O cálculo da dosagem é sempre em m^3 e a vedação, por sua vez, é o principal fator a ser considerado na estratégia da fumigação, uma vez que ela garantirá a dosagem recomendada (BOND, 2000).

Evita-se sempre calcular a dosagem por tonelada devido as diferentes densidades de cada grão. No caso do arroz deve ser considerado a densidade de 580 kg/m^3 (valor tabelado) (PROCEDIMENTOS, 2008).

A velocidade de difusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de seu peso molecular. Assim, um gás leve como a fosfina (Massa molar = 34 mol/L), permite que se difunda mais rapidamente, sendo que essa velocidade varia também com a temperatura. Desta forma, a fosfina penetra muito mais rápido no ar quente do que no ar frio. Quando o expurgo se processa no interior de uma massa de

produtos, a difusão é modificada pelo fenômeno de sorção do fumigante (CELARO, 2018).

As concentrações do gás fosfina durante a fumigação devem ser monitoradas, pois o sucesso do expurgo, ou seja, para que todas as fases de vida de insetos sejam eliminadas, a concentração de fosfina deve ser mantida por no mínimo 400 ppm por pelo menos 120 horas (DAGLISH et al., 2008; LORINI et. al., 2015).

O produto pode inflamar-se espontaneamente quando atingir uma concentração de 27,2g/m³ de fosfina. Em contato com o calor e umidade o produto libera vapores inflamáveis que podem elevar a temperatura no local e causar autoignição (PROCEDIMENTOS, 2008).

2.6. Taxa de sorção

No expurgo, a colisão das moléculas do gás com as moléculas do ar tende a frear a difusão do gás através dos produtos tratados, enquanto pouco a pouco ocorre a sorção. Diferenciam-se dois tipos de sorção: a adsorção, fenômeno de retenção na superfície e a absorção, fenômeno de maior profundidade (CELARO, 2018).

Durante a fumigação, a concentração de gás dentro do ambiente fumigado é reduzida, principalmente devido à sorção do fumigante pelo grão, além de outros fatores como perda de gás pela estrutura. A sorção de fumigantes é influenciada pelo tipo de produto fumigado, histórico da fumigação anterior, teor de umidade, tamanho e composição das partículas, tempo de exposição e dose (RAJENDRAN, 2007).

Os fatores temperatura, umidade e dose do fumigante, devem ser considerados, para entender o impacto da sorção na concentração de fosfina. O aumento da dose mostrou uma redução para metade da taxa de sorção (DAGLISH, 2008).

Quanto maior a temperatura, menor é a concentração necessária do fumigante, podendo-se dizer que isto é devido ao aumento da taxa respiratória dos insetos. O aumento da temperatura também melhora a difusão dos fumigantes, tornando-os mais expansivos e diminuindo a adsorção. Temperaturas abaixo de 10°C não são recomendadas para realizar a fumigação. A quantidade de água no produto fumigado é inversamente proporcional à adsorção do fumigante (CELARO, 2018). Devido ao aumento da tolerância e ao desenvolvimento de resistência em insetos de produtos armazenados, nos últimos anos tem havido mais estudos relacionados aos

fumigantes, onde anteriormente o fator sorção dada por uma determinada mercadoria, era considerada insignificante quando comparado com outros fatores, isto é, tipo de estrutura de armazenamento, dose e tempo de exposição. O fator sorção se tornou importante para determinar se uma concentração letal de fumigante é obtida sob condições suficientemente herméticas e sendo assim foi analisado em várias *commodities* alimentares como cereais, oleaginosas, especiarias, etc. Nestas *commodities* a concentração requerida para total mortalidade dos insetos não foi alcançada no período final de fumigação. Sendo que foi verificado altos níveis de adsorção nessas mercadorias, chegando até a 90% (RAJENDRAN et.al., 2007). Neste mesmo trabalho citado foi constatado que o arroz em casca apresentou um alto poder de adsorção, mostrando valores maiores que 70%, utilizando uma dose padrão de $2\text{g}/\text{m}^3$, não atingindo a concentração requerida de 1000 ppm no final dos 7 dias de fumigação, fato esse que influenciou no desenvolvimento do presente trabalho.

A alta sorção foi atribuída a casca de arroz por conter alto teor de silício, sendo que a casca representa 20% do total do peso do grão. Estudos em laboratório realizados com microscópio mostraram que a casca do arroz apresenta uma estrutura sinuosa, fator esse que dificulta a entrada do gás fosfina (RAJENDRAN et al., 2007). A casca do arroz apresenta baixa densidade e é considerada um material poroso, além de conter uma superfície específica muito grande em torno de $10197,38\text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, BEZERRA et al., 2011).

Altas doses de fosfina como $10\text{g}/\text{m}^3$ podem ser utilizados para fumigar arroz em casca devido à alta sorção (RAJENDRAN et al., 2007).

Em um segundo trabalho mais atual realizado por Rajendran (2016) onde comparou a sorção do arroz em casca com outros cereais, o autor sugere uma dose de $4\text{-}8\text{g}/\text{m}^3$ de fosfina ($12\text{-}24\text{g}/\text{m}^3$ de fosfeto de alumínio, produto comercial) em condições normais de temperatura maior de 25°C , exposição de 7 dias e concentração de 500 PPM para todos os insetos.

Sato e Suwanai (1974) observaram que grãos de arroz quebrados influenciam na sorção do gás fosfina. O tamanho da partícula influenciou na quantidade de fosfina adsorvida. No presente trabalho, a *commoditie* farelo de arroz tratado com $2\text{g}/\text{m}^3$ de fosfina apresentou 60% de sorção, o que pode ser devido ao teor de óleo e presença de casca no farelo de arroz (RAJENDRAN et al., 2007, SATO e SUWANAI, 1974).

Após a realização da aeração ou a simples abertura do local de fumigação, ocorre a desorção do gás, fenômeno esse mais rápido que a sorção, não deixando qualquer resíduo no grão fumigado (CELARO, 2018).

Conforme visualizado na figura 4, a casca do arroz mostra-se totalmente irregular apresentando uma morfologia enrugada, com muita sílica, possibilitando assim uma maior resistência na penetração do gás fosfina.

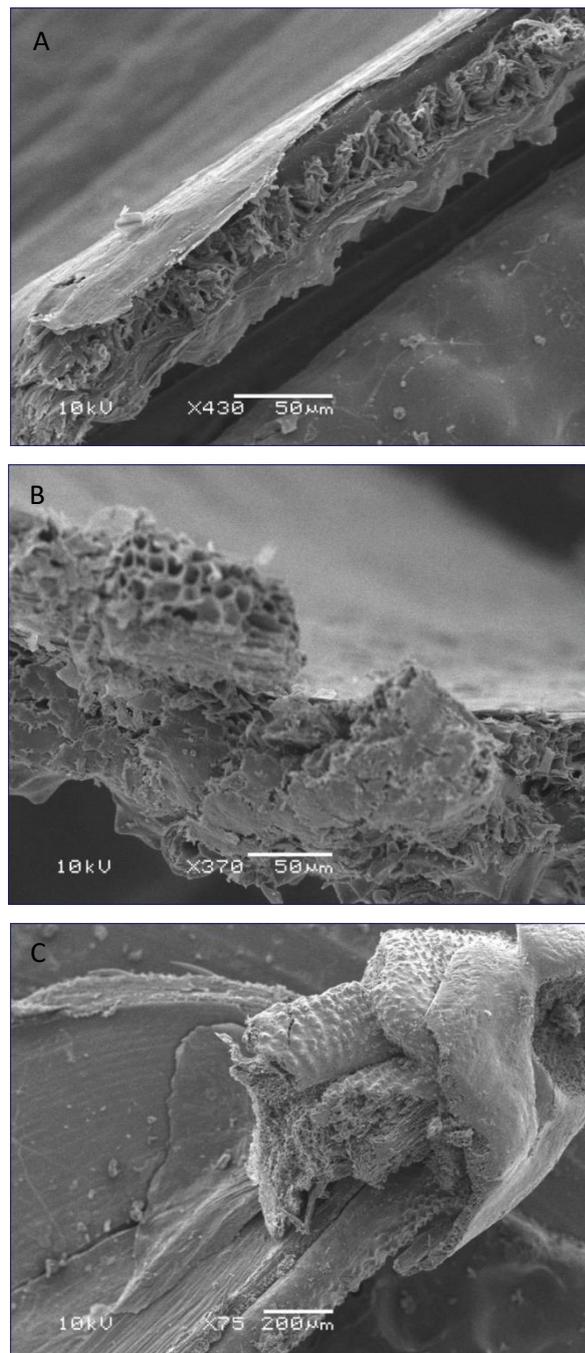


Figura 4 - Casca do arroz via microscopia: parte externa da casca (a), (b) e (c).

Fonte: Moreira (2018).

2.7. Beneficiamento e qualidade industrial

O arroz é consumido principalmente na forma de grãos inteiros: arroz beneficiado polido, arroz parboilizado e arroz integral.

Para obtenção do produto beneficiado polido, o arroz é primeiramente submetido ao descascamento do grão. A casca representa, aproximadamente, entre 20 e 22% do peso total. Em seguida, o grão descascado integral passa pelas etapas de brunimento e polimento, quando são retirados o embrião (total ou parcialmente) e a maior parte da cariopse amilácea que recobre o grão, posteriormente complementada pelo polimento, que consiste no acabamento do produto e remoção dos resíduos de farelo.

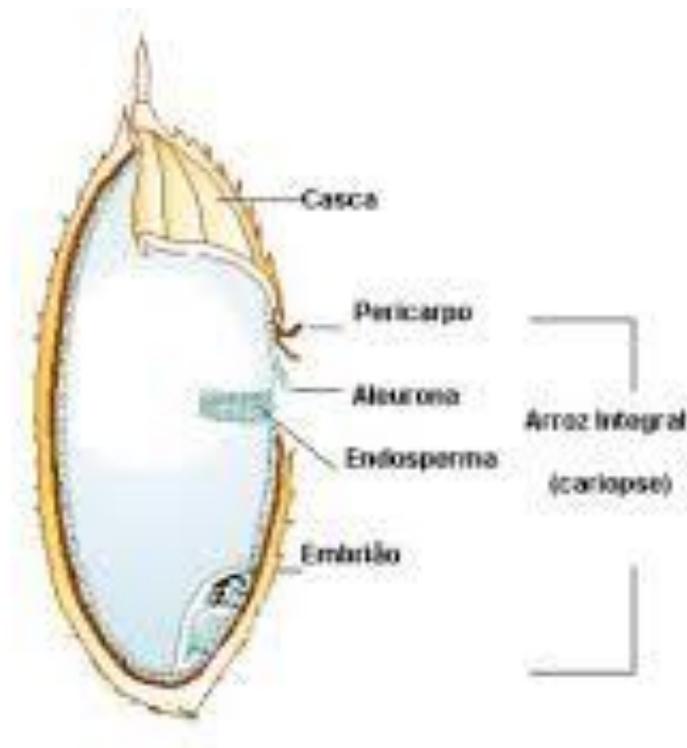


Figura 5 - Estrutura do grão de arroz
Fonte: Galera (2006).

Após o brunimento, o arroz sofre a separação dos fragmentos e de grãos com defeitos para melhorar o tipo comercial. Os fragmentos são separados através de equipamentos como peneiras, mesas densimétricas e *trieurs*. As sementes de plantas daninhas da cultura do arroz que não foram separadas na operação de limpeza devem ser removidas.

O total de grãos (inteiros e quebrados) recuperado após a eliminação da casca e do farelo é referido como “renda do benefício” e é expresso em percentagem em relação ao produto bruto. Após o polimento, procede-se à separação entre as frações de grãos quebrados e inteiros, sendo considerado como inteiro o grão descascado e polido e que mesmo quebrado, apresente comprimento igual ou superior a 3/4 partes do comprimento mínimo da classe a que pertence. São considerados fragmentos de grãos portanto, aqueles inferiores a 3/4. Destes fragmentos, os que ficarem retidos em peneira de crivo circular de 1,6 mm de diâmetro são denominados quebrados. Os fragmentos que passarem através dos crivos da peneira são denominados quirera. A fração de grãos inteiros é referida como “rendimento do grão”. Um polimento fora do padrão desejado é um exemplo de como o processo tecnológico pode afetar a qualidade e aceitação final (ELIAS et. al., 2012).

São ainda considerados defeitos gerais, grãos danificados, manchados, picados, amarelos, gessados, rajados, enquanto os defeitos graves são os grãos ardidos, pretos, mofados, não gelatinizados, as matérias estranhas e impurezas (ELIAS et. al., 2012).

De maneira geral, a qualidade de um alimento é considerada sob quatro pontos de vista: o nutricional; o da sua adaptação ao processamento e/ou transformação industrial; o de suas características para consumo direto; e o da comercialização (ELIAS et. al., 2012).

As características determinantes da qualidade de grão em arroz refletem-se diretamente no valor de mercado e na aceitação do produto pelo consumidor. Entretanto, a definição dessa qualidade torna-se complexa em função de tradições e costumes regionais e locais e, o que muitas vezes representa um produto de boa qualidade para um grupo de consumidores, pode ser totalmente inaceitável para outro (ELIAS et. al., 2012).

A qualidade culinária do arroz é uma característica que depende basicamente da cultivar e é função das propriedades físico-químicas do grão, sendo muito pouco influenciada pelo ambiente. Contudo, o arroz produzido em regiões de temperaturas mais amenas é, em geral, de melhor qualidade. Outro fator que afeta a qualidade culinária refere-se à maturação pós-colheita, ou seja, o arroz modifica suas características culinárias durante o armazenamento, especialmente nos três primeiros meses após a colheita, melhorando seu comportamento quanto ao rendimento industrial e ao comportamento de cocção (ELIAS et. al., 2012).

O grão é composto basicamente por amido, constituído por amilose e amilopectina e a proporção é que vai influenciar o cozimento e o resultado final. O arroz integral mantém o farelo, que é rico em vitaminas e demora mais para cozinhar. Grãos longos possuem um alto teor de amilose e baixo de amilopectina, por esse motivo exigem uma maior quantidade de água para sua cocção, resultando num grão mais solto e firme para consumo (ELIAS et. al., 2012).

A expansão do volume, a resistência à desintegração e a absorção de água do arroz beneficiado durante o cozimento, estão relacionados com a proporção de amilose/amilopectina do amido que, no caso de cereais, normalmente é de 1:3 (MARTINEZ; CUEVAS, 1989).

Os danos mecânicos nos grãos ocorrem pela ação indireta de diversos estresses bióticos e abióticos, como falta ou excesso de chuvas, ataque de pragas, doenças, entre outros. A ocorrência de defeitos e, principalmente, a presença de grãos trincados causados pela sua reidratação quando já se encontram secos, com teor de umidade abaixo de 15%, comprometem a renda do benefício e o rendimento do grão. Diferentes cultivares reagem de forma igualmente diferenciada a esses estresses, algumas resistindo muito mais do que outras. Cultivares mais sensíveis precisam ser colhidas prontamente no sentido de minimizar possíveis efeitos negativos dos estresses ambientais. Na prática, isso significa maior necessidade de equipamentos (colheitadeiras e secadores), necessidade de plantios escalonados ou a utilização de cultivares de ciclos diferentes (CASTRO et. al., 1999).

As pragas afetam a qualidade do produto desde o campo até a pós-colheita, diante desses fatores torna-se importante a prevenção e/ou o controle destas, a fim de minimizar as perdas e garantir a conservação dos grãos (ELIAS, 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção das amostras

O experimento foi realizado no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, da Universidade Federal de Pelotas (DCTA-FAEM-UFPel)

Foram utilizados neste experimento arroz em casca, casca de arroz e arroz integral, fornecidos pela Cooperativa Arrozeira Extremo Sul, localizada em Pelotas/RS recebido de vários produtores. As amostras foram produzidas em sistema irrigado na região sul do Rio Grande do Sul e não apresentavam histórico de fumigação com fosfina.

3.2. Expurgo

As amostras foram colocadas em tambores metálicos com capacidade de 200L cada, preenchidos até o nível de 4/5 com arroz e através de uma sonda foram introduzidos 3 comprimidos 0,6 g de Gastoxin, equivalentes a 3,0g/m³ de fosfina ou 9,0g/m³ de fosfeto de alumínio (produto comercial), distribuídos em 3 níveis (Fig.6). Em cada tampa do tambor dotada de uma válvula com sistema abre e fecha, foi introduzido o aparelho Silo-Chek para medição do gás, no qual o resultado é expresso em PPM.

Os tambores foram fechados com uma tampa provida de anel de borracha e cinta de aço e em seguida passados uma fita em volta de cada um para evitar a saída do gás fosfina em uma sala com ambiente controlado com temperatura em torno de 28°C (± 1) e 55% de umidade relativa. O fumigante ficou em contato com os grãos de arroz por 240 horas, simulando o tempo recomendado para um silo metálico. A fonte de fosfina foi gerada a partir de fosfeto de alumínio de acordo com o Método FAO 19 (2018) e sua concentração foi medida por meio de um aparelho digital de fosfina da marca Silo Chek (Figura 7) de fabricação australiana (Canary Co), que mede o gás no ambiente a partir de 1 até 2000 PPM. A concentração de fosfina foi medida a cada uma hora durante o primeiro dia e de 12 em 12 horas durante os 9 dias subsequentes.



Figura 6 - Disposição dos tambores utilizados para expurgo
Fonte: Silvia Garibaldi (2017)



Figura 7 - Medição do gás fosfina com aparelho Silo Chek
Fonte: Silvia Garibaldi (2017)

Após esse período os grãos foram armazenados, sendo coletadas amostras no tempo 0, 1, 2 e 3 meses para avaliação das análises de qualidade dos grãos.

3.3. Delineamento experimental

Tabela 1. Delineamento experimental para testar o efeito da fosfina na adsorção e qualidade industrial de arroz

Variáveis independentes			Variáveis dependentes
Tratamentos	Expurgo	Armazenamento (dias)	
1	Arroz em casca	0	Liberação da fosfina Residual de fosfina
2		30	Tempo de cocção
3	Casca de arroz	60	Capacidade de reidratação
4		90	Perfil colorimétrico
...	Arroz integral		Rendimento de inteiros para os grãos polidos
12			

3.4. Avaliações

3.4.1. Residual de fosfina

Após as medições finais da primeira fumigação de 10 dias, foram coletadas amostras dos grãos de arroz em casca, sem casca e casca sem a realização da aeração e amostras com aeração de 4 dias onde foram armazenados em frascos de 1 kg vedados e enviados para o laboratório Agrosafety em SP para verificar o resíduo de fosfina nos grãos. O método utilizado foi por condições cromatográficas *Analytical Methods for Pesticides Residues in Foodstuffs*, 6ªEd. (1996)

3.4.2. Rendimento de inteiros e quebrados

As amostras limpas de matérias estranhas e impurezas foram submetidas ao processo de beneficiamento convencional para arroz natural em casca e beneficiado integral, conforme instrução normativa do MAPA 06/ 2012 (Brasil, 2012). Para isso, foi utilizado o engenho de provas (DTAZ1, Zaccaria).

Os grãos em casca foram descascados e polidos por 60 segundos. Os grãos integrais foram polidos por 60 segundos.

3.4.3. Capacidade de reidratação

A relação de reidratação (RR) das amostras de arroz foi realizada utilizando o método de Cao et al. (2016). Os grãos de arroz (5,0 a 8,0 g) foram submersos em água destilada a 100 °C, permanecendo nestas condições durante um período de 10 minutos. Após os grãos foram drenados e pesados. No final do procedimento, o RR foi calculado de acordo com a equação 3 a seguir:

$$RR = Mr/Md \quad (3)$$

Onde:

RR = capacidade de reidratação

Mr = massa de amostra reidratada

Md = massa de amostra seca.

3.4.4. Tempo de Cocção

O tempo de cocção foi determinado pelo teste de Ranghino (JULIANO; BECHTEL, 1985). Em um béquer de 250 mL, aproximadamente 200 mL de água destilada foram aquecidos (98 ± 1 ° C), e 10 g de amostras de arroz foram adicionadas. O tempo foi imediatamente monitorado. Após 10 min, os grãos de arroz foram sendo removidos e prensados entre duas placas de vidro limpas, sendo considerados cozidos quando pelo menos 90% dos grãos não tinham mais um centro opaco (não cozido).

3.4.5. Perfil colorimétrico

O perfil colorimétrico foi avaliado em colorímetro (Minolta, modelo CR-310, Osaka, Japão), que faz a leitura de cores num sistema tridimensional, avaliando a cor em três eixos, L^* , a^* e b^* , sendo que L^* indica a luminosidade do preto ($L^*=0$) ao branco ($L^*=100$), a^* indica a tendência de cor verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$) e b^* indica a tendência da cor azul ($-b^*$) ao amarelo ($+b^*$).

3.5. Análise Estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e a comparação de médias pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sorção de fosfina

Na figura 8 está apresentada a concentração de fosfina durante o expurgo de casca de arroz, grãos de arroz em casca e arroz integral.

Foram observados aumentos na liberação de fosfina conforme o aumento no tempo de reação, atingindo concentração máxima de 1520 ppm em 20 horas para o arroz em casca, 1314 ppm em 20 horas para a casca de arroz e 2000 ppm em 18 horas para o arroz integral.

O aumento na concentração de fosfina era esperado pois as pastilhas reagem com a umidade, e por estar em um ambiente confinado são encontradas em maiores quantidades.

As concentrações de fosfina durante o experimento de no mínimo 400 ppm necessárias para o controle dos insetos, foram atingidas nas primeiras 4 horas iniciais de expurgo para o arroz em casca e integral, e nas primeiras 6h para casca, porém as concentrações de arroz em casca foram mantidas por 77 horas, casca por 88 horas e somente o arroz integral manteve a concentração alta entre 400ppm iniciais e 1297 ppm finais, ou seja até o final do expurgo de 240h. Segundo Lorini et al. (2007), para que sejam controladas todas as formas de vida dos insetos (ovo, larva, pupa e adulto) é necessário que a concentração de fosfina se mantenha acima de 400 ppm por 120 horas, fato observado somente no arroz integral. Estes resultados estão de acordo com Rajendran et al. (2007), que reportaram que a alta sorção é atribuída ao alto teor de sílica da casca, que representa cerca de 20% do peso total do grão. Segundo Castro et al. (2002) fatores como a atividade de água, tempo de exposição e concentração estão positivamente correlacionados com o aumento da sorção de fosfina. Além disso estudos por microscopia eletrônica mostram que a casca de arroz possui uma estrutura sinuosa e peculiar, que pode contribuir para a retenção do gás. Estes resultados demonstram a necessidade de estudos para avaliação dos efeitos da adsorção da fosfina, sobre o controle de pragas.

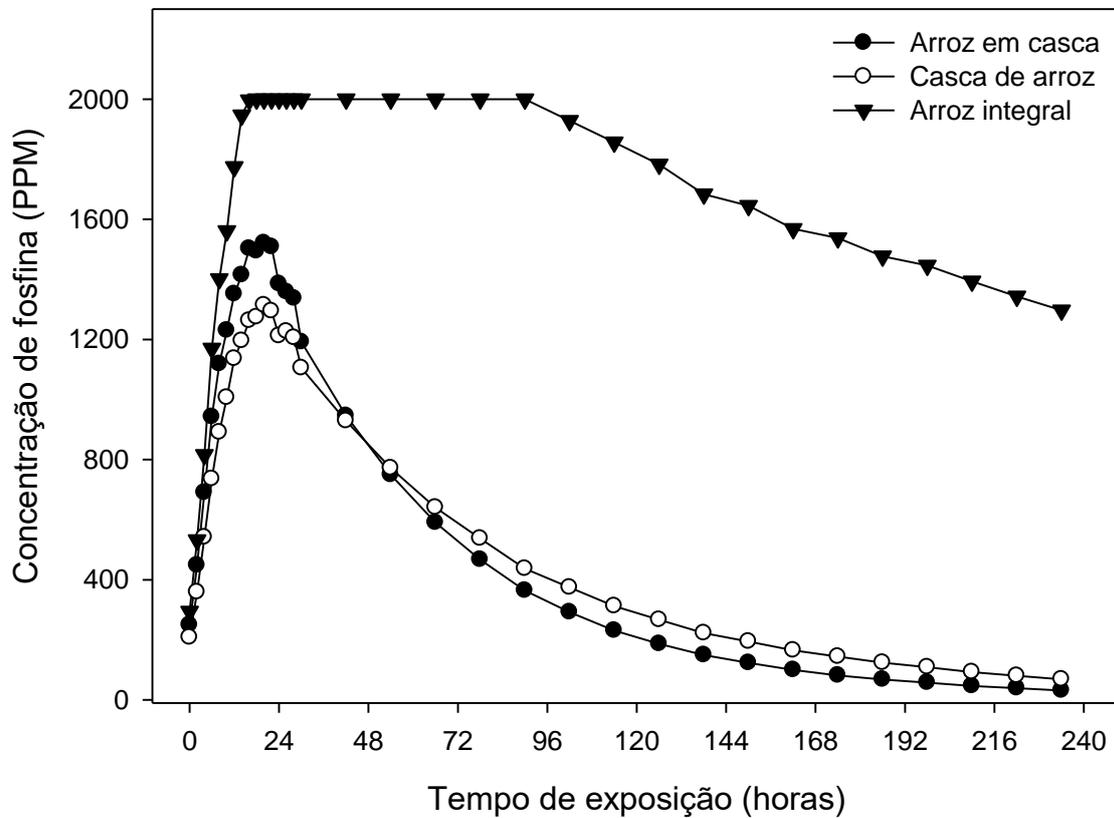


Figura 8 - Concentração de fosfina durante o expurgo de grãos de arroz em casca, casca de arroz e arroz integral

No final das 240h de fumigação foi observado as seguintes concentrações: 31,33; 68,67 e 1296,67 ppm dos produtos arroz em casca, casca e arroz integral respectivamente. De modo a determinar a porcentagem de sorção de fosfina nos tratamentos fumigados arroz em casca, casca e arroz integral, usou-se a seguinte equação:

$$\text{Sorção\%} = (A-B)/A \times 100 \quad (4)$$

Onde:

A = Maior valor encontrado em ppm do produto fumigado na câmara de fumigação.

B = Menor valor encontrado em ppm do produto fumigado na câmara de fumigação.

Altos níveis de sorção (>90%) foram encontrados para os tratamentos arroz em casca e casca de arroz, estando de acordo com os resultados achados por Annis30, citado por Rajendran et al (2007) onde sugeriram que doses maiores de 10g de fosfina por m³ podem ser necessárias para o arroz em casca devido sua alta capacidade de retenção de fosfina.

Na figura 9 está apresentada a concentração residual de fosfina após o expurgo de grãos de arroz em casca, casca de arroz e arroz integral.

Para a casca de arroz foram observadas concentrações de 0, 0,25 e 0,33 ppm, para o arroz em casca foram observadas concentrações de 0, 0,06 e 0,04 ppm e para o arroz integral concentrações de 0, 0,04 e 0,03 ppm respectivamente para amostras sem expurgo, amostras após os 10 dias de expurgo e amostras após 14 dias de expurgo, (4 dias de aeração), realizadas após o período de expurgo. Logo após o expurgo e após a aeração foi verificada a maior concentração de fosfina na casca de arroz, mostrando que a casca de arroz é a principal responsável pela adsorção da fosfina. Os valores de resíduos para a casca do arroz estão fora dos limites máximos permitidos pela legislação, que são de 0,1 ppm ou 0,1 mg/kg. Os demais tratamentos arroz em casca e integral apresentaram valores abaixo de 0,1 ppm, portanto permitidos pela legislação. Estes resultados estão de acordo com Daglish; Pavic (2008) que dizem que o aumento na taxa de sorção está diretamente ligada ao aumento da temperatura e umidade, no entanto está inversamente ligado a concentração. Os autores indicam que em elevadas concentrações ocorrem menos sorções, e ainda reportam que a aeração reduz a concentração de fosfina a níveis menores.

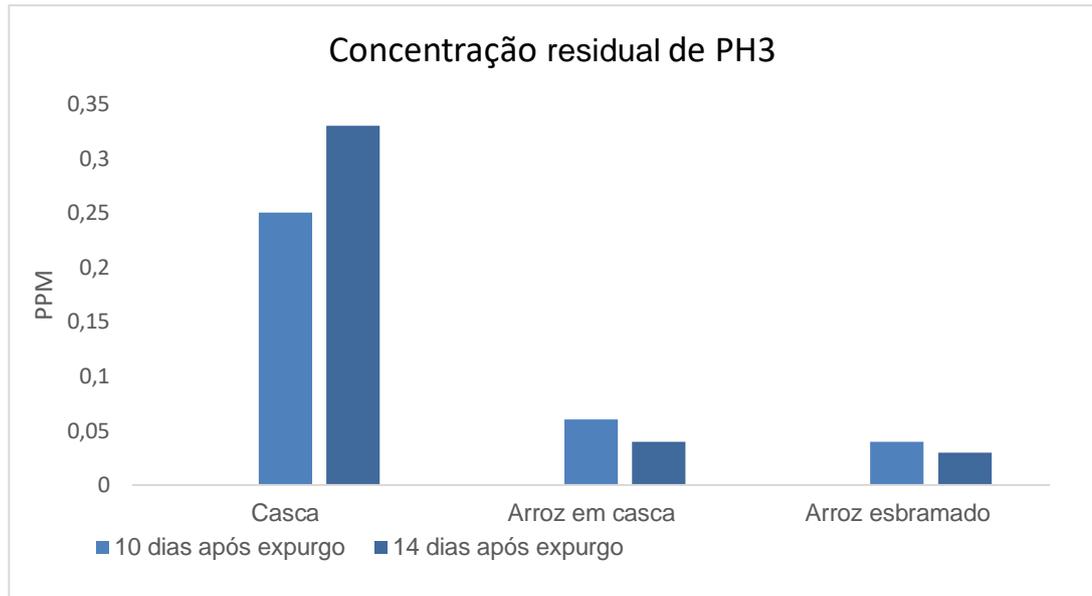


Figura 9 – Concentração residual de fosfina dos grãos submetidos ao expurgo em casca e descascado

4.2. Influência da fosfina sobre os grãos integrais

Na figura 10 e tabela 2 estão apresentadas as regressões e comparação de médias para capacidade de reidratação dos grãos integrais, respectivamente.

Foi observada tendência de aumento para capacidade de reidratação dos grãos expurgados em casca ao longo do armazenamento, enquanto que para os demais tratamentos foram verificadas tendências de redução. Ao final do armazenamento foram verificadas maiores capacidades de reidratação para os grãos expurgados em casca e expurgados descascados. Não foram encontrados na literatura resultados semelhantes.

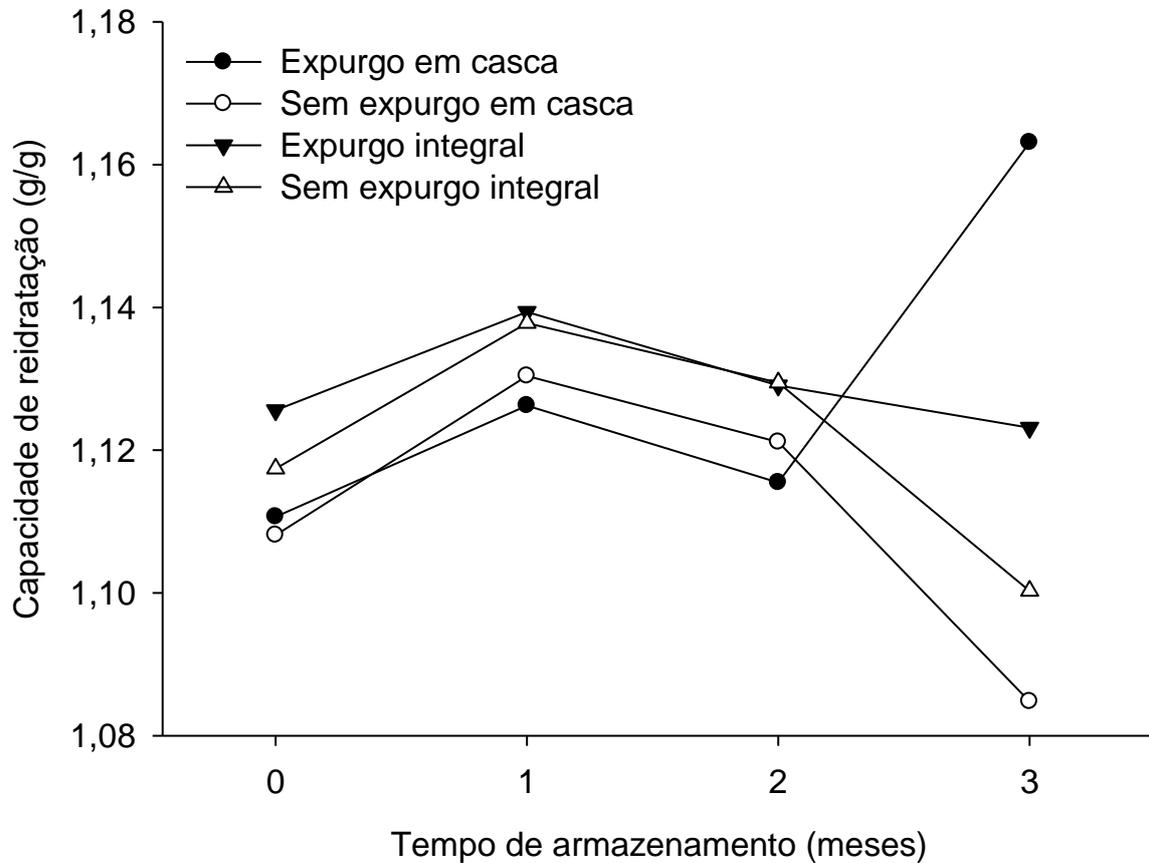


Figura 10 – Comportamento da Capacidade de reidratação dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tabela 2. Capacidade de reidratação dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	1,11 ± 0,01a	1,13 ± 0,00a	1,12 ± 0,00a	1,16 ± 0,06 ^a
Sem expurgo em casca	1,11 ± 0,01a	1,13 ± 0,00a	1,12 ± 0,01a	1,08 ± 0,02b
Expurgo integral	1,13 ± 0,01a	1,14 ± 0,01a	1,13 ± 0,00a	1,12 ± 0,00a
Sem expurgo integral	1,12 ± 0,01a	1,14 ± 0,00a	1,13 ± 0,01a	1,10 ± 0,00b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 11 e tabela 3 estão apresentadas as regressões e comparação de médias para o tempo de cocção dos grãos integrais.

Foi observada tendência de redução no tempo de cocção para o tratamento sem expurgo integral no último mês. Para os demais tratamentos foi observado tendência de aumento ao longo do armazenamento. Não foram encontrados na literatura resultados semelhantes.

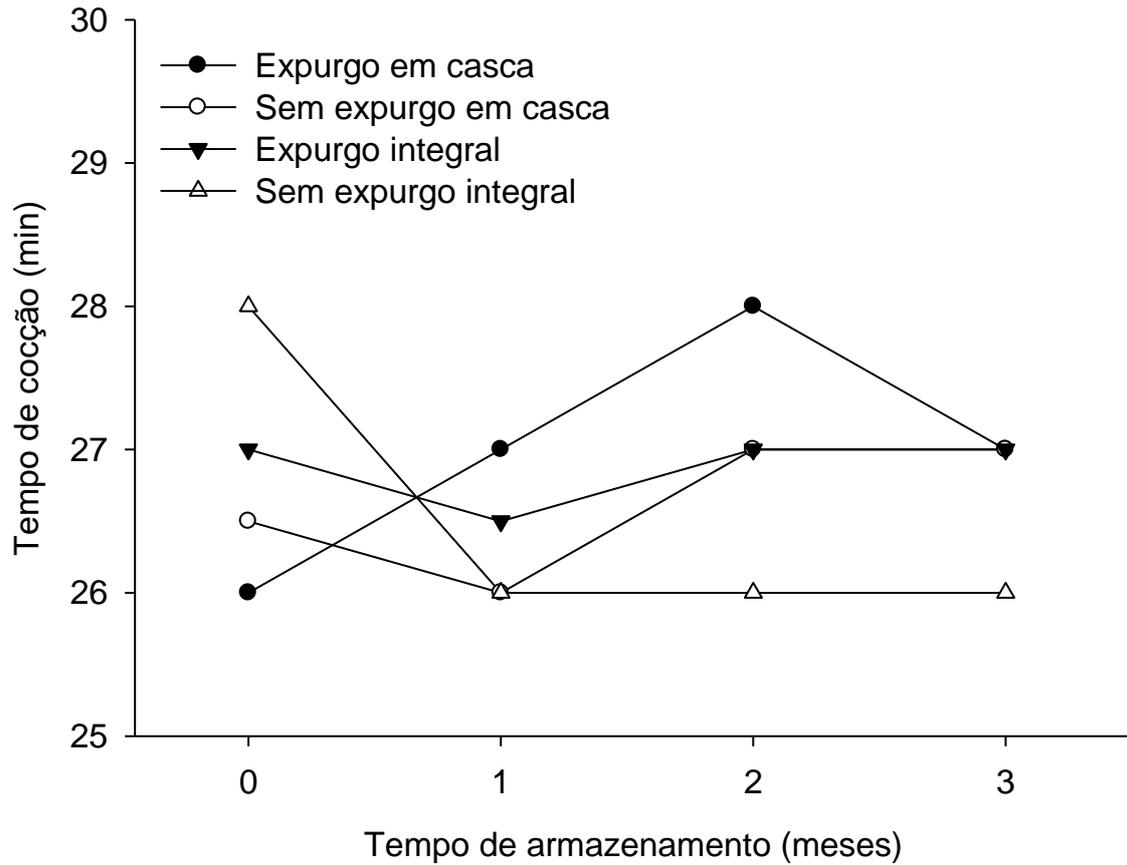


Figura 11 - Curvas de regressão para tempo de cocção dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tabela 3. Tempo de cocção dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	26,0 ± 0,0a*	27,0 ± 0,0a	28,0 ± 0,7a	27,0 ± 0,5 ^a
Sem expurgo em casca	26,50 ± 0,7a	26,0 ± 0,0b	27,0 ± 0,0ab	27,0 ± 0,0a
Expurgo integral	27,0 ± 0,0a	26,5 ± 0,7ab	27,0 ± 0,0ab	27,0 ± 0,0a
Sem expurgo integral	28,0 ± 1,4a	26,0 ± 0,0b	26,0 ± 0,0b	26,0 ± 0,0b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 12 e tabela 4 estão apresentadas as regressões e comparação de médias para o Valor L^* dos grãos integrais.

Foi possível identificar uma tendência no final de aumento no valor L^* no final do armazenamento para os grãos expurgados integrais.

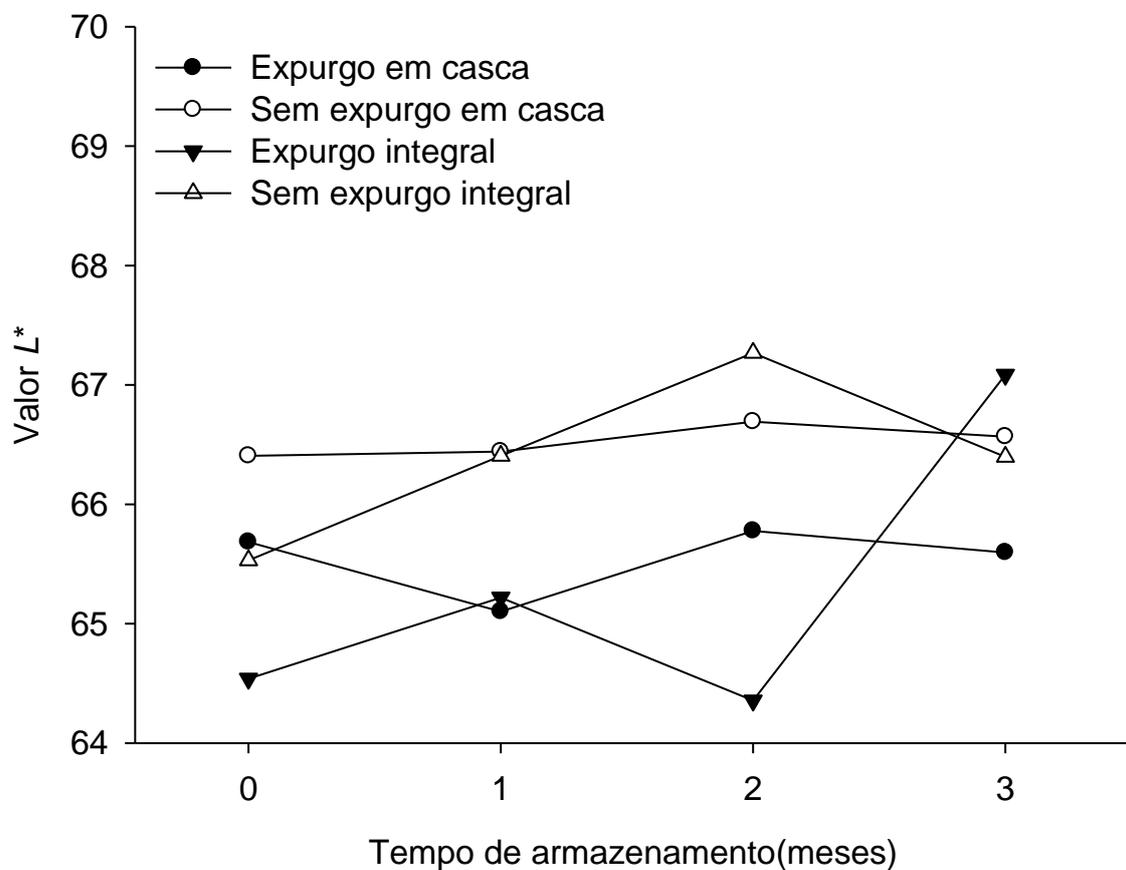


Figura 12 - Curvas de regressão para Valor L^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tabela 4. Valor L* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	65,69 ± 2,22a	65,10 ± 1,79a	65,78 ± 3,23ab	65,60 ± 2,28 ^a
Sem expurgo em casca	66,41 ± 1,83a	66,44 ± 1,94a	66,69 ± 1,48ab	66,57 ± 1,13 ^a
Expurgo integral	64,54 ± 2,53a	65,22 ± 2,21a	64,36 ± 2,58b	67,08 ± 2,48 ^a
Sem expurgo integral	65,53 ± 3,21a	66,41 ± 2,76a	67,27 ± 1,76a	66,40 ± 2,47 ^a

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 13 e tabela 5 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para o Valor a^* dos grãos integrais.

Para o Valor a^* foi observado uma tendência de aumento nos grãos expurgados em casca, sendo o maior valor encontrado quando comparado aos outros tratamentos. No tratamento sem expurgo em casca foi observada redução ao longo do armazenamento.

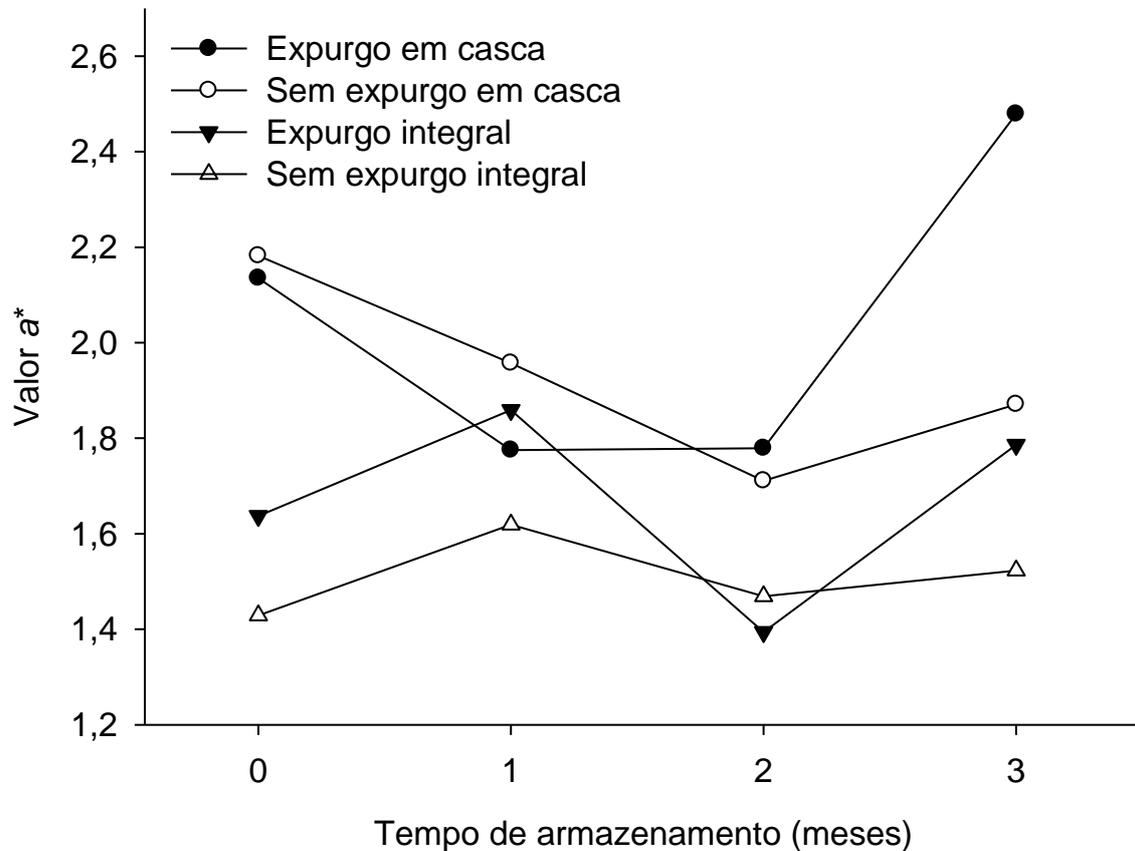


Figura 13 - Curvas de regressão para Valor a^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tabela 5. Valor a^* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	2,14 ± 0,64a	1,78 ± 0,39a	1,78 ± 0,61 ^a	2,48 ± 0,55 ^a
Sem expurgo em casca	2,18 ± 0,60a	1,96 ± 0,24a	1,71 ± 0,30 ^a	1,87 ± 0,28b
Expurgo integral	1,64 ± 0,54a	1,86 ± 0,44a	1,39 ± 0,66 ^a	1,79 ± 0,61b
Sem expurgo integral	1,43 ± 0,73a	1,62 ± 0,36a	1,47 ± 0,80 ^a	1,52 ± 0,14b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 14 e tabela 6 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para o Valor b^* dos grãos integrais.

Logo após o expurgo não foram observadas diferenças no valor b^* . Durante o armazenamento foram observadas reduções no valor b^* em 1 mês, seguido de uma tendência de aumento ao final do armazenamento para os grãos expurgados em casca e integral.

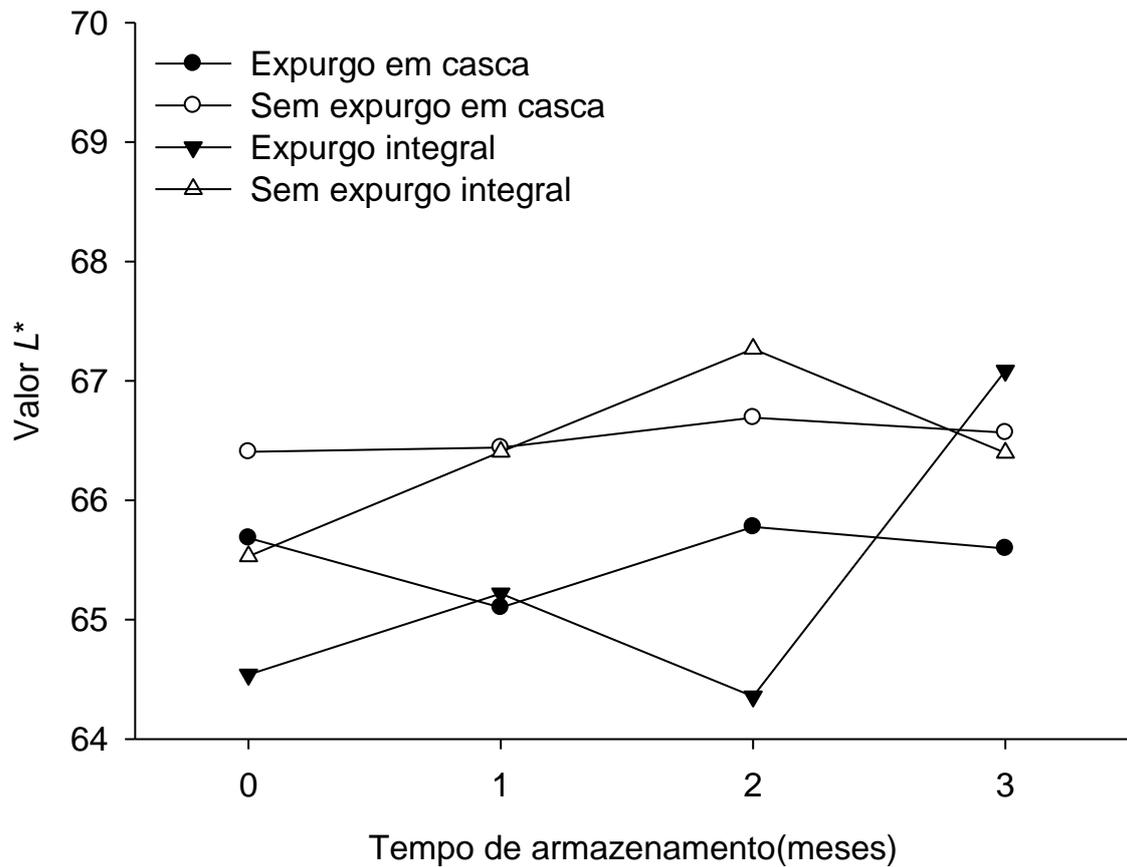


Figura 14 - Curvas de regressão para Valor b^* dos grãos integrais submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tabela 6. Valor b* do arroz integral submetidos ao expurgo em casca e descascado e sem expurgo.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	20,53 ± 1,42a	18,97 ± 0,47c	20,39 ± 1,66a	22,27 ± 1,09ab
Sem expurgo em casca	20,67 ± 1,61a	20,46 ± 0,50ab	20,95 ± 1,19a	20,80 ± 0,61bc
Expurgo integral	20,42 ± 1,37a	19,74 ± 0,75bc	20,54 ± 1,02a	22,30 ± 1,71 ^a
Sem expurgo integral	20,95 ± 1,08a	20,79 ± 1,30a	21,52 ± 1,14a	20,75 ± 1,30c

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Incrementos no valor b* de grãos de arroz de pericarpo pardo também foi observado por Park et al. (2012), em grãos polidos armazenados com umidade inicial de 16,50 %, na temperatura de 40 °C, após quatro meses. Assim como Chen et al. (2015), verificaram aumento do valor b*, em grãos de arroz Japonês com 12,3 % de umidade, submetidos a radiação gama de 2kGy e posteriormente armazenado por 18 meses, na temperatura de 15 °C, mas nenhum histórico relatado com o uso da fosfina. As coordenadas de cromaticidade a* e b* parecem ter sido influenciadas pelo tempo de armazenamento e sem influência significativa das condições de expurgo. Essas alterações de cor constatadas a partir de análises colorimétricas demonstram a tendência dos grãos ficarem mais escuros, avermelhados e amarelados no armazenamento, fato esse que prejudica um quesito de qualidade utilizado na escolha do arroz pelos consumidores, que têm preferência por grãos mais claros (ELIAS, 2007).

Tais alterações de cor estão relacionadas com a ocorrência de reações de Maillard, razões enzimáticas, transferências de compostos com cor de camadas externas para o endosperma do grão e principalmente com a oxidação de constituintes dos grãos (FENNEMA et al, 2010).

4.3. Influência da fosfina sobre os grãos de arroz polidos

Na figura 15 e tabela 7 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para capacidade de reidratação dos grãos de arroz polido.

Para capacidade de reidratação dos grãos de arroz polido foram observadas poucas diferenças ao longo do armazenamento. Ao final do armazenamento foram

observadas maiores capacidades de reidratação para os grãos de arroz expurgados em casca e descascados.

Essas informações estão de acordo com a prática adotada na Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda na cidade de Alegrete/RS. Nesta empresa foi verificado que a capacidade de reidratação aumenta significativamente conforme o tempo de armazenamento dos grãos expurgados em casca.

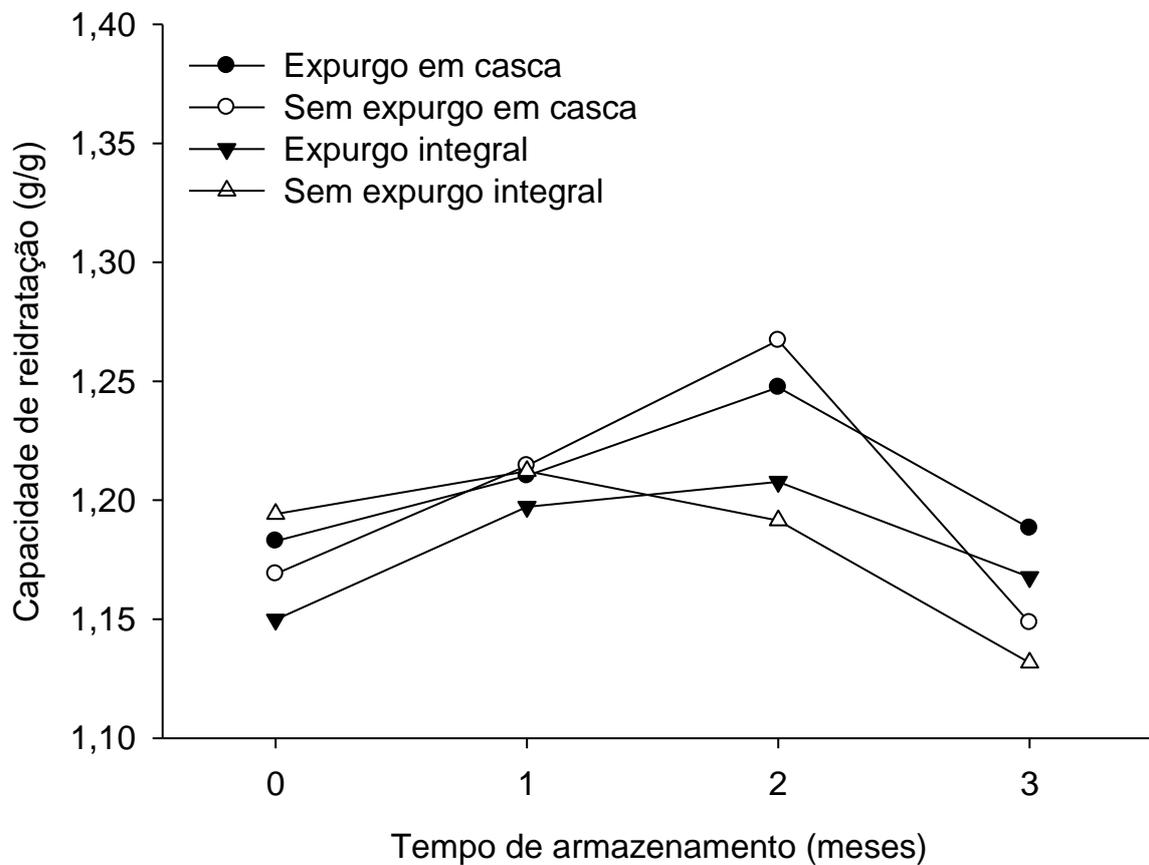


Figura 15 - Curvas de regressão para capacidade de reidratação dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado

Tabela 7. Capacidade de reidratação dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	1,18 ± 0,01a*	1,21 ± 0,01 ^a	1,25 ± 0,00a	1,19 ± 0,00a
Sem expurgo em casca	1,17 ± 0,00a	1,21 ± 0,02 ^a	1,27 ± 0,02a	1,15 ± 0,01b
Expurgo integral	1,15 ± 0,01a	1,20 ± 0,01 ^a	1,21 ± 0,01a	1,17 ± 0,01ab
Sem expurgo integral	1,19 ± 0,03a	1,21 ± 0,02 ^a	1,19 ± 0,03a	1,13 ± 0,01b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 16 e tabela 8 estão apresentadas as regressões, equações de regressão e comparação de médias para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos.

Logo após o expurgo os grãos de arroz expurgados descascados apresentaram maior tempo de cocção. O mesmo comportamento foi observado ao final do armazenamento, com maiores valores para os grãos expurgados descascados.

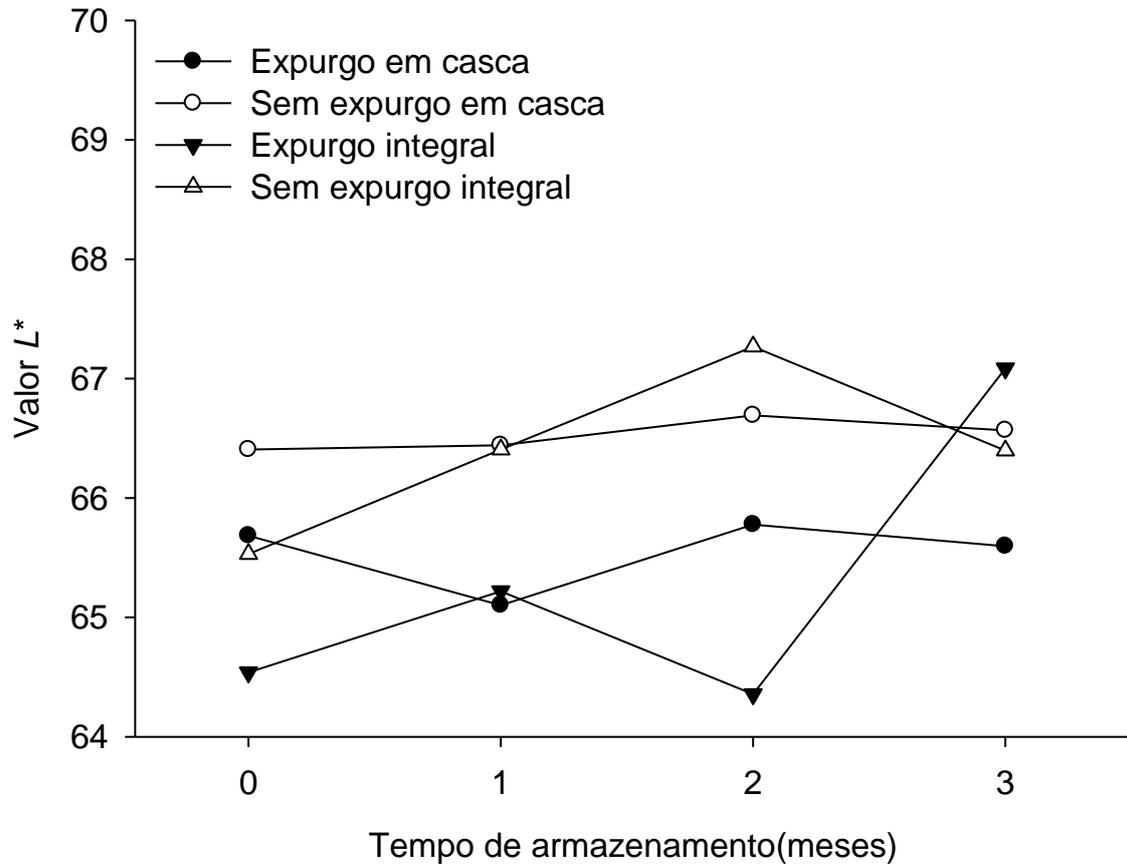


Figura 16 - Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tabela 8. Tempo de cocção dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	14,00 ± 0,00c	14,00 ± 0,00b	15,25 ± 0,35ab	15,00 ± 0,00b
Sem expurgo em casca	14,00 ± 0,00c	15,00 ± 0,00ab	14,25 ± 0,35b	15,50 ± 0,00b
Expurgo integral	16,25 ± 0,35a	15,00 ± 0,00ab	14,75 ± 0,35ab	16,00 ± 0,00a
Sem expurgo integral	15,00 ± 0,00b	15,50 ± 0,71a	15,50 ± 0,00a	15,00 ± 0,00b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 17 e tabela 9 estão apresentadas as curvas de regressão, equações de regressão e comparação de médias para o Valor L^* dos grãos de arroz polidos.

Mínimas diferenças foram observadas para o valor L^* dos grãos de arroz polidos. Ao final do armazenamento foram observados maiores valor L^* para os grãos sem expurgo integral e com expurgo integral.

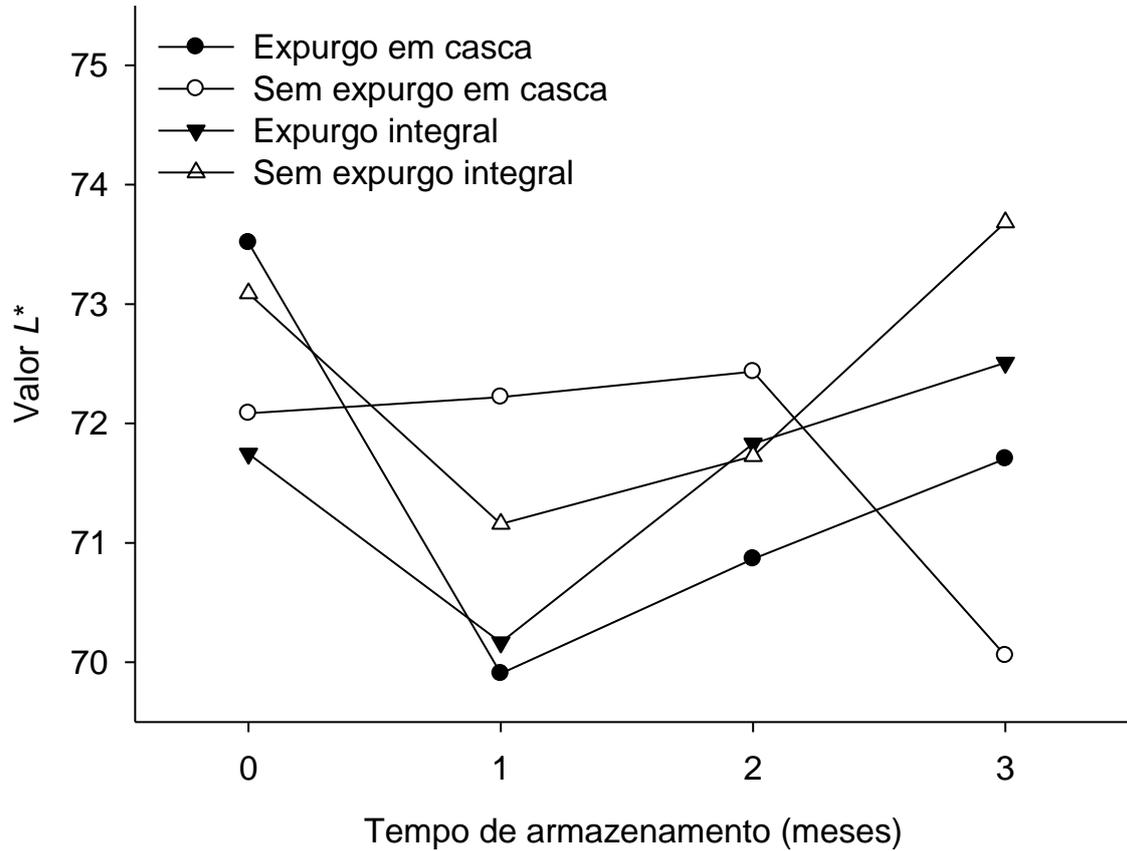


Figura 17 - Curvas de regressão para o Valor L^* dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado

Tabela 9. Valor L^* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
<i>Com expurgo</i>				
Expurgo em casca	73,51 ± 2,39a	69,91 ± 1,77 ^a	70,87 ± 3,35a	71,70 ± 1,79ab
Sem expurgo em casca	72,09 ± 1,81a	72,22 ± 2,13 ^a	72,43 ± 2,02a	70,06 ± 3,25b
Expurgo integral	71,75 ± 3,83a	70,17 ± 2,51 ^a	71,83 ± 4,02a	72,51 ± 3,32ab
Sem expurgo integral	73,09 ± 3,01a	71,16 ± 2,96 ^a	71,73 ± 1,78a	73,68 ± 2,67 ^a

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 18 e tabelas 10 estão apresentadas as curvas de regressão, equações de regressão e comparação de médias para o Valor a^* dos grãos de arroz polidos.

Para o valor a^* foram observadas tendências de redução para todos os tratamentos. Ao final do armazenamento foram observadas maiores Valor a^* para os grãos expurgados em casca, seguidos dos grãos em casca sem expurgo.

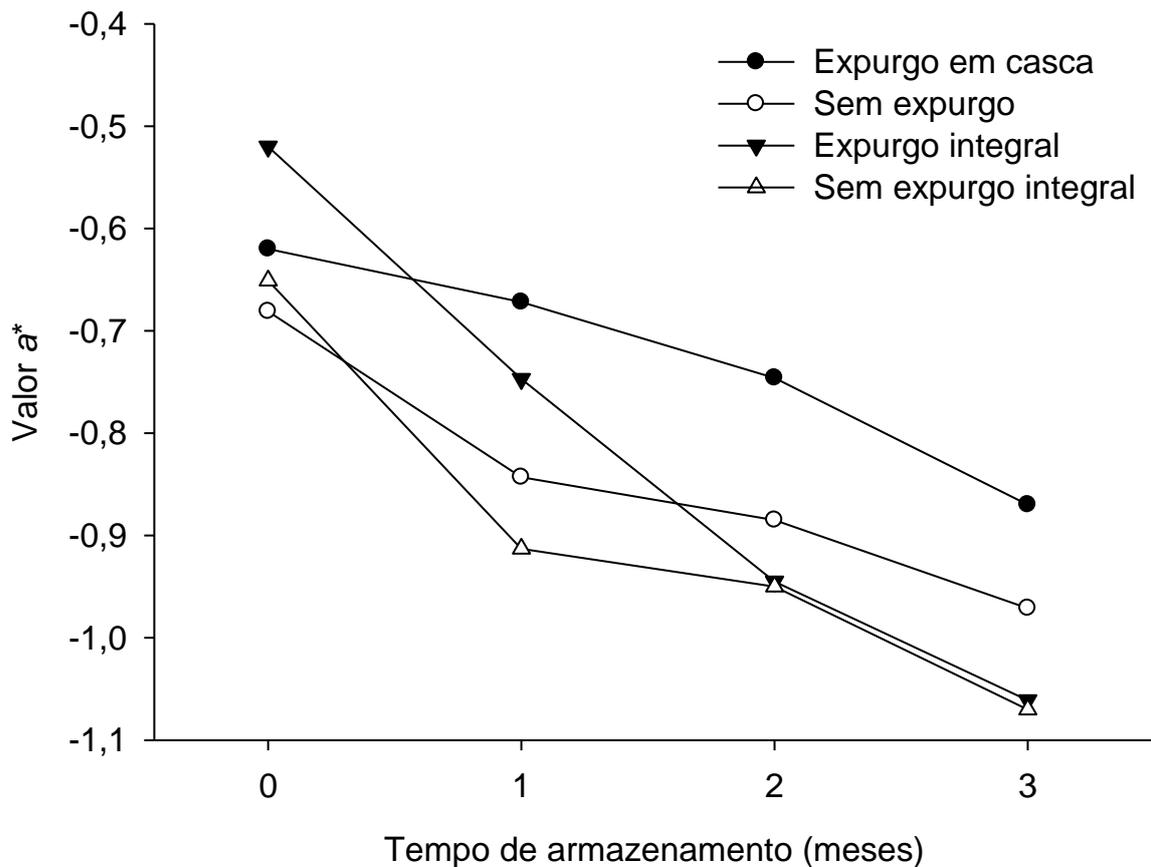


Figura 18 - Curvas de regressão para o Valor a^* dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado

Tabela 10. Valor a* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	-0,62 ± 0,15a	-0,67 ± 0,07 ^a	-0,75 ± 0,13a	-0,87 ± 0,08a
Sem expurgo em casca	-0,68 ± 0,14a	-0,84 ± 0,10c	-0,89 ± 0,11b	-0,97 ± 0,18ab
Expurgo integral	-0,52 ± 0,17a	-0,75 ± 0,15ab	-0,95 ± 0,19ab	-1,06 ± 0,11b
Sem expurgo integral	-0,65 ± 0,10a	-0,91 ± 0,14c	-0,95 ± 0,15b	-1,07 ± 0,18b

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 19 e tabela 11 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos.

Foram observadas tendências de redução do Valor b* ao longo do armazenamento para todos os tratamentos, apresentando valores muito parecidos, ao redor de 9,5.

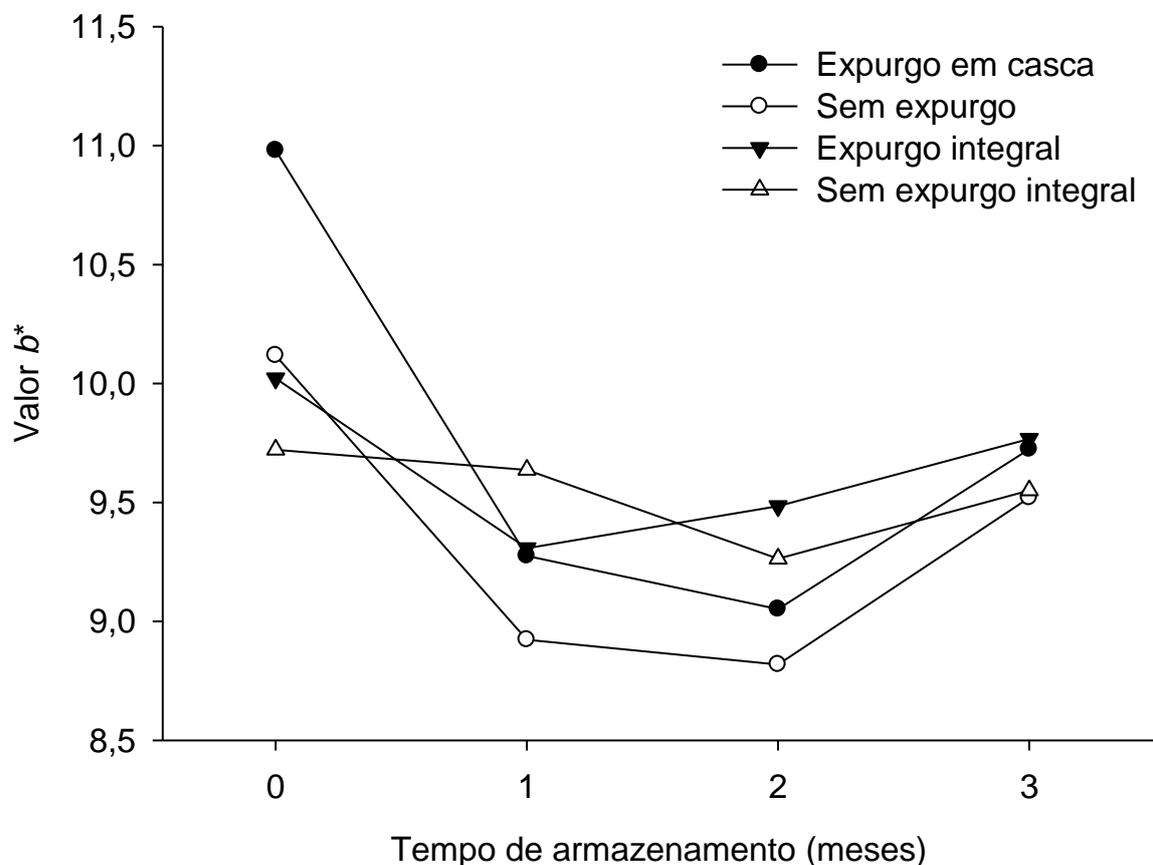


Figura 19. Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado

Tabela 11. Valor b* dos grãos polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	10,98 ± 1,17a	9,28 ± 0,42ab	9,05 ± 0,98a	9,72 ± 0,55a
Sem expurgo em casca	10,12 ± 1,07ab	8,92 ± 0,52b	8,82 ± 0,55a	9,52 ± 0,72a
Expurgo integral	10,02 ± 0,88ab	9,31 ± 0,80ab	9,48 ± 0,49a	9,77 ± 0,92a
Sem expurgo integral	9,72 ± 0,64b	9,64 ± 0,53a	9,26 ± 0,44a	9,55 ± 0,81a

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna e diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 20 e tabelas 12 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para o rendimento de inteiros dos grãos de arroz polidos.

Foram observadas tendências de redução no rendimento de grãos inteiros ao longo do armazenamento, com os maiores valores sendo encontrados nos grãos expurgados sem casca e não expurgados sem casca. O menor rendimento de inteiros nos grãos expurgados em casca pode ser oriundo do maior residual encontrado nestes grãos após o expurgo, promovendo maior oxidação.

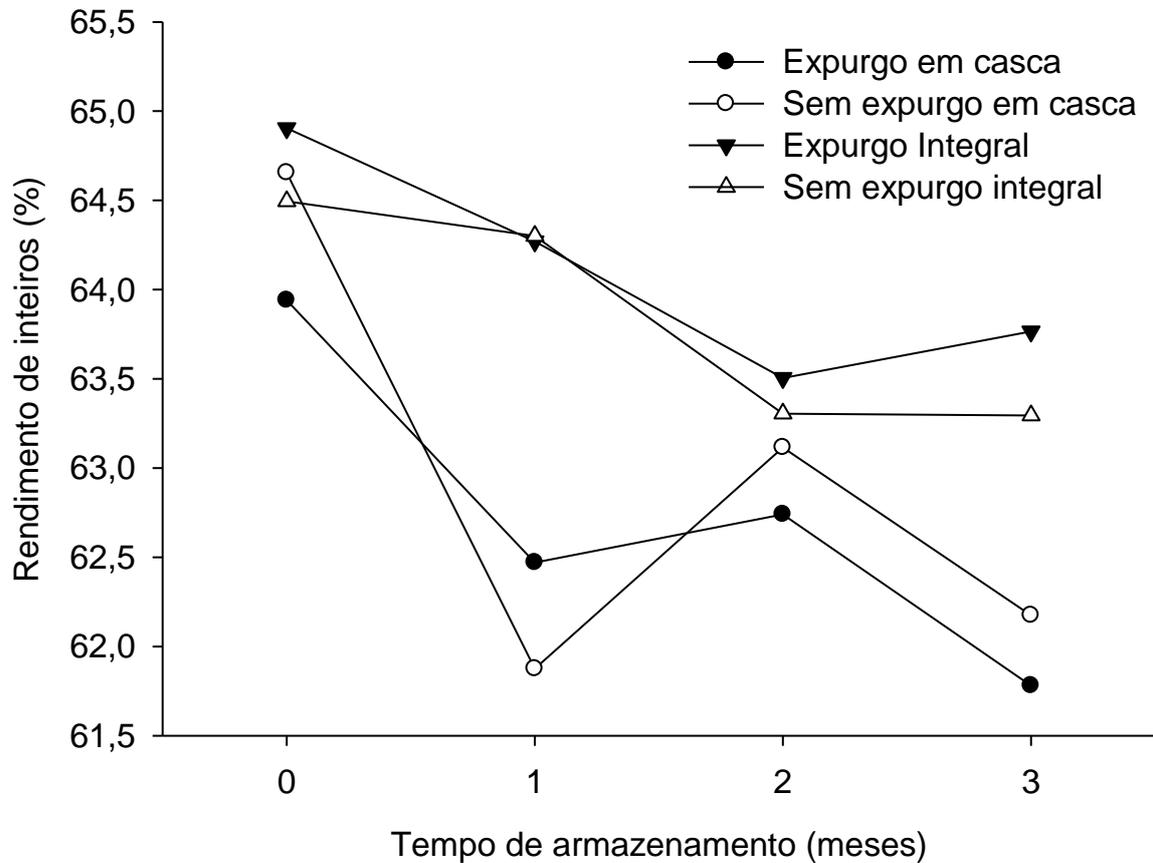


Figura 20 - Curvas de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tabela 12. Rendimento de inteiros de grãos de arroz submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	63,94± 0,74a	62,47± 0,41b	62,74± 0,08a	61,78± 0,51b
Sem expurgo em casca	64,66±0,25a	61,88±0,43b	63,12±1,21a	62,18±0,13ab
Expurgo integral	64,91±1,11a	64,27±0,27a	63,51±0,18a	63,77±0,59a
Sem expurgo integral	64,50±0,67a	64,30±0,20a	63,31±0,09a	63,30±0,09ab

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na figura 21 e tabelas 13 estão apresentadas as curvas de regressão e comparação de médias para o rendimento de grãos quebrados.

Foram observadas tendências de redução no rendimento de grãos de arroz quebrados ao longo do armazenamento, com menor quebra para os grãos em casca não expurgados.

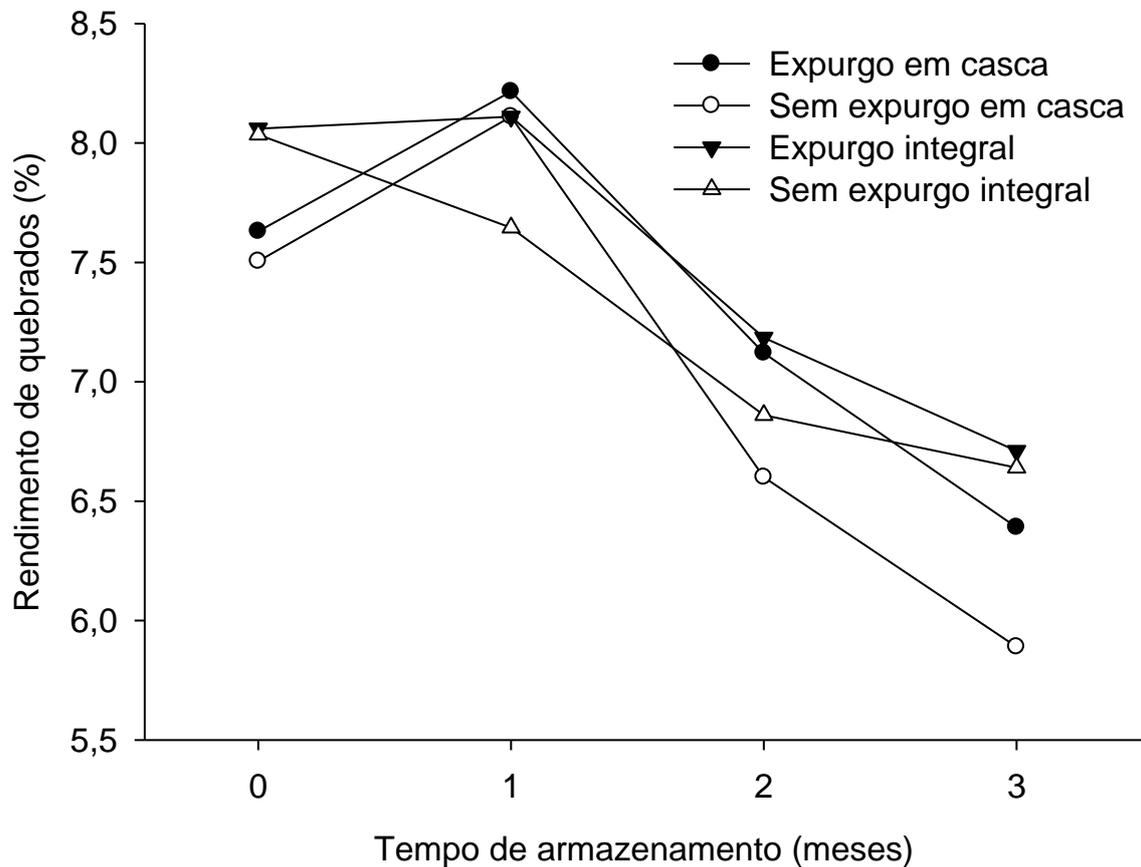


Figura 21. Equação de regressão para o tempo de cocção dos grãos de arroz polidos submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tabela 13. Rendimento de quebrados de grãos de arroz submetidos ao expurgo em casca e descascado.

Tratamentos	Tempo de armazenamento (meses)			
	0	1	2	3
Expurgo em casca	7,63±0,81a	8,22±0,12 ^a	7,12±0,06a	6,39±0,18ab
Sem expurgo em casca	7,51±0,13a	8,11±0,20 ^a	6,60±1,30a	5,89±0,11b
Expurgo integral	8,06±0,66a	8,11±0,24 ^a	7,19±0,30a	6,71±0,08a
Sem expurgo integral	8,04±0,53a	7,65±0,02 ^a	6,86±0,75a	6,64±0,31ab

*Médias de três repetições ± desvio padrão, seguido de diferentes letras minúsculas na coluna e diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

5. CONCLUSÕES

A variação nos tratamentos casca, arroz em casca e integral, mostraram efeitos diferentes no momento do expurgo.

O maior pico de liberação de fosfina foi identificado para os grãos integrais, seguidos pelo arroz em casca e pela casca de arroz.

A casca de arroz promove a adsorção da fosfina.

Na análise de residual de fosfina, o maior residual foi identificado na casca de arroz logo após o expurgo, mostrando que a casca é um forte adsorvente.

O arroz integral apresentou baixos níveis residuais de fosfina permitidos pela legislação, confirmando que a fosfina tem pouca ligação com a camada de aleurona e outros constituintes internos.

O aumento da dose do fumigante PH3 se faz necessário para o controle de todas as fases dos insetos (ovo, larva, pupa e adulto) no tratamento de arroz em casca devido à alta capacidade de adsorção.

Novos estudos devem ser realizados para redefinição da dose para fumigação de arroz em casca.

As análises dos atributos para avaliação da qualidade industrial do arroz, indicam mínimas alterações devido a ação da fosfina.

A avaliação da coloração mostrou uma pequena tendência de avermelhamento e amarelamento ao longo do armazenamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA **Índice Monográfico.** Disponível em:
www.portal.anvisa.gov.br/documents/fosfina. Acesso em: janeiro de 2019.

BAO, J. S.; SUN, M.; ZHU, L. H.; CORKE, H. Analysis of quantitative trait loci for some starch properties of rice (*Oryza sativa* L.): thermal properties, gel texture and swelling volume. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.379-385, 2004.

BEQUISA. **História da Bequisa.** Disponível em:
<http://www.bequisa.com.br/institucional> Acesso em: maio de 2017.

BEZERRA, I. M.T; et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.6, p.639-645, 2011.

BOND, E. J. Current scope and usage of fumigation and controlled atmospheres for pest control in stored products. In: CHAMP, B. R.; HIGHLEY, E.; BANKS, H. J. (Eds). **Fumigation and controlled atmosphere storage of grain**. Singapore: ACIAR, 2000. p. 29-37.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeção do agronegócio: Brasil 2017/18 a 2027/28 Projeção de longo prazo. Secretaria de Política Agrícola, Brasília: MAPA/ACE, 2018.

BRASILAGRO. Consumo mundial de arroz será recorde em 2018. **Folha de São Paulo**, 2018. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/conteudo/consumo-mundial-de-arroz-sera-recorde-em-2018.html>. Acesso em: 18/01/2019.

CAO, X., Zhang, M., FANG, Z., Mujundar, A. S., JIANG, H., QIAN, H.; AI, H. Drying kinetics and product quality of green soybean under different microwave drying methods. **Drying Technology**, 240-248, 2016.

CASTRO, E. M.; VIEIRA, N. R. A.; RABELO, R. R.; SILVA, S. A.; Qualidade de Grãos em Arroz. Embrapa Arroz e Feijão. Disponível em: <https://agencia.cnptia.embrapa.br>. Acesso em 22/05/2019.

CASTRO, M. F. P. M.; OLIVEIRA, J. J. V.; LEITÃO, M. F. F. Sorção de fosfina e avaliação dos seus níveis residuais em milho em grãos com elevado teor de umidade, **Brazilian Journal of FoodTechnology**, 2002, v 5, 87-93.

CELARO, J.C. Método curativo de controle de insetos-praga de grãos armazenados. **Livro: Armazenagem de Grãos**, 2018, 453-483 p.

CHADE, J. Combate à fome no Brasil se estagnou, diz ONU. **Brasil Estadão**. Disponível em: <https://brasil.estadao.com.br/noticias/geral,combate-a-fome-no-brasil-se-estagnou-diz-onu,70002496919>. Acesso em: 22/01/2019.

CHEN, X. D.; HONG, G.; XING, W. Z.; WANG, Y. N. The influence of resin cements on the final color of ceramic veneers. **Journal of Prosthodontic Research**, 2015, 59 (3),:172-177.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos Safra 2018/2019**. 2019, n. 3, v, 6, 22-24 p.

COSTA, Cláudia Militz da et al. Características Industriais dos Grãos Híbridos de Arroz RiceTec no Brasil - Manual Resumido - 2ªed. Porto Alegre: RiceTec, Dezembro de 2010. 10p.

DAGLISH, G. J.; PAVIC, H. (2008). Effect of phosphine dose on sorption in wheat. **Pest Management Science**, 64, 513–518.

DAGLISH, G. J.; PAVIC, H. (2009). Changes in phosphine sorption in wheat after storage a two temperatures. Wiley Interscience, 65:1228-1232.

ELIAS, M. C. Pós-colheita e industrialização de arroz In: Arroz Irrigado no Sul do Brasil.1 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004, v.1, p. 745-797.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. V. (2017). Armazenagem: Manejo e Cuidados com os grãos no silo. Disponível em: <https://edcentaurus.com.br/agranja/edicao/827/materia/8868>. Acesso em: março de 2019.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. V.; FERREIRA, C. D.; (2012). Classificação Oficial, qualidade e conservação de grãos de arroz, feijão e soja. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2012. – 475 p.

FAO. Food and Agriculture Organization. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao>. Acesso em: outubro de 2018.

GALERA, J. S. Substituição parcial da farinha de trigo por farinha de arroz (*Oryza sativa* L.) na produção de “sonho” – estudo modelo. 2006. Xf. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) -Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R. P. L.; BAPTISTA, G.C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J. R. P.; ZUCCHI, R. A.; ALVES, S. B.; VENDRAMIM, J. D.; MARCHINI, L. C.; LOPES, J. R. S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola. Piracicaba: FEALQ, 2002.**

HEINEMANN, R. J. B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A.; PENTEADO, M. V. C.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.18, p.287-296, 2005.

IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz Estação Experimental do Arroz: há 50 anos gerando tecnologia. **Lavoura arrozeira - Encarte especial**, Porto Alegre, 1989, v. 42, n. 386, 21p.

LIMA JÚNIOR, A. F.; OLIVEIRA, I. P.; ROSA, S. R. A.; SILVA, A. J.; MORAIS, M. M. Controle de pragas de grãos armazenados: uso e aplicação de fosfetos. **Revista Faculdade Montes Belos**, v. 5, n. 4, 2012.

LORINI I.; KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. B.; HENNING, A. A HENNING, F. A. Manejo Integrado de Pragas de Grãos e Sementes Armazenadas. **Brasília: Embrapa**, 2015. 84 p.

LORINI, I. Manejo integrado de pragas de grãos de cereais armazenados. **Passo Fundo: Embrapa Trigo**, 2008. 72 p.

LORINI, I. Descrição, biologia e danos das principais pragas e grãos armazenados. In: LORINI, I.; MIKE, L.H.; SCUSSEL, V. M. **Armazenagem de Grãos. Campinas: IBR**, 2002.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la Calidad Culinaria y Molinera del Arroz, ed. C. I. d. A. **Tropical. Luz María Medina**, Cali, 1989, 73 p.

MOREIRA, T. Casca de Arroz via microscopia. Protection. 2018.

PROCEDIMENTOS de Aplicação: Manual Técnico Gastoxin. São Vicente-SP: Versão001/07, 19p. 2008.

PUZZI, D. **Abastecimento e Armazenagem de Grãos. Campinas-SP**, 2000.

RAJENDRAN, S; Status of Fumigation in stored grains in India. *Journal of Grain Storage Research* 28-34. 2016.

RAJENDRAN, S. et. al.; The relation between phosphine sorption and terminal gas concentrations in successful fumigation of food commodities. *Pest Management Science* 63:96-103. 2007.

REZENDE, A. C. **Grãos Brasil: Fumigação: Tratamento Curativo, Maringá**, 2012, v. 10, n. 57, 24-27 p.

SATO K and SUWANAI M, Adsorption of hydrogen phosphide to cereal products. *Appl Entomol Zool* 9:127–132 (1974).

SCHIAVON, DE ALMEIDA. Efeitos do resfriamento artificial no armazenamento sobre parâmetros de avaliação de qualidade industrial de grãos de arroz. Pelotas: UFPEL, 2012. 82 p.

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; GOEBEL, J. T. S.; BATISTA, A.; KRONING, D.; ELIAS, M. C. Efeitos da temperatura de armazenamento sobre as propriedades tecnológicas e sensoriais de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho. **Brazilian Journal of Food Research**, 2016, v. 7, n.3, 173-189.