

# Sorção de fosfina pela casca do arroz: Efeito sobre a eficiência do expurgo e o residual de fosfina

Sílvia Andréia Garibaldi Pereira<sup>1</sup>; Silvia Naiane Jappe<sup>1</sup>; Lázaro da Costa Corrêa Cañizares<sup>1</sup>; Brenda Dannenberg Kaster<sup>1</sup>; Maria Antônia Fagundes de Leon<sup>1</sup>; Silvia Rivero Meza<sup>1</sup>; Maurício de Oliveira<sup>1</sup>

## Resumo

Durante o armazenamento, os grãos ficam susceptíveis a infestação por insetos-praga, causando perdas quantitativas e qualitativas nos grãos, o que requer o controle desses insetos com gás fosfina. A casca de arroz tem alta capacidade de adsorção de fosfina, influenciando a concentração de gás durante a fumigação, levando a uma fumigação ineficiente. Além disso, a alta sorção da casca de arroz resulta em maior resíduo de fosfina no grão. Portanto, o objetivo do estudo foi avaliar a sorção de fosfina pela casca de arroz, arroz em casca e arroz integral, bem como a qualidade industrial do arroz após o expurgo. Uma alta taxa de sorção foi observada na casca de arroz, seguida pelo arroz em casca e, por último, no arroz integral. Devido à alta taxa de sorção, apenas o arroz integral manteve a concentração acima do recomendado para controle efetivo de pragas. Resíduos de fosfina maiores do que o permitido foram observados na casca de arroz e no arroz em casca. Não foram encontradas diferenças significativas para as análises de rendimento de grãos inteiros, capacidade de reidratação e luminosidade dos grãos após o expurgo. Porém, quando analisado o tempo de cocção, pode-se observar maior tempo quando o arroz foi expurgado sem a casca.

## Palavras-chave

Sorção de fosfina; Resíduos de fosfina; Parâmetros de qualidade.

## Introdução

O arroz (*Oryza sativa*) é considerado uma das principais fontes de energia devido à sua alta concentração de amido, proteínas, minerais e vitaminas do complexo B (OLIVEIRA, 2021). Este grão é considerado o alimento básico para metade da população mundial, sendo consumido por 95% da população (GUNARATNE et al., 2013).

Após a colheita, os grãos são transportados para indústrias de processamento. Inicialmente, os grãos passam por limpeza e secagem para atingir um grau de umidade adequado para manter a qualidade dos grãos durante o armazenamento. Os grãos são armazenados em silos metálicos ou armazéns para garantir o abastecimento do produto durante todo o ano (CAÑIZARES et al., 2021). Durante o armazenamento, pode ocorrer a proliferação de insetos e micro-organismos deteriorantes, levando a perdas quantitativas e qualitativas. A fosfina (PH<sub>3</sub>), um gás altamente tóxico, é o principal método de controle de insetos durante o armazenamento de grãos (NIU et al., 2013), causando rápida inibição da respiração aeróbica em muitos insetos (SINGH et al., 2006).

O resíduo da aplicação de fosfeto de alumínio consiste em um pó cinza claro composto de hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio é uma substância inerte, não tóxica para humanos e animais, mas pode conter partículas de fosfeto de alumínio não decompostas impregnadas no pó (BEQUISA, 2008). Os limites máximos de resíduos de fosfeto de alumínio permitidos em amostras após a fumigação são de 0,1 ppm ou 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> para grãos (ANVISA, 2002).

<sup>1</sup> Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM), Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

Durante a aplicação de fosfina, a concentração de gás no interior do ambiente é reduzida, principalmente devido à sorção pelos grãos, além de outros fatores como a perda de gás pela estrutura. A sorção é influenciada pelo tipo de produto fumigado, histórico de fumigação, grau de umidade, tamanho e composição das partículas, tempo de exposição e dosagem (RAJENDRAN, 2007). Devido ao alto teor de sílica e área superficial específica ( $10197,38 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) da casca de arroz (que constitui 20% do peso do grão), a taxa de sorção de fosfina em grãos de arroz com casca é alta (BEZERRA et al., 2011), em comparação com outros grãos. Além disso, sabe-se que o gás fosfina pode influenciar diferentes processos metabólicos em grãos de arroz (ZURYN et al., 2008). Portanto, o objetivo do estudo foi avaliar a sorção e o residual de fosfina pela casca de arroz, arroz em casca e arroz integral, bem como a qualidade industrial desses grãos.

### Material e Métodos

O arroz foi obtido da Cooperativa Arrozeira Extremo Sul (Pelotas – RS – Brasil). Após a colheita, as amostras foram transportadas para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl). As amostras de arroz foram limpas e secas a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  a 12% de umidade. Foram utilizados para o experimento arroz em casca, arroz integral e casca de arroz.

As amostras foram colocadas em tambores metálicos a  $28^\circ\text{C}$  e 55% de umidade relativa, hermeticamente fechados, com capacidade para 200L (em triplicata) e adicionado  $3,0 \text{ g.m}^{-3}$  de fosfina por 240 horas (tempo recomendado na indústria) (Figura 1A)



Figura 1. Tambores metálico utilizados no estudo (Figura 1A); Monitoramento da concentração de fosfina (Figura B).

A concentração de fosfina foi monitorada com o aparelho Silo-Chek - Canary Co (Figura 1B). A concentração de fosfina foi medida a cada uma hora durante o primeiro dia e a cada 12 horas durante os 9 dias subsequentes. Para determinar a porcentagem de sorção de fosfina, a equação 1 foi usada.

$$\text{Sorção (\%)} = (A - B)/A * 100 \quad (1)$$

Onde: A= Maior concentração (ppm) de fosfina durante o expurgo  
B= Menor concentração (ppm) de fosfina durante o expurgo

A análise de fosfina residual foi determinada de acordo com Métodos Analíticos para Resíduos de Pesticidas em Alimentos (1996). A análise foi realizada em amostras após 10 dias (240 horas) de tratamento. Junto a isso, as amostras foram aeradas e após 4 dias de aeração, também foram coletadas amostras para realizar a concentração de fosfina residual.

O rendimento de grãos inteiros foi determinado de acordo com o Regulamento Técnico do Arroz (BRASIL, 2009), onde os grãos foram considerados inteiros quando possuíam comprimento superior a 4,49 mm. A taxa de reidratação das amostras de arroz foi realizada pelo método de Cao et al. (2016), onde 5 g de arroz foram submersos em água destilada a 100 °C por 10 minutos. Após os grãos foram escorridos e pesados, sendo o resultado obtido através da razão entre o peso seco e o peso úmido. O tempo de cocção do arroz foi determinado conforme método descrito por Juliano e Bechtel (1985) e expresso em minutos (min). A luminosidade dos grãos (L\*) foi determinado usando um colorímetro (Minolta, CR-310, Osaka, Japão).

O experimento foi conduzido com delineamento inteiramente casualizado (CRD), com três repetições e estas foram submetidas à análise de variância (ANOVA) com 95% de confiabilidade. A comparação entre as amostras de arroz foi realizada pelo teste de Tukey.

## Resultados e Discussão

Os resultados da concentração de fosfina no arroz em casca, arroz integral e casca de arroz estão apresentados na Figura 2. Nas primeiras 20 horas observou-se um aumento na concentração de fosfina. Ao analisar o arroz com casca, a concentração máxima atingida foi de 1520 ppm (20 h), para o arroz integral foi de 2000 ppm (18 h) e para a casca de arroz foi de 1314 ppm (20 h). O aumento inicial na concentração de fosfina ocorre devido à reação do fosfato com a umidade presente no ambiente, liberando o gás fosfina (RAJENDRAN e MURALIDHARAN 2001).

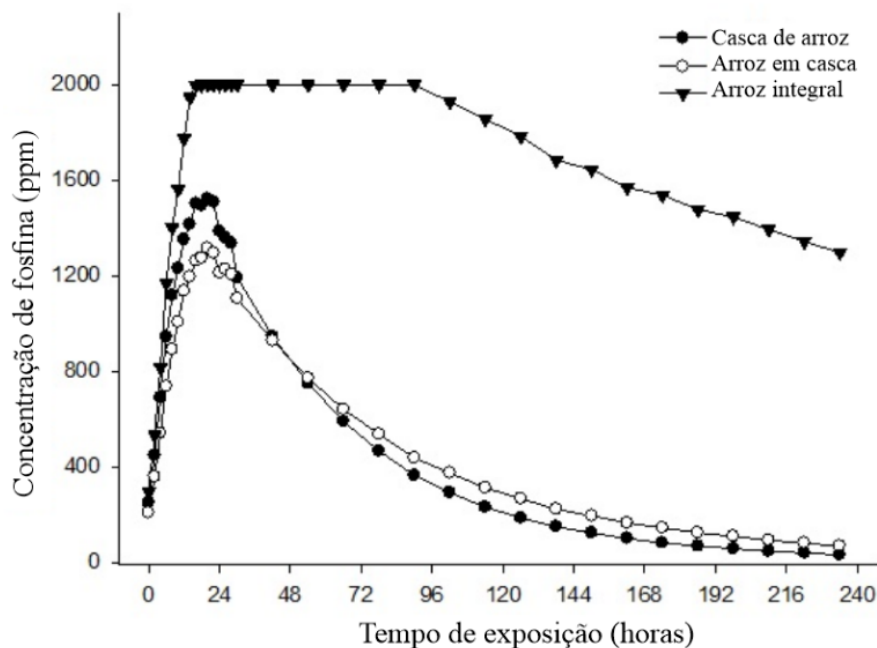


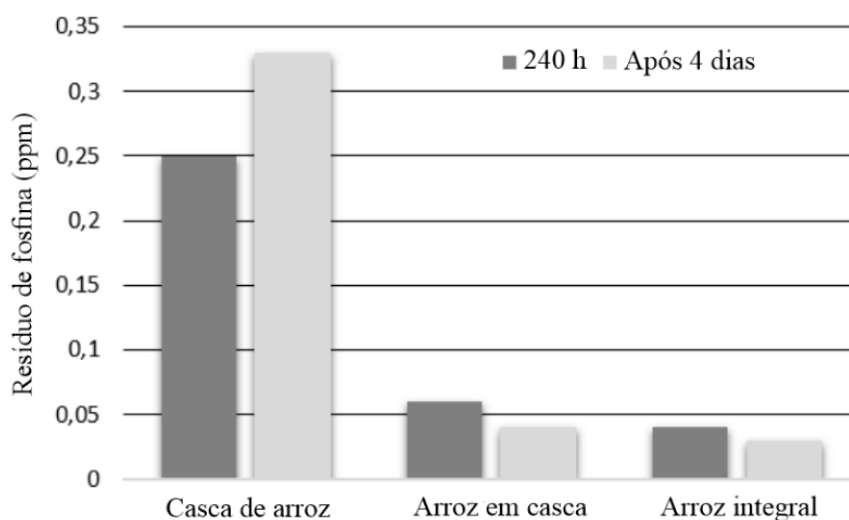
Figura 2. Concentração de fosfina durante o expurgo.

Segundo Lorini et al. (2008), a concentração mínima para controle eficiente de todas as fases dos insetos (ovo, larva, pupa, adulto) é de 400 ppm por 120 horas. De acordo com a Figura 2, a concentração mínima de 400 ppm foram mantidas por 77 h no arroz em casca, 88 h na casca de arroz e 236 h no arroz integral. Se o tempo de exposição for inferior a 120 h, pode levar a um controle ineficiente de insetos e seleção de insetos resistentes. Assim, pode-se constatar que o arroz em casca não foi exposto ao mínimo necessário para que ocorresse o controle adequado dos insetos, o que poderia dificultar a manutenção de sua qualidade durante o armazenamento e/ou processamento.

A concentração de fosfina durante o expurgo é influenciada por diversos fatores, como atividade de água, tempo de exposição e material purgado (CASTRO et al., 2002). A menor concentração de fosfina quando o arroz em casca é expurgado se deve ao alto índice de sorção da casca de arroz (20% do peso do grão), pois possui alto teor de sílica em sua composição (BEZERRA et al. 2007).

Após 240 h de expurgo, concentrações de fosfina de 31,33, 68,67, 1296,67 ppm foram observadas ao analisar arroz em casca, casca de arroz e arroz integral (Figura 2). Usando a equação 1, a sorção para arroz em casca foi de 97,61%, para casca de arroz 94,77% e para arroz integral 35,17%. Esses resultados sugerem que o uso de  $3,0 \text{ g.m}^{-3}$  de fosfina não é adequado para o controle eficiente de insetos em grãos de arroz armazenados, devido à alta sorção de fosfina pela casca de arroz, reduzindo sua concentração no ambiente.

Os resultados do resíduo de fosfina no arroz em casca, arroz integral e casca de arroz estão apresentados na Figura 3. Inicialmente, os resíduos de fosfina foram analisados em amostras sem expurgo, onde não foram encontrados níveis de fosfina. Após 240 h de expurgo, foram observados valores de 0,25 ppm de fosfina na casca de arroz, 0,06 ppm para o arroz em casca e 0,04 para o arroz integral. Ao final da purga (240 h) os grãos foram aerados, e após 4 dias foi realizada novamente a análise dos resíduos, onde foram observados valores de 0,33 ppm para a casca de arroz, 0,04 ppm para o arroz em casca e 0,03 ppm para a castanha arroz.



Os resultados de fosfina residual estão correlacionados com os resultados anteriores de sorção de fosfina, onde altos níveis de fosfina permanecem absorvidos na casca de arroz após o expurgo, mesmo quando a aeração é realizada. Esses valores de resíduo para casca de arroz estão fora dos limites permitidos pela legislação brasileira (0,1 ppm), enquanto que para

amostras de arroz em casca e arroz integral, os resultados obtidos estão de acordo com a legislação (< 0,1 ppm). Segundo Daglish & Pavic (2008), a taxa de sorção de fosfina está diretamente relacionada ao teor de umidade e à temperatura durante o expurgo, sendo que as baixas concentrações de fosfina no ambiente expurgado podem indicar uma alta taxa de sorção pelos grãos.

Os resultados de rendimento de grãos inteiros, capacidade de reidratação, tempo de cocção e valor de L\* (luminosidade) das amostras de arroz expurgado em casca e descascado estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Rendimento grãos inteiros, capacidade de reidratação, tempo de cocção e perfil colorimétrico em arroz polido expurgado com casca e sem casca, durante o armazenamento.

	Tempo de armazenamento (mês)			
	RGI	CR	TC	L*
Arroz em casca (expurgado)	63.94 ± 0.74a*	1.18 ± 0.01a	14.00 ± 0.00c	73.51 ± 2.39a
Arroz em casca (sem expurgo)	64.66 ± 0.25a	1.17 ± 0.00a	14.00 ± 0.00c	72.09 ± 1.81a
Arroz integral (expurgado)	64.91 ± 1.11a	1.15 ± 0.01a	16.25 ± 0.35a	71.75 ± 3.83a
Arroz integral (sem expurgo)	64.50 ± 0.67a	1.19 ± 0.03a	15.00 ± 0.00b	73.09 ± 3.01a

\*Letras minúsculas comparam entre amostras de arroz; RGI (Rendimento de grãos inteiros); CR (Capacidade de reidratação); TC (Tempo de cocção); L\* (Luminosidade)

Não foram encontradas diferenças significativas para as análises de rendimento de grãos inteiros, capacidade de reidratação e luminosidade dos grãos, quando comparado as amostras de arroz com casca e arroz integral, expurgada e não expurgada. Porém quando analisado o tempo de cocção, pode-se observar maiores tempos quando o arroz foi expurgado sem a casca (16.25 min). Não há relatos na literatura sobre o efeito do expurgo no tempo de cocção.

Com isso, pode-se concluir que a composição da casca do arroz possibilita uma alta taxa de sorção de fosfina, onde apenas o expurgo do arroz integral (sem a casca) manteve a concentração acima do recomendado para controle efetivo de pragas, tornando ineficiente o expurgo de arroz em casca com as doses recomendadas. Devido a elevada sorção de fosfina pela casca do arroz, resíduos de fosfina maiores do que o permitido foram observados na casca de arroz. Mais estudos devem ser realizados para analisar o efeito do expurgo nos parâmetros de qualidade dos grãos.

### Referências Bibliográficas

- ANVISA (2002). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO-RDC Nº 347, 16 de dezembro de 2002.
- BEQUISA. História da Bequisa. Disponível em: <http://www.bequisa.com.br/institucional> Acesso em: julho de 2023.
- BEZERRA, I. M. T; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.15, p.639-645, 2011.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Comissão Técnica de Normal e Padrões, Regulamento Técnico do Arroz. Instrução Normativa nº8, 2009.

CAÑIZARES, L. DA C. C.; TIMM, N. DA S.; LANG, G. H.; GAIOSO, C. A.; FERREIRA, C. D.; DE OLIVEIRA, M. Effects of using wind exhausters on the quality and cost of soybean storage on a real scale. *Journal of Stored Products Research*, v. 93, 101834, 2021.

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*, v. 35, p. 240-248, 2016.

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 Food Technology*, v. 5, p. 87-93, 2002.

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

GUNARATNE, A., WU, K., LI, D., BENTOTA, A., CORKE, H., CAI, Y. Antioxidant activity and nutritional quality of traditional red-grained rice varieties containing proanthocyanidins. *Food Chemistry*, v. 138, p. 1153-1161, 2013.

JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.) *Rice: chemistry and technology*. 2nd ed. Eagan: American Association of Cereal Chemists 17-57, 1985.

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

NIU, X.; MI, L.; LI, Y.; WEI, A.; YANG, Z.; WU, J.; SONG, X. Physiological and biochemical responses of rice seeds to phosphine exposure during germination. *Chemosphere*, v. 93, p. 2239–2244, 2013.

OLIVEIRA, M. Arroz um alimento de verdade: Fonte de nutrientes, aliado da saúde. 1. ed. Porto Alegre: Gráfica e Editora Gaúcha LTDA, 2021. v. 1. 92p.

RAJENDRAN, S.; MURALIDHARAN, N. Performance of phosphine in fumigation of bagged paddy rice in indoor and outdoor stores. *Journal of Stored Products Research*, v. 37, p. 351-358, 2001.

RAJENDRAN, S.; MURALIDHARAN, N. Performance of phosphine in fumigation of bagged paddy rice in indoor and outdoor stores. *Journal of Stored Products Research*, v. 37, p. 351-358, 2001.

SINGH, S.; BHALLA, A.; VERMA, S. K.; KAUR, A.; GILL, K. Cytochrome c oxidase inhibition in 26 aluminum phosphide poisoned patients. *Clin. Toxicol. (Phila.)*, v. 44, p. 155-158, 2006.

ZURYN, S.; KUANG, J.; EBERT, P. R. Modulação mitocondrial da toxicidade e resistência à fosfina em *C. Elegans* Tóxico. *Ciência*, v. 102, p. 179–186, 2008.