

MARIANE BORGES RODRIGUES DE ÁVILA

**OZÔNIO COMO AGENTE DE DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS DE
INSETICIDAS EM GRÃOS DE ARROZ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Entomologia, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2015

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal
de Viçosa - Campus Viçosa

T

Ávila, Mariane Borges Rodrigues de, 1987-
A958o Ozônio como agente de degradação de resíduos de inseticidas em
2015 grãos de arroz / Mariane Borges Rodrigues de Ávila. - Viçosa, MG,
2015.

xi, 56f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Inseticidas - Resíduos em alimentos. 2. Bifentrina.
3. Deltametrina. 4. Ozônio - Efeito nos grãos. 5. Grãos -
Armazenamento. 6. Arroz. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de pós-graduação em
Entomologia. II. Título.

CDD 22. ed. 632.95

MARIANE BORGES RODRIGUES DE ÁVILA

**OZÔNIO COMO AGENTE DE DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS DE
INSETICIDAS EM GRÃOS DE ARROZ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Entomologia, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2015.

Antônio Augusto Neves

Paulo Roberto Cecon

Fernanda Fernandes Heleno
(Coorientadora)

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Coorientadora)

Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para se arriscar e humilde o bastante para aprender.”

Clarice Lispector

**À minha querida e estimada família,
meu exemplo de vida.**

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida, por me dar sabedoria para fazer minhas escolhas e por me guiar em todos os dias da minha vida, e à Nossa Senhora, por me carregar no colo em todos os momentos de aflição.

A meus pais, Manoel Mauro e Maria Lúcia, irmãos, Marina, Gustavo, Mariele e Nelson, Isabela e afilhado Ítalo, por todo o amor, carinho e suporte incondicionais. Amo-os com toda a força do coração!!!

Ao Milton Miler Viana Lourenço, pela confiança, paciência, pelo suporte e incentivo incondicional. Seu companheirismo foi fundamental para levar adiante essa jornada.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Entomologia (DDE), pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

À Professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, pela orientação, confiança, pelos ensinamentos e pelas oportunidades concedidas.

À Fernanda Fernandes Heleno, pela dedicação, pelo companheirismo, pela amizade, pelo auxílio, pelos ensinamentos e pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, Antônio Augusto Neves e Paulo Roberto Cecon, por toda a ajuda, pelos ensinamentos e momentos de descontração.

Aos amigos Luiz Philip Lopes Costa, Rodrigo Iglesias e Lucas Henrique Figueiredo Prates, pela ajuda na execução dos experimentos e pelos grandes momentos compartilhados.

Aos amigos Marta, Marcela, Gutierrez, Lubiane, Rita Cristina, Eridiane, Kleber, Lisandra e Anna Isabel, por todo o apoio, pela amizade e pelo companheirismo, fazendo com que essa jornada ficasse mais leve, mais fácil e mais divertida. A vocês, meu carinho incondicional.

Aos antigos e novos estagiários, Vanessa, Luane, Jaqueline, Amanda, Cassiano, Bruno, Marcus Vinícius e Vinícius, sempre muito dedicados, o que fez com que o trabalho se tornasse menos árduo. A vocês, sou muito grata pela colaboração.

Aos amigos e colegas de laboratório, Luis, Juliane, Patrícia, Raquel, Handina, Zenil e Daniel, pelo apoio, incentivo e pelos momentos de descontração.

Aos grandes colegas do Laboratório de Química Analítica (LAQUA), pela disposição em ajudar e por terem me recebido carinhosamente.

Aos funcionários do Setor de Armazenamento do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, Edson, José Geraldo, José Eustáquio e Tônico, pelo apoio, incentivo e pela disponibilidade em ajudar.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e para minha formação acadêmica.

BIOGRAFIA

MARIANE BORGES RODRIGUES DE ÁVILA, filha de Manoel Mauro Borges de Ávila e Maria Lúcia Rodrigues de Ávila, nasceu em Goiânia, Goiás, em 29 de maio de 1987.

Em março de 2007, iniciou o curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa e graduou-se Engenheira-Agrônoma em julho de 2011. Em agosto deste ano, iniciou a vida profissional na empresa IHARA.

Em abril de 2013, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Entomologia, em nível de Mestrado, na área de Sanidade Vegetal, na Universidade Federal de Viçosa, sob orientação da Professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2015.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
REFERÊNCIAS	3
Capítulo 1	6
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
1.0. INTRODUÇÃO	8
2.0. MATERIAL E MÉTODOS.....	9
2.1. Reagentes e soluções.....	9
2.2. Condições cromatográficas	10
2.2.1. Preparo das amostras de arroz e extração dos inseticidas	10
2.2.5. Otimização da ESL/PBT de bifentrina e deltametrina em arroz	11
2.2.6. Validação dos métodos de extração e análise cromatográfica	12
2.2.7. Aplicação do método	13
3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
3.1. Otimização da ESL/PBT para arroz	14
3.2. Validação dos métodos	18
3.2.1. Seletividade	18
3.2.2. Limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão e exatidão.....	19
3.3. Dissipação dos resíduos de inseticidas no arroz com casca e análise dos resíduos no arroz descascado.....	23
4.0. CONCLUSÃO	24
5.0. REFERÊNCIAS	24
Capítulo 2	30
RESUMO.....	30
ABSTRACT.....	31
1.0. INTRODUÇÃO	32
2.0. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
2.1. Aplicação dos inseticidas na massa de grãos de arroz.....	33
2.2. Ozonização dos grãos de arroz.....	34
2.3. Saturação da câmara de fumigação	35

2.4.	Método para quantificação dos resíduos dos inseticidas nos grãos de arroz	35
2.5.	Cinética de degradação dos inseticidas	36
2.6.	Avaliação dos padrões de comercialização dos grãos de arroz	37
2.7.	Delineamento experimental e análises estatísticas.....	38
3.0.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1.	Saturação da câmara.....	38
3.2.	Quantificação dos resíduos dos inseticidas nos grãos de arroz	39
3.3.	Cinética de degradação dos inseticidas	41
3.4.	Avaliação dos padrões de comercialização dos grãos de arroz.	45
4.0.	CONCLUSÃO	49
5.0.	REFERÊNCIAS	50
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56

RESUMO

AVILA, Mariane Borges Rodrigues de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Ozônio como agente de degradação de resíduos de inseticidas em grãos de arroz.** Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientadores: Fernanda Fernandes Heleno e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Agrotóxicos são usados globalmente para a proteção de alimentos contra o ataque de pragas. Entre os compostos mais utilizados como inseticidas protetores, têm-se os pertencentes ao grupo químico dos piretroides. A utilização desses compostos teve uma crescente expansão, aumentando a quantidade de resíduos nos alimentos. Isso pode ser um risco à população e ao meio ambiente, devido aos efeitos adversos que podem causar em longo prazo. Nesse contexto, é necessário estudar a dissipação e translocação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, bem como desenvolver estratégias para remoção ou redução desses resíduos de agrotóxicos que permanecem nos alimentos antes que estes cheguem ao consumidor. Os tratamentos utilizando ozônio vêm, nos últimos anos, sendo estudados como alternativa para descontaminação de alimentos por apresentarem uma série de vantagens, como, por exemplo, o alto potencial de oxidação do ozônio mesmo em baixas concentrações. O presente trabalho consta de duas partes. Na primeira foi avaliada a dissipação de resíduos de bifentrina e deltametrina em grãos de arroz com casca e a translocação desses resíduos da casca para os grãos de arroz descascados durante 35 dias de armazenamento. Para determinação dos resíduos dos inseticidas, dois métodos de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT) foram otimizados e validados, e a quantificação de bifentrina e deltametrina em amostras de arroz com e sem casca foi feita por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG/DCE). O método para arroz com casca apresentou valores de recuperação entre 95 e 105% e repetitividade com coeficientes de variação $\leq 5\%$. Os limites de detecção e quantificação para bifentrina foram de 0,03 e 0,09 mg kg⁻¹ e, para deltametrina, de 0,018 e 0,060 mg kg⁻¹, respectivamente. O método para arroz sem casca mostrou valores de recuperação entre 98 e 101% e repetitividade com coeficientes de variação $\leq 7\%$. Os limites de detecção e quantificação para bifentrina foram de 0,01 e 0,03 mg kg⁻¹ e, para deltametrina, de 0,023 e 0,070 mg kg⁻¹, respectivamente. Observou-se dissipação de até 40% dos resíduos de deltametrina após 15 dias de armazenamento do arroz com casca. Para o inseticida bifentrina, não foi significativa a dissipação durante os 35 dias de armazenamento. Verificou-se, também, que os inseticidas não translocaram da casca para os grãos de arroz descascados destinados ao

consumo final. No segundo capítulo, avaliou-se a degradação de resíduos de bifentrina e deltametrina de amostras de arroz utilizando-se o gás ozônio como agente de degradação. Essa estratégia permitiu a remoção de 91,9% de bifentrina e de 92,7% de deltametrina dos grãos de arroz expostos ao gás ozônio na concentração de 3 mg kg⁻¹ e vazão de 1 L min⁻¹ por 10 e 5 h, respectivamente. O tratamento com ozônio não alterou os padrões de comercialização avaliados. O gás ozônio se mostrou promissor no tratamento de grãos de arroz armazenados para remoção de resíduos de inseticidas piretroides.

ABSTRACT

AVILA, Mariane Borges Rodrigues de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Ozone as pesticide residue degradation agent in rice grains.** Adviser: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-advisers: Fernanda Fernandes Heleno and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Pesticides are globally used for food protection against pest attack. Among the compounds most commonly used as protective insecticides, there is the chemical group of pyrethroids. The use of these compounds has had an increased expansion, increasing the amount of residues in food, which can be a risk to people and to the environment due to the adverse effects which may cause in long term. In this context, there is a need to study pesticide residues dissipation and translocation in food as well as develop strategies for pesticide residues removal or reduction, that remain in food until they reach the consumer. The treatments using ozone have been studied as an alternative for food decontamination, in recent years for presenting a number of advantages such as the high oxidation potential of ozone even at low concentrations. The present work consists of two parts. In the first part it was evaluated the dissipation bifenthrin and deltamethrin residues in paddy rice and the translocation of these insecticides residues for husked rice, during 35 days of storage. For pesticides determination, two solid-liquid extraction methods with low-temperature partition (SLE/LTP) were optimized and validated and the quantification of bifenthrin and deltamethrin in rice samples with and without husk were made by gas chromatography with electron capture detector (GC/ECD). The method for paddy rice presented recovery values between 95 and 105%, repeatability with variation coefficients values $\leq 5\%$. The limits of detection and quantification for bifenthrin were 0.03 and 0.09 mg kg⁻¹, respectively. For deltamethrin the limits were 0.018 and 0.06 mg kg⁻¹, respectively. The method for husked rice presented recovery values between 98 and 101%, repeatability with variation coefficients values $\leq 7\%$. The limits of detection and quantification for bifenthrin were 0.01 and 0.03 mg kg⁻¹, respectively and for deltamethrin were 0.023 and 0.07 mg kg⁻¹, respectively. It was observed that there was a 40% dissipation of deltamethrin residues after 15 days of paddy rice storage. For the insecticide bifenthrin, it was not verified dissipation during the 35 days of storage. It was also verified that the insecticides residues did not translocate for the husked rice grains destined for final consumption. In the second part it was evaluated the degradation of bifenthrin and deltamethrin residues from rice

samples using ozone as degradation agent. This strategy allowed the removal of 91.9% of bifenthrin and 92.7% of deltamethrin from rice grains, exposed to the ozone gas at a concentration of 3 mg L⁻¹, and flow rate of 1 L min⁻¹ for 10 and 5 h, respectively. Ozone treatment did not alter the evaluated marketing standards. Ozone gas has shown to be promising in the treatment of rice grains during the storage for residual pyrethroid insecticides removal.

INTRODUÇÃO GERAL

Com base na sua última previsão, a FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations) projetou o comércio mundial de arroz em torno de 39,4 milhões de toneladas em 2014 – um notável aumento de 6% em relação ao ano de 2013 (FAO, 2014). O comércio e o consumo global de arroz variaram pouco ao longo do ano. As projeções dos estoques mundiais para 2014/15 são de rebaixamento para a Índia, China e Filipinas, porém compensados pelos aumentos para o Brasil, Vietnã e Estados Unidos. No entanto, grandes quantidades desses grãos armazenados são perdidas devido ao ataque de pragas, fazendo-se necessário o uso constante de agrotóxicos (USDA, 2014).

O controle desses insetos-praga normalmente é feito visando a prevenção por meio do uso de inseticidas de contato das classes dos piretroides e organofosforados. Essa aplicação é feita na forma líquida, diretamente sobre os grãos, quando em movimento na correia transportadora (WHITE e LEESCH, 1996).

O consumo de agrotóxicos tem aumentado nos últimos anos em razão do crescimento da demanda por alimentos, acompanhado da explosão demográfica, que resultou na expansão das fronteiras agrícolas para áreas menos produtivas (VEIGA, 2007).

Depois da aplicação, embora os inseticidas sejam frequentemente expostos a agentes, como temperatura e teor de água dos grãos, capazes de aumentar a sua razão de quebra, tem sido observada a persistência deles nos grãos e seus subprodutos, na forma de resíduos tóxicos (HOLLAND et al., 1994; JERMANNAUD e POCHON, 1994; PEIXOTO et al., 1995; TREVIZAN e BAPTISTA, 2000).

Dessa forma, a utilização desses compostos químicos, por um lado, gera benefícios e, por outro, é responsável pela contaminação de alimentos, solo e água, além da sua persistência no meio ambiente e tendência de bioacumulação (PRESTES, 2009).

Entre os compostos mais utilizados como inseticidas protetores, tem-se o grupo químico dos piretroides, que apresentam alta eficácia no controle de pragas e baixa toxicidade a mamíferos. Entretanto, a presença residual desses inseticidas nos alimentos pode ser um risco à população, devido aos efeitos adversos que podem causar em longo prazo (SANTOS et al., 2007; FREITAS et al., 2014).

Os inseticidas piretroides, quando ingeridos, podem ser absorvidos pelo trato gastrointestinal, sendo metabolizados no fígado por meio de reações de oxidação e hidrólise de ésteres. A primeira ação desses inseticidas no sistema nervoso é a indução de atividades repetitivas e duradouras, como tremores, salivação excessiva,

lacrimejamento, hipersecreção nasal, hipersensibilidade, distúrbios sensoriais cutâneos, irritação cutânea, cefaleia intensa, perda do apetite, fadiga, tonturas, perda da consciência, câibras musculares e convulsões (MIYAMOTO et al., 1995).

Para controlar os níveis de resíduos de inseticidas nos alimentos, órgãos nacionais e internacionais estabelecem os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos para cada inseticida em determinado produto alimentício. Internacionalmente, esses limites são estabelecidos pelo Codex Alimentarius, porém cada país pode ter um órgão que fiscaliza e estabelece esses limites para o seu mercado interno. No Brasil, esses limites são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para os inseticidas piretroides bifentrina e deltametrina, o LMR permitido em grãos de arroz pela ANVISA é de 0,7 e 1,0 mg kg⁻¹, respectivamente (ANVISA, 2014).

Os potenciais riscos oferecidos pelos inseticidas à saúde humana e animal, aliados ao risco de contaminação ambiental e à crescente preocupação do consumidor com a qualidade dos alimentos, têm evidenciado a necessidade de estudos sobre técnicas capazes de degradar os resíduos desses inseticidas em grãos, frutas e hortaliças antes do consumo e/ou processamento. Estudos devem ser realizados com o intuito de avaliar uma nova estratégia para o tratamento pós-colheita de arroz, com vistas à degradação de resíduos de inseticidas presentes nos grãos.

Uma moderna e eficiente técnica que pode ser empregada para essa finalidade consiste no uso do gás ozônio. Esse gás é um poderoso agente oxidante e apresenta elevado poder antimicrobiano e sanitizador. Além disso, não deixa resíduos ao reagir com outros produtos, uma vez que o seu produto de degradação é o oxigênio (GABLER et al., 2010).

O gás ozônio vem sendo usado para degradação de micotoxinas e de agrotóxicos em frutas e hortaliças (WU et al., 2007; INAN et al., 2007; ALENCAR et al., 2011). Ainda, na agricultura, esse gás vem sendo apontado como estratégia potencial para o combate a insetos-praga (ERDMAN, 1980; KELLS et al., 2001; PEREIRA et al., 2007; SOUSA et al., 2008). No entanto, observa-se ainda a necessidade de pesquisas com a finalidade de obter informações sobre o processo de ozonização no que se refere à eficácia na degradação de resíduos de agrotóxicos e ao efeito sobre os padrões de comercialização dos grãos. Não há relatos do uso de ozônio para degradação de resíduos de agrotóxicos em arroz armazenado.

Assim, a presente pesquisa foi desenvolvida com o intuito de avaliar a eficiência do ozônio como agente de degradação dos inseticidas bifentrina e deltametrina em grãos

de arroz. O estudo foi executado em duas etapas: a primeira teve como objetivo avaliar a dissipação de resíduos de bifentrina e deltametrina em grãos de arroz com casca durante o armazenamento e a translocação desses resíduos da casca para os grãos de arroz descascados; e a segunda visou estudar a cinética de degradação dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz com casca, em função do período de exposição ao gás ozônio.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. A.; SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; CARVALHO, M. C. S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 899-905, 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas de agrotóxicos**. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>.

Acesso em: 5 dez. 2014.

ERDMAN, H. E. Ozone toxicity during ontogeny of two species of flour beetles, *Tribolium confusum* and *T. castaneum*. **Environmental Entomology**, v. 9, n. 1, p. 16-17, 1980.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. **FAO Rice Market Monitor**, v. 17, n. 2, July 2014. Disponível em:

<<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 31 jul. 2014.

FREITAS R. S.; QUEIROZ M. E. L. R.; FARONI L. R. D.; HELENO F. F.; MOURA V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

GABLER, F. M.; SMILANICK, J. L.; MANSOUR, M. F.; KARACA, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and

fungicide residues on table grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 55, n. 2, p. 85-90, 2010.

HOLLAND, P. T.; HAMILTON, D.; OHLIN, B.; SKIDMORE, M. W. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 335-356, 1994.

INAN, F.; PALA, M.; DOYMAZ, I. Use of ozone in detoxification of aflatoxin B₁ in red pepper. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 425-429, 2007.

JERMANNAUD, A.; POCHON, J. M. The fate of residues of deltamethrin in treated wheat during its transformation into food products. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCTS PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings...** Wallingford: CAB International, 1994. v. 2. p. 798-803.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371-383, 2001.

MIYAMOTO, J.; KANEKO, H.; TSUJI, R.; OKUMO, Y. Pyrethroids, nerve poisons: how their risks should be assessed to human health. **Toxicology Letters**, v. 82/83, n. 1, p. 933-940, 1995.

PEIXOTO, T. M. A. G.; FRANKLIN, H. M. O. H.; SANTOS, J. P.; NELSON, D. L. Influência do processamento e da temperatura sobre os resíduos de deltametrina em produtos preparados a partir de milho tratado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 18., 1995, São Paulo. **Relatório...** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1995. p.112-120.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A.; SOUZA, A. H.; URRUCHI, W. I.; ROMA, R. C. C. Efeito imediato e latente de fumigação com ozônio na qualidade dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 32, n. 2, p. 100-110, 2007.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS - um método moderno de preparo de amostra para a determinação multirresíduo de pesticidas

em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

SANTOS M. A. T.; AREAS M. A.; REYES F. G. R. Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2007.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. R. A.; GUEDES, R. N. C.; TÓTOLA, M. R.; URRUCHI, W. I. Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect-pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, n. 4, p. 379-385, 2008.

TREVIZAN, L. R. P.; BAPTISTA, G. C. Resíduos de deltametrina em grãos de trigo e em seus produtos processados, determinados por cromatografia gasosa. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 2, p. 199-203, 2000.

USDA- United States Department of Agriculture. **World Agricultural Supply and Demand Estimates**. Disponível em: <<http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/latest.pdf>>. Acesso em: 31 jul. 2014.

VEIGA, M. M. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2007.

WHITE, N. D. G.; LEESCH, J. G. Chemical control. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D. W. (Org.). **Integrated management of insects in stored products**. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. p. 287-330.

WU, J.; LUAN, T.; LAN, C.; LO, T. W. H.; CHAN, G. Y. S. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. **Food Control**, v. 18, p. 466-472, 2007.

DISSIPACÃO E TRANSLOCAÇÃO DE RESÍDUOS DE INSETICIDAS EM GRÃOS DE ARROZ

RESUMO

Agrotóxicos são usados globalmente para a proteção de alimentos contra o ataque de pragas. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a dissipação dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina em grãos de arroz com casca e a translocação desses resíduos da casca para os grãos descascados, armazenados a 25 °C em câmaras B.O.D., durante 35 dias. Para se fazer a determinação dos resíduos dos agrotóxicos, os métodos de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT) para o arroz com e sem casca foram otimizados e validados. O método para arroz sem casca apresentou limites de quantificação de 0,03 mg kg⁻¹ para bifentrina e de 0,07 mg kg⁻¹ para deltametrina. Os valores de recuperação para bifentrina e deltametrina ficaram no intervalo de 98 e 101%, com precisão ≤ 10%. O método para arroz com casca apresentou limites de quantificação de 0,09 mg kg⁻¹ para bifentrina e de 0,06 mg kg⁻¹ para deltametrina. Os valores de recuperação para bifentrina e deltametrina ficaram no intervalo de 95 e 105%, com precisão ≤ 14%. Observou-se dissipação de até 40% dos resíduos de deltametrina após 15 dias de armazenamento do arroz com casca. Para o inseticida bifentrina, não foi significativa a dissipação durante os 35 dias de armazenamento. Verificou-se, também, que os inseticidas não translocaram da casca para os grãos de arroz descascados destinados ao consumo final. Conclui-se que os resíduos remanescentes da dissipação nos grãos encontravam-se abaixo do limite máximo de resíduo (LMR) determinado pela legislação e que os resíduos dos inseticidas não translocaram para os grãos descascados.

Palavras-chave: grãos armazenados, bifentrina, deltametrina.

DISSIPATION AND TRANSLOCATION OF PESTICIDES RESIDUES IN RICE GRAINS

ABSTRACT

Pesticides are used globally to protect food against pest attack. Given that, this study aimed to evaluate the dissipation bifenthrin and deltamethrin residues in paddy rice and the translocation of these insecticides residues for husked rice, storage at 25 °C, in a B.O.D. incubator, for 35 days. For pesticides determination, the solid-liquid extraction methods with low-temperature partition (SLE/LTP) for paddy and husked rice were optimized and validated. The method for husked rice had a quantification limit of 0.03 mg kg⁻¹ for bifenthrin and of 0.07 mg kg⁻¹ for deltamethrin. It had a recovery percentage between 98 and 101% and repeatability $\leq$ 10%. The method for paddy rice had a quantification limit of 0.09 mg kg⁻¹ for bifenthrin and 0.06 mg kg⁻¹ for deltamethrin. It had a recovery percentage between 95 and 105 % and repeatability $\leq$ 14%. It was observed that there was a 40% dissipation of deltamethrin residues after 15 days of paddy rice storage. For the insecticide bifenthrin, it was not verified dissipation during the 35 days of storage. It was also verified that the insecticides residues did not translocate for the husked rice grains destined for final consumption. It is concluded that the remaining residues of dissipation in rice grain were below the maximum residue level (MRL) prescribed by the law and that the pesticides residues did not translocated in husked rice.

Keywords: stored grain, bifenthrin, deltamethrin

1.0. INTRODUÇÃO

No processo produtivo e no armazenamento do arroz são utilizados inseticidas protetores (UDDIN et al., 2011; HOU et al., 2013). Estes tratamentos têm a finalidade de garantir a qualidade do produto evitando o ataque por insetos-praga (KELLS et al., 2001; PANDHER et al., 2012).

No armazenamento, apenas dois grupos de inseticidas têm seu uso registrado pela legislação nacional: organofosforados e piretroides (MAPA, 2014). Os piretroides são usados em larga escala, pois apresentam alta eficácia no controle de pragas e baixa toxicidade a mamíferos (HIRATA, 1995; EL-SAYED et al., 2007; SANTOS et al., 2007). Dessa forma, sua utilização teve crescente expansão, porém, com a pouca variedade de princípios ativos, tem-se observado aumento de populações de insetos resistentes (PIMENTEL et al., 2009; SOUSA et al., 2009). Como consequência do uso de doses elevadas para contornar o problema, os resíduos desses inseticidas persistem nos alimentos (CHO et al., 2007; PINHO et al., 2010; FREITAS et al., 2014). Os resíduos podem causar danos ao meio ambiente, pois são tóxicos para organismos não alvo, como abelhas (PANDHER, 2012) e peixes (EL-SAYED et al., 2007; PIMPAO et al., 2007), além de bioacumular e biomagnificar no ambiente (WANG et al., 2012; PRESTES, 2009). Ademais, podem ser um risco à população devido aos efeitos adversos que podem causar em longo prazo (IKEURA et al., 2013; SANTOS et al., 2007).

A segurança alimentar é uma preocupação comum em todo o mundo. Assim, tem-se um estímulo para a investigação a respeito da qualidade dos alimentos consumidos pelo homem (CARVALHO, 2006; UDDIN et al., 2011; WANG et al., 2012; YU et al., 2014). No Brasil, são registrados para o tratamento de grãos de arroz armazenados diversos piretroides, entre os quais se encontram a bifentrina e a deltametrina (MAPA, 2014). A primeira ação desses inseticidas no sistema nervoso é a indução de atividades repetitivas e duradouras, como tremores, salivação excessiva, lacrimejamento, hipersecreção nasal, câibras musculares e convulsões (MIYAMOTO et al., 1995). Por essa razão, há necessidade do monitoramento desses resíduos em grãos de arroz destinados à alimentação humana.

Tradicionalmente, para determinação dos resíduos de agrotóxicos em alimento, tem-se escolhido a técnica de análise por cromatografia gasosa. Entre os métodos usados para extração de resíduos de agrotóxicos em arroz incluem-se: extração em fase sólida (JIANG et al., 2011), QuEChERS (HOU et al., 2013) e dispersão de matriz em fase sólida (DOREA; SOBRINHO, 2004). Outra técnica que vem sendo empregada

com sucesso para extração de agrotóxicos em matrizes vegetais é a extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT), a qual apresenta algumas vantagens em relação às demais, como praticidade, extração em apenas uma etapa, utilização de pequena quantidade de solventes orgânicos, além de ser confiável e seletiva e não necessitar de clean-up (PINHO et al., 2010; HELENO et al., 2014; FREITAS et al., 2014).

A ESL/PBT é baseada na separação de analitos entre uma fase sólida e uma fase líquida constituída por um solvente orgânico miscível em água. Ao submeter a solução extratora a uma temperatura de -20 °C, a fase aquosa, juntamente com a amostra sólida, congela, e os analitos migram para a fase orgânica, a qual é isolada e posteriormente analisada (PINHO et al., 2010; FREITAS et al., 2014). Esse método foi eficiente na extração e análise de agrotóxicos em milho (FREITAS et al., 2014). No entanto, não há relato da aplicação dessa técnica de extração para grãos de arroz. O presente estudo teve como objetivo avaliar a dissipação dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina em grãos de arroz com casca e a translocação desses resíduos da casca para os grãos descascados, armazenados a 25 °C em câmaras BOD, durante 35 dias, pelo método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura e determinação por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (ESL/PBT-CG/DCE).

2.0. MATERIAL E MÉTODOS

A determinação dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz foi feita em duas etapas. A primeira etapa consistiu na otimização e validação dos métodos ESL/PBT para determinação dos resíduos de bifentrina e deltametrina em grãos de arroz com e sem casca por CG/DCE. A segunda etapa consistiu na aplicação desses métodos analíticos otimizados e validados para avaliar a dissipação dos resíduos dos inseticidas nos grãos de arroz com casca e a translocação deles da casca para os grãos descascados durante o armazenamento. A aplicação dos inseticidas nos grãos de arroz com casca foi realizada no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Viçosa (UFV). A análise dos princípios ativos nos grãos foi realizada no Laboratório de Química Analítica (LAQUA) da UFV.

2.1. Reagentes e soluções

Padrões analíticos de bifentrina (98,8% m/m) e deltametrina (99,7%, m/m) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Soluções-padrão estoques desses analitos, na concentração de 1.000 mg L⁻¹, foram preparadas pela

solubilização dos padrões de bifentrina e deltametrina com o solvente acetonitrila (99,5% v/v), Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Por meio dessas soluções estoques foram preparadas as soluções de trabalho contendo bifentrina e deltametrina nas concentrações de 50,0 mg L⁻¹ e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente, em acetonitrila. Todas as soluções foram armazenadas no freezer na temperatura de aproximadamente -20 °C.

2.2. Condições cromatográficas

O sistema de análise consistiu de um cromatógrafo Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo GC-2014, equipado com um detector de captura de elétrons e um autoinjeter AOC-20i. Para separação cromatográfica dos analitos, utilizou-se uma coluna capilar HP-5 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com fase estacionária composta de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,1 µm espessura de filme), e nitrogênio como gás de arraste (1,2 cm³ min⁻¹). Injetou-se 1 µL de extrato/solução padrão no cromatógrafo, na razão de 1:5, nas seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor de 280 °C, e a da coluna, de 200 °C, sendo aquecida a uma taxa de 30 °C min⁻¹ até 290 °C. A coluna foi mantida nessa temperatura por 5 min. A temperatura do detector foi de 300 °C. O tempo de análise total foi de 8 min. Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção dos picos presentes nos extratos das amostras com o tempo de retenção do padrão e quantificados pelo método de superposição de matriz (RIBANI et al., 2004).

2.2.1. Preparo das amostras de arroz e extração dos inseticidas

Foram utilizados grãos de arroz com casca, isentos de agrotóxicos, da safra 2012/2013, da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), armazenados a 10 °C até o momento das análises. Para as análises, grãos de arroz descascados e com casca foram triturados em um moinho de facas (Fritsch Pulverisette 14, Oberstein, Alemanha). Para fortificação das amostras, 2,0000 g da farinha de arroz foram transferidos para um frasco de extração transparente (22 mL) e fortificados com 28 µL e 200 µL das soluções de trabalho de bifentrina e deltametrina, respectivamente. Dessa forma, foram obtidas amostras de farinha de arroz descascado e com casca fortificadas com a concentração de 0,7 mg kg⁻¹ e 1 mg kg⁻¹ de bifentrina e deltametrina. Após a evaporação do solvente das soluções utilizadas na fortificação, as amostras fortificadas foram submetidas à ESL/PBT e analisadas por CG/DCE.

Às amostras de farinha de arroz sem casca fortificadas foram adicionados 4 mL de água destilada e 4 mL de acetonitrila. As misturas foram agitadas em vórtex

(Marconi, MA 162, Piracicaba, Brasil) durante 1 min e, em seguida, mantidas em freezer (Consul Slim 160, Joinville, Brasil) durante 6 h à temperatura de -20 °C. Uma alíquota (1 mL) foi retirada a partir do extrato sobrenadante e colocada em um vial no injetor automático, para análise por cromatografia gasosa.

A extração dos inseticidas das amostras de farinha de arroz com casca consistiu na utilização de 2 mL de água destilada e 4 mL de acetonitrila como solução extratora. As misturas foram agitadas em vórtex (Marconi, MA 162, Piracicaba, Brasil) durante 1 min e, em seguida, mantidas em freezer (Consul Slim 160, Joinville, Brasil) durante 6 h à temperatura de -20 °C. Uma alíquota (1 mL) foi retirada a partir do extrato sobrenadante e colocada em um vial no injetor automático, para análise por cromatografia gasosa.

2.2.5. Otimização da ESL/PBT de bifentrina e deltametrina em arroz

Os métodos de extração ESL/PBT foram otimizados através da realização de um ensaio experimental para avaliar as melhores respostas cromatográficas dos inseticidas, usando diferentes níveis das variáveis testadas. Para isso, foi feita uma otimização multivariada utilizando um planejamento fatorial completo 2⁴, com duas repetições. O modelo foi gerado pelo software de estatística (Statistica, versão 8.0), que descreve a influência da combinação das quatro variáveis testadas sobre as respostas cromatográficas. As quatro variáveis avaliadas foram o volume de solvente extrator, o volume de água destilada, o tempo de agitação em vórtex e o tempo de refrigeração em freezer. Para um total de 16 tratamentos, foram realizados 32 ensaios para a otimização com base no planejamento experimental descrito na Tabela 1. Os resultados experimentais foram avaliados de acordo com as respostas cromatográficas (áreas) obtidas em cada ensaio.

Tabela 1 - Variáveis, níveis e matriz do planejamento fatorial utilizado para otimização dos métodos ESL/PBT para arroz com e sem casca

Experimentos (ordem)	Volume de água destilada (mL)		Volume de acetonitrila (mL)		Tempo de agitação (min)		Tempo de refrigeração (h)	
	Real	Código	Real	Código	Real	Código	Real	Código
1,0 e 17	2,0	-	4,0	-	1,0	-	3,0	-
2,0 e 18	4,0	+	4,0	-	1,0	-	3,0	-
3,0 e 19	2,0	-	8,0	+	1,0	-	3,0	-
4,0 e 20	4,0	+	8,0	+	1,0	-	3,0	-
5,0 e 21	2,0	-	4,0	-	3,0	+	3,0	-
6,0 e 22	4,0	+	4,0	-	3,0	+	3,0	-
7,0 e 23	2,0	-	8,0	+	3,0	+	3,0	-
8,0 e 24	4,0	+	8,0	+	3,0	+	3,0	-
9,0 e 25	2,0	-	4,0	-	1,0	-	6,0	+
10,0 e 26	4,0	+	4,0	-	1,0	-	6,0	+
11,0 e 27	2,0	-	8,0	+	1,0	-	6,0	+
12,0 e 28	4,0	+	8,0	+	1,0	-	6,0	+
13,0 e 29	2,0	-	4,0	-	3,0	+	6,0	+
14,0 e 30	4,0	+	4,0	-	3,0	+	6,0	+
15,0 e 31	2,0	-	8,0	+	3,0	+	6,0	+
16,0 e 32	4,0	+	8,0	+	3,0	+	6,0	+

2.2.6. Validação dos métodos de extração e análise cromatográfica

Os métodos analíticos foram validados pela avaliação de seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, efeito de matriz, precisão e exatidão.

A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos extratos das amostras de arroz isentas de inseticidas (branco) com os cromatogramas dos extratos das amostras de arroz fortificadas com bifentrina e deltametrina nas concentrações de 1,4 e 2,0 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados através dos parâmetros da curva analítica, preparada pelo método de superposição de matriz, nas concentrações variando de 0,04 a 0,50 mg kg⁻¹ para bifentrina e de 0,04 a 0,30 mg kg⁻¹ para deltametrina (Eq. 1 e 2), conforme descrito por Ribani et al. (2004). Essas concentrações foram determinadas por testes preliminares. Os parâmetros da curva foram obtidos utilizando-se a função Proj.lin do software Microsoft Office Excel®.

$$LD = 3,3 \times s/m \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times s/m \quad (2)$$

em que s = desvio-padrão do coeficiente linear da curva analítica e m = coeficiente angular da curva analítica.

Para avaliação da linearidade, uma curva analítica foi preparada através da fortificação das amostras de arroz com as concentrações variando entre o LQ até duas

vezes o limite máximo de resíduos (LMR) ($n = 9$). Os valores dos LMRs foram de 0,7 e 1 mg kg⁻¹ para bifentrina e deltametrina, respectivamente (ANVISA, 2014). Uma regressão simples, utilizando o método dos mínimos quadrados, foi aplicada. A linearidade foi avaliada pelo coeficiente de determinação (r^2).

O efeito de matriz foi avaliado pela comparação da curva analítica de adição de padrão no extrato com a curva-padrão em acetonitrila em concentrações variando de 0,06 a 2,80 mg L⁻¹ para bifentrina e de 0,14 a 4,00 mg L⁻¹ para deltametrina, para o método de extração em arroz sem casca. Em se tratando do método de extração em arroz com casca, as concentrações da curva analítica variaram de 0,18 a 2,8 mg L⁻¹ para bifentrina e de 0,12 a 4,00 mg L⁻¹ para deltametrina. A porcentagem do efeito da matriz foi dada pela diferença da resposta cromatográfica (área) do analito em solvente puro e em extrato da matriz arroz $[(R_{\text{extrato}} - R_{\text{solvente}}/R_{\text{solvente}}) \times 100]$, em cada concentração, conforme descrito por Sousa et al. (2014).

A precisão do método foi avaliada pelo desvio-padrão relativo (RSD) de medições repetidas, tanto no mesmo dia ($n=7$, repetitividade) quanto em dias diferentes ($n=21$, precisão intermediária), em três níveis de concentração (0,5 x LMR, 1,0 x LMR e 1,5 x LMR). A exatidão foi determinada a partir de taxas de recuperação de amostras fortificadas, em sete repetições e em três diferentes concentrações (0,5 x LMR, 1,0 x LMR e 1,5 x LMR). Os resultados foram expressos em porcentagem de recuperação.

2.2.7. Aplicação do método

Grãos de arroz com casca e teor de água de 14% foram pulverizados com uma solução contendo bifentrina, na concentração de 0,4 mg kg⁻¹, e com solução contendo deltametrina, na concentração de 0,5 mg kg⁻¹. Essas soluções foram preparadas diluindo-se os produtos comerciais ProStore 25 CE® (bifentrina, 16 mL t⁻¹) e K-25 Obiol CE® (deltametrina, 20 mL t⁻¹), nas doses recomendadas pelo fabricante, em 2,0 L de água. A solução de pulverização foi aplicada nos grãos sobre uma lona de plástico, utilizando um pulverizador manual. Depois da pulverização, os grãos foram homogeneizados, usando-se um rodo, e deixados em repouso durante 12 h. Em seguida, os grãos foram armazenados em câmaras BOD (Marconi MA 415, Piracicaba, Brasil), na temperatura de 25 °C, durante 35 dias.

De acordo com o intervalo de segurança estabelecido pela ANVISA, periodicamente (0, 7, 14, 21, 28 e 35 dias), porções de 100 g do arroz pulverizado com bifentrina e, periodicamente (0, 7, 14 e 21 dias), porções de 100 g do arroz pulverizado com deltametrina foram retiradas. Dessas amostras, 50 g de arroz pulverizado com cada

inseticida foram triturados e submetidos ao método de extração para arroz com casca, e 50 g de arroz pulverizado com cada inseticida foram descascados, triturados e submetidos ao método de extração para arroz sem casca, para análise cromatográfica. A extração foi realizada em triplicata, com amostras de 2,0000 g do arroz triturado.

3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização da ESL/PBT para arroz

No planejamento proposto, foram avaliadas as variáveis volume do solvente extrator (acetonitrila), volume de água destilada, tempo de agitação e refrigeração. Na Figura 1 são apresentados os gráficos de Pareto para os efeitos desses fatores sobre a extração dos inseticidas no arroz descascado. Pela análise dos efeitos das variáveis sobre a resposta cromatográfica da bifentrina e da deltametrina, verificou-se que o limite mínimo do fator volume do solvente extrator (4,0 mL) apresentou efeito significativo, a 95% de significância ($p < 0,05$), para ambos os inseticidas. O limite máximo de volume de água (4,0 mL) e o limite máximo de refrigeração foram significativos apenas para deltametrina, melhorando a resposta cromatográfica desse inseticida. Verificou-se interação significativa entre os fatores volume de água e volume de acetonitrila para a bifentrina. No mesmo nível de significância, o tempo de agitação não foi significativo para ambos os inseticidas.

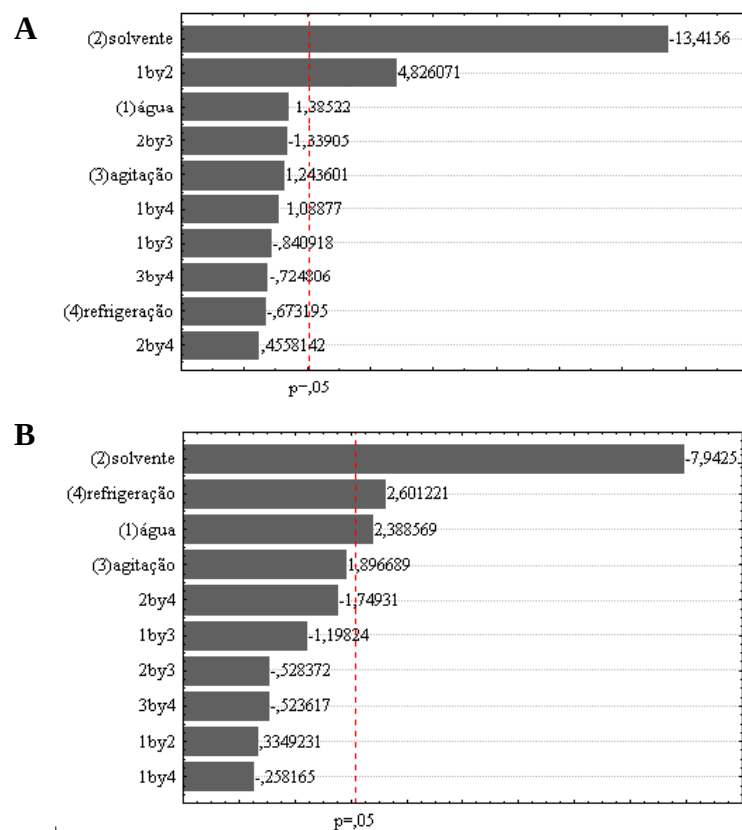


Figura 1 - Diagramas de Pareto dos efeitos das variáveis volume de acetonitrila, volume de água, tempos de agitação e refrigeração sobre a extração de bifentrina (A) e deltametrina (B) de amostras de arroz sem casca.

Apresenta-se na Figura 2 a superfície de resposta, mostrando a interação entre as variáveis volume de água e volume de acetonitrila para o inseticida bifentrina na otimização do método para arroz sem casca. Observa-se que é possível determinar a região em que o volume de água e o volume de acetonitrila possibilitam que uma maior quantidade de bifentrina seja extraída do arroz sem casca.

Assim, optou-se pelo uso de 4,0 mL de acetonitrila e 4,0 mL de água como solução extratora, 1 min de agitação em vórtex e 6 h de refrigeração em freezer a -20°C.

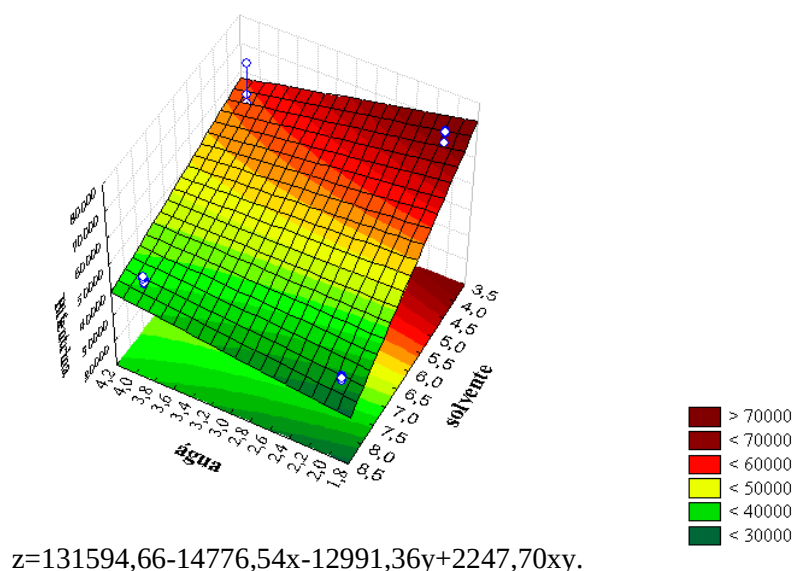


Figura 2 - Superfície de resposta, mostrando a interação entre as variáveis volume de água e volume de acetonitrila para o inseticida bifentrina na otimização do método para arroz sem casca. Na equação, z = resposta cromatográfica, y = volume de água destilada e x = volume de solvente.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de Pareto, com a resposta cromatográfica da bifentrina e deltametrina no arroz com casca. Verificou-se que o limite mínimo da variável volume de acetonitrila (4 mL) e o limite máximo de refrigeração (6 h) apresentaram efeito significativo, a 95% de significância ($p < 0,05$), para ambos os inseticidas. O limite mínimo de volume de água (2 mL) foi significativo apenas para bifentrina, melhorando a resposta cromatográfica desse inseticida. Verificou-se, ainda, interação significativa entre os fatores volume de água e volume de acetonitrila para ambos os inseticidas. No mesmo nível de significância, o tempo de agitação não foi significativo para ambos os inseticidas. Assim, optou-se pelo uso de 4,0 mL de acetonitrila e 2 mL de água como solução extratora, 1 min de agitação em vórtex e 6 h de refrigeração em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 4 são apresentadas as superfícies de resposta, mostrando a interação entre as variáveis volume de água e volume de acetonitrila para o inseticida bifentrina na otimização do método para arroz com casca.

Os métodos ESL/PBT otimizados apresentaram baixo consumo de amostra e de solvente extrator, não sendo necessário implementar etapas de evaporação e troca de solvente, o que reduz os riscos de contaminação e perdas de amostras. Observou-se que houve pequena variação entre os métodos sem casca e com casca. Isso pode ser devido à

diferença entre as matrizes, pois a casca do arroz é mais complexa e tem em sua composição vários elementos, sendo o principal deles o silício. Já o grão de arroz é composto basicamente por amido (DELLA et al., 2001; NEPA, 2011). Resultado de extração utilizando a mesma técnica foi relatado por Freitas et al. (2014), que otimizaram e validaram um método para extração de bifentrina e pirimifós-metílico em grãos de milho. Na otimização do método, foi constatado pelos autores que a melhor porcentagem de recuperação foi obtida com o uso de um volume de 4,0 mL de água e 8,0 mL de acetonitrila como solução extratora, tempo de agitação de 1 min em vórtex e tempo de refrigeração de 3 h em freezer (-20 °C).

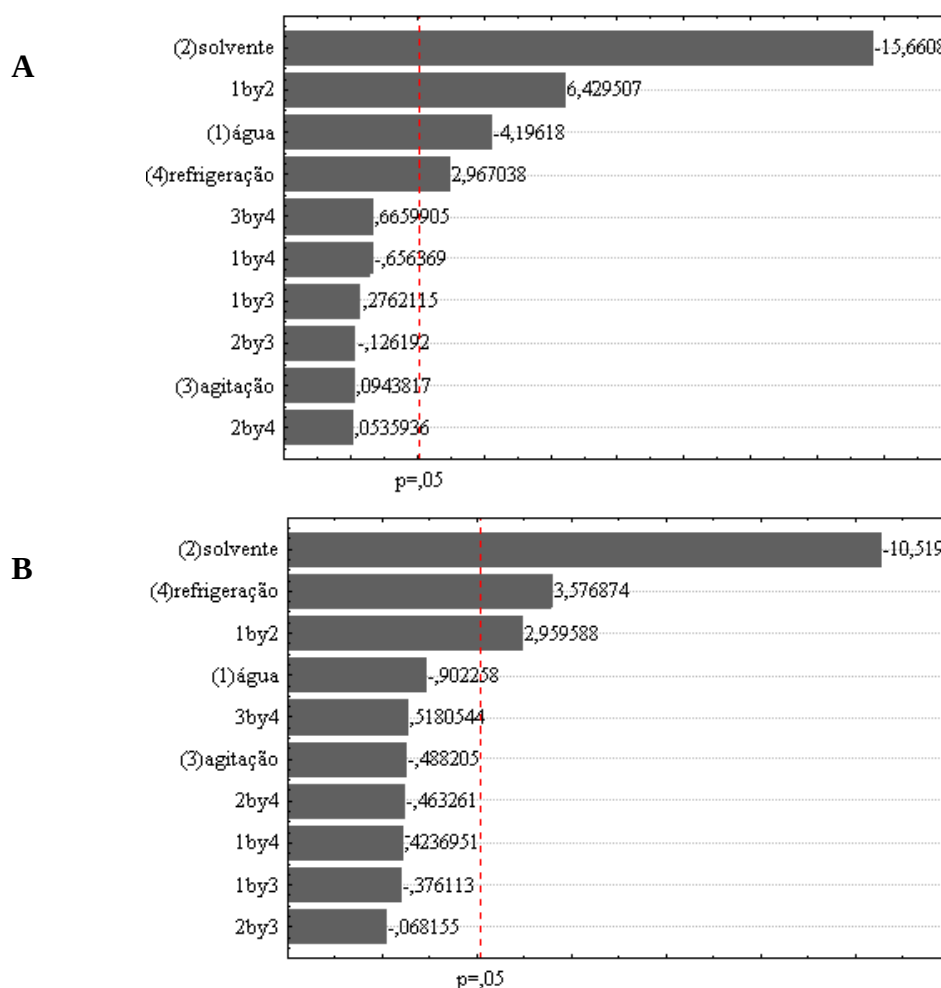
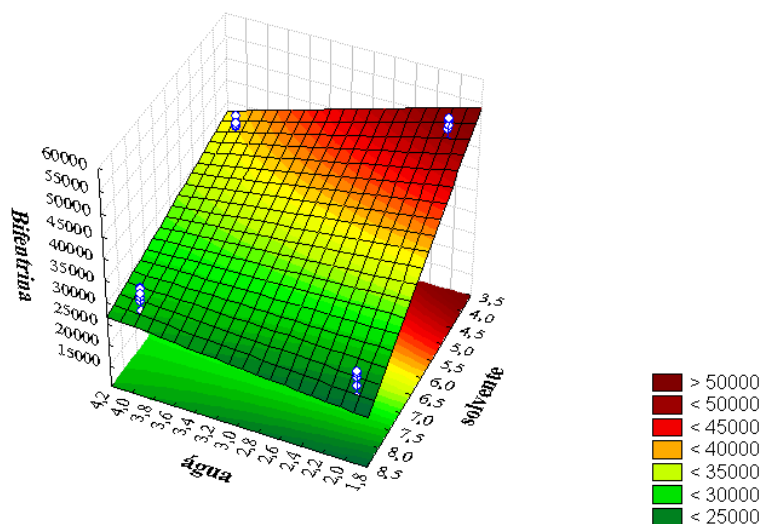


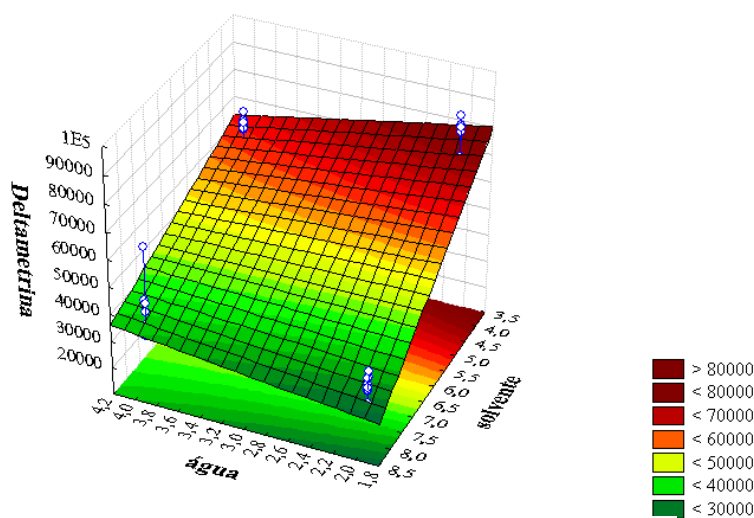
Figura 3 - Diagramas de Pareto dos efeitos das variáveis volume de acetonitrila, volume de água, tempos de agitação e refrigeração sobre a extração de bifentrina (A) e deltametrina (B) de amostras de arroz com casca.

A



$$z=100085,92-12998,10-9671,73y+1779,27xy.$$

B



$$z=146260,84-15251,21x-15123,48y+2307,39xy.$$

Figura 4 - Superfície de resposta, mostrando a interação entre as variáveis volume de água e volume de acetonitrila para os inseticidas bifentrina (A) e deltametrina (B) na otimização do método para arroz com casca. Nas equações, z = resposta cromatográfica, y = volume de água destilada e x = volume de solvente.

3.2. Validação dos métodos

3.2.1. Seletividade

Os cromatogramas das amostras dos extratos, obtidos da ESL/PBT, de arroz sem e com casca fortificadas com bifentrina e deltametrina e os cromatogramas dos extratos, obtidos da ESL/PBT, de arroz sem e com casca isentos de inseticidas (branco) estão

apresentados na Figura 5. Os métodos são seletivos, pois os extratos dos brancos não mostram picos interferentes no mesmo tempo de retenção dos compostos analisados em ambos os métodos. A presença de dois picos para a deltametrina é atribuída à conversão nos isômeros durante a injeção da amostra no cromatógrafo a gás (MASTOVSKA; LEHOTAY, 2004). A quantificação da deltametrina foi feita considerando a soma das áreas de pico dos isômeros nos cromatogramas das amostras e padrões.

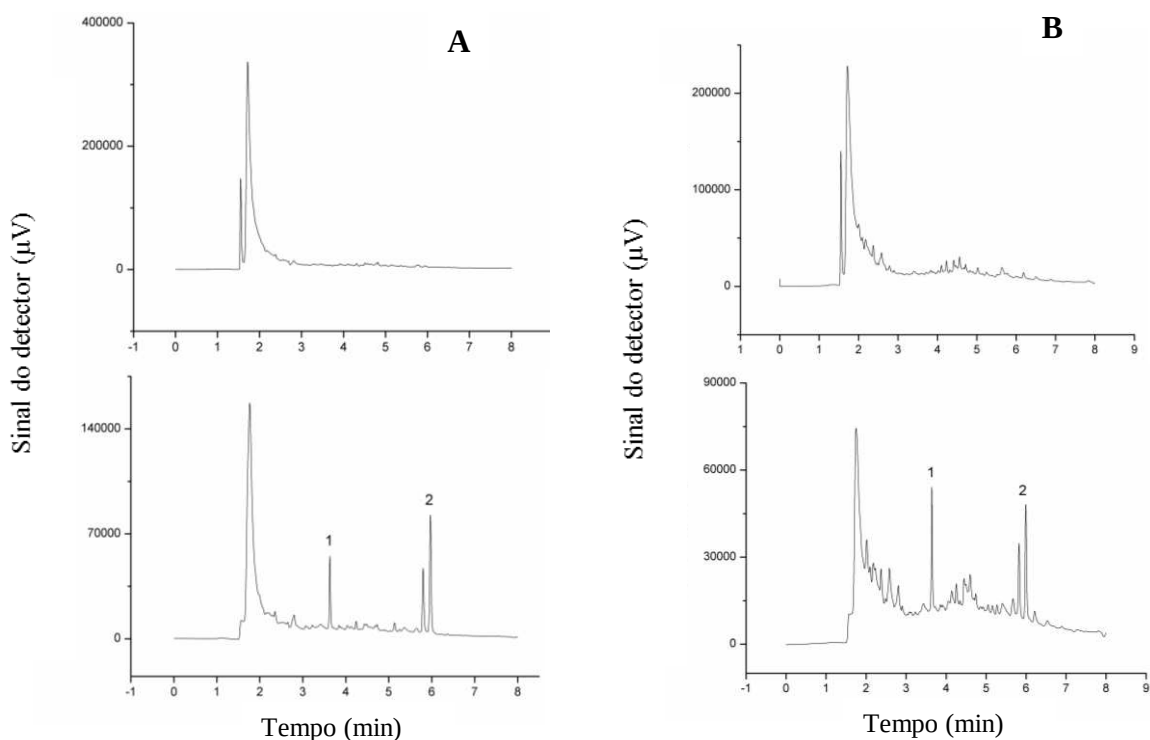


Figura 5 - Cromatogramas da análise CG/DCE das amostras fortificadas com 1,4 e 2 mg kg⁻¹ de bifentrina e deltametrina, respectivamente, e das amostras livres de agrotóxicos (branco). Os números se referem ao pico dos compostos: 1 – bifentrina, 2 – deltametrina. (A) refere-se aos cromatogramas para o método sem casca e (B) aos cromatogramas para o método com casca.

Pode-se inferir que há diferença entre as matrizes arroz sem casca e arroz com casca. Observa-se no cromatograma de arroz com casca uma quantidade maior de coextrativos, pelo fato de a sua composição ser mais complexa que a do arroz descascado (DELLA et al., 2001; NEPA, 2011).

3.2.2. Limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão e exatidão

Os limites de detecção e quantificação dos métodos estimados pelos parâmetros da curva analítica (Tabela 2) estão bem abaixo dos LMRs estabelecidos pela Agência

Nacional de Vigilância Sanitária Brasileira (ANVISA, 0,7 mg kg⁻¹ – bifentrina e 1,0 mg kg⁻¹ – deltametrina). Esses valores correspondem aos menores níveis de concentrações dos inseticidas estudados que podem ser detectados e quantificados pelo cromatógrafo usado na análise (RIBANI et al., 2004). Os resultados obtidos neste trabalho tornam os métodos ESL/PBT adequados para se fazer a análise da dissipação dos resíduos dos inseticidas em grãos de arroz com casca e da translocação dos resíduos desses inseticidas da casca para os grãos de arroz descascados, atendendo à legislação nacional.

Para avaliar a linearidade dos métodos, obteve-se a curva analítica da fortificação da matriz no intervalo entre 0,03 e 1,40 mg kg⁻¹ para bifentrina e entre 0,07 e 2,00 mg kg⁻¹ para deltametrina na matriz de arroz sem casca; e para a matriz de arroz com casca, nos intervalos entre 0,09 e 1,40 mg kg⁻¹ para bifentrina e entre 0,06 e 2,000 mg kg⁻¹. Os coeficientes de determinação (r²) obtidos (Tabela 2) indicam uma resposta diretamente proporcional em relação à concentração dos analitos de interesse, conforme parâmetros descritos por Ribani et al. (2004).

Tabela 2 - Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e linearidade dos métodos de arroz descascado e com casca

Agrotóxicos	Equação (mg kg ⁻¹)	r ²	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Bifentrina sc	$\hat{y} = 9102 + 60882x$	0,9930	0,010	0,030
Deltametrina sc	$\hat{y} = 3286 + 154226x$	0,9991	0,023	0,070
Bifentrina cc	$\hat{y} = 4686 + 26577x$	0,9940	0,030	0,090
Deltametrina cc	$\hat{y} = 4574,3 + 123330x$	0,9998	0,018	0,060

sc = método sem casca; cc = método com casca; y = resposta cromatográfica; x = concentração do inseticida.

A repetitividade dos métodos foi avaliada em três níveis de concentração para bifentrina (0,35, 0,7 e 1,05 mg kg⁻¹) e para deltametrina (0,50, 1,00 e 1,50 mg kg⁻¹) e expressa em termos do coeficiente de variação (CV) (Tabela 3). A precisão intermediária também foi expressa em termos do CV dos dados de análises realizadas em três dias consecutivos (Tabela 3), sob as mesmas condições de trabalho.

As porcentagens de recuperação dos métodos (Tabela 3) estão de acordo com o que o procedimento analítico deve ser capaz de recuperar, em cada nível de fortificação, de 70 a 120% em média, com precisão expressa em termos de CV <20% (RIBANI et al., 2004). Uma vez que os valores obtidos estão dentro desse intervalo, pode-se inferir

que as recuperações e os coeficientes de variação para bifentrina e deltametrina são adequados.

Tabela 3 - Valores de repetitividade e precisão intermediária, expressos em %CV, e porcentagem de recuperação dos métodos ESL/PBT para determinação de bifentrina e deltametrina em arroz com e sem casca por CG/DCE

Agrotóxicos	Repetitividade (CV%)		
	Concentração (mg kg ⁻¹)		
	0,35 ^a e 0,5 ^b	0,7 ^a e 1,0 ^b	1,05 ^a e 1,5 ^b
Bifentrina sc	3,84	2,32	3,91
Deltametrina sc	3,16	3,03	6,46
Bifentrina cc	4,68	4,14	1,45
Deltametrina cc	3,62	1,78	2,09
Agrotóxicos	Precisão Intermediária (CV%)		
	Bifentrina sc	10,04	3,14
	Deltametrina sc	5,90	6,32
	Bifentrina cc	14,04	11,33
	Deltametrina cc	9,50	8,36
Agrotóxicos	Recuperação (%) (média ± RSD)		
	Bifentrina sc	100,72 ± 11,07	101,22 ± 3,87
	Deltametrina sc	98,24 ± 2,27	98,26 ± 3,04
	Bifentrina cc	95,15 ± 4,7	105,41 ± 4,5
	Deltametrina cc	102,09 ± 4,4	102,77 ± 2,1

^a concentração da bifentrina; ^b concentração da deltametrina; sc = método sem casca; cc = método com casca; RSD = desvio-padrão relativo.

3.2.3. Efeito de Matriz

No estudo do efeito de matriz, do método de extração de amostras de arroz sem casca, observou-se, para deltametrina, aumento na resposta cromatográfica, o qual foi de 61% na menor concentração (0,14 mg L⁻¹) e de 85% na maior concentração (4,00 mg L⁻¹). Quanto à bifentrina, observou-se supressão na resposta cromatográfica de 40% para a menor concentração (0,06 mg L⁻¹) e de 9% para a maior concentração (2,80 mg L⁻¹) (Figura 6).

Na análise dos coextrativos do arroz com casca, verificou-se também aumento na resposta cromatográfica da deltametrina. O efeito de matriz foi maior nas concentrações menores desse inseticida: de 236% na menor concentração (0,12 mg L⁻¹) e de 27% na maior concentração (4,000 mg L⁻¹). Para a bifentrina, observou-se supressão na resposta cromatográfica. O efeito de matriz não teve grande variação entre as

concentrações: 30% na menor concentração (0,18 mg L⁻¹) e 19% na maior concentração (2,80 mg L⁻¹) (Figura 6).

Menkissoglu-Spirodi e Fotopoulou (2004) relataram o efeito de matriz de alguns piretroides em tomate, pepino e pimenta. Para bifentrina, o efeito variou de 138 a 152% e, para deltametrina, de 138 a 320%. Esses resultados corroboram os verificados neste trabalho, evidenciando que a deltametrina é mais sensível ao efeito de matriz do que a bifentrina. Dessa forma, utilizou-se o método de superposição de matriz para as curvas de quantificação dos inseticidas no arroz com e sem casca, a fim de que esse efeito fosse anulado.

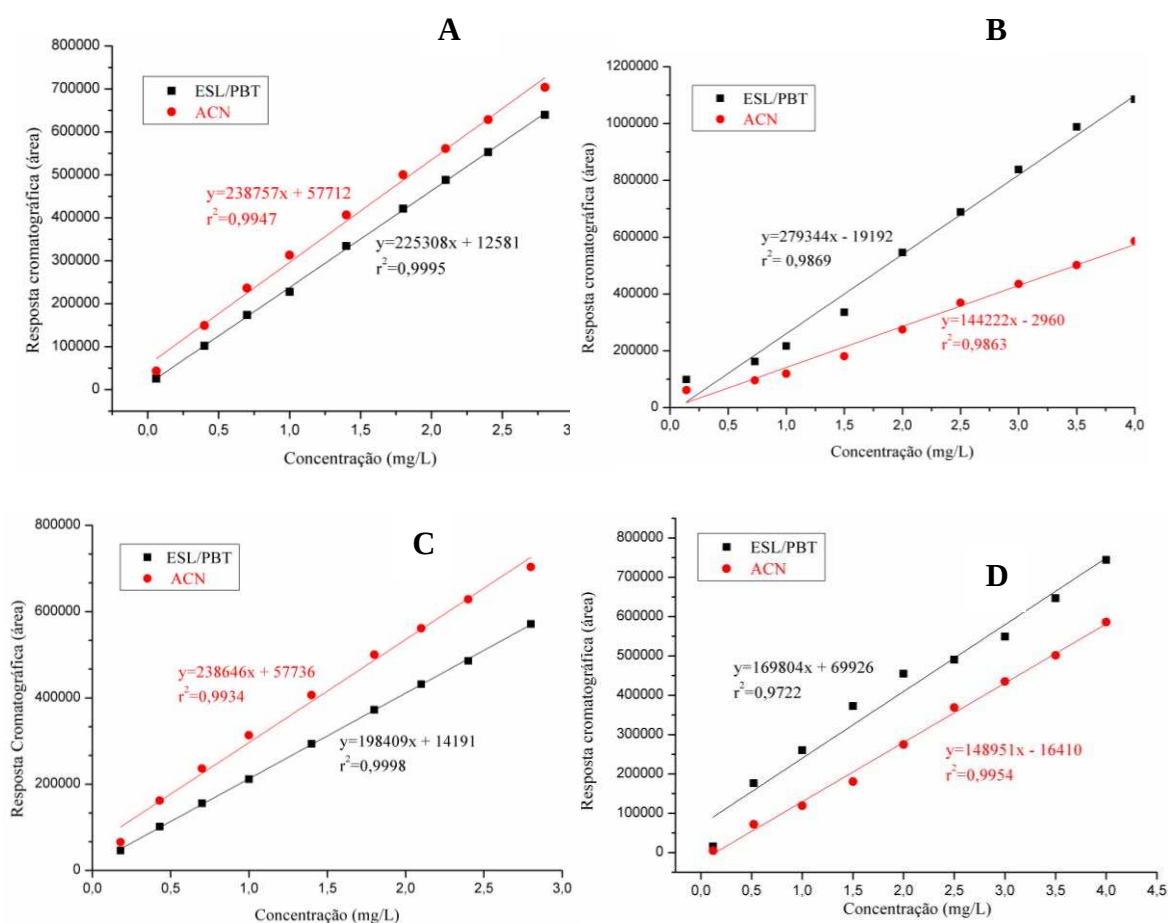


Figura 6 - Curvas analíticas obtidas de padrões de agrotóxicos preparadas em acetonitrila (ACN) (vermelho) e extratos de arroz sem e com casca (preto), obtidos pela técnica ESL/PBT. A - curvas analíticas de bifentrina obtidas pelo método de extração em arroz sem casca; B - curvas analíticas de deltametrina obtidas pelo método de extração em arroz sem casca; C - curvas analíticas de bifentrina obtidas pelo método de extração em arroz com casca; D - curvas analíticas de deltametrina obtidas pelo método de extração em arroz com casca.

3.3. Dissipação dos resíduos de inseticidas no arroz com casca e análise dos resíduos no arroz descascado

Foram encontrados resíduos dos inseticidas piretroides no arroz com casca, em concentrações abaixo dos LMRs: 0,7 mg kg⁻¹ e 1,0 mg kg⁻¹, para bifentrina e deltametrina, respectivamente. A concentração de bifentrina nos grãos não variou significativamente durante o armazenamento de 35 dias. Quanto à deltametrina, verificou-se diferença significativa a partir da segunda semana de armazenamento, a 25 °C (Figura 7).

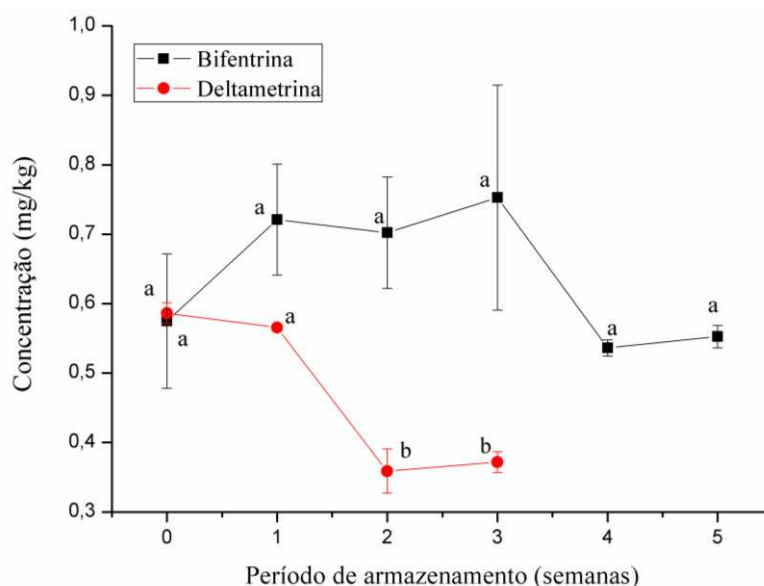


Figura 7 - Variação das concentrações dos inseticidas bifentrina e deltametrina no arroz armazenado a 25 °C.

Considerando os intervalos de segurança estabelecidos pela ANVISA (quatro semanas para bifentrina e duas para deltametrina), os resíduos dos inseticidas foram encontrados nos grãos de arroz armazenados, porém em concentrações inferiores ao limite máximo de resíduos estabelecido pela ANVISA (ANVISA, 2014). A taxa de degradação de um piretroide depende da sua estrutura molecular (HIRATA, 1995; SANTOS et al., 2007), da temperatura de armazenamento, da composição química dos grãos em que é aplicado, pois são compostos pouco voláteis e com características lipofílicas (HOLLAND et al., 1994; SANTOS et al., 2007), e também da dose e frequência de aplicação (YU et al., 2014; FREITAS et al., 2014).

Utilizando as doses recomendadas pelo fabricante, Yu et al. (2014) relataram que a quantidade de resíduo de pirimifós-metílico e deltametrina que pode ser quantificada fica abaixo do limite máximo de resíduo estabelecido pela legislação. Afridi et al. (2001) relataram que resíduos de permetrina (68,4 e 73,6%) persistiram em

grãos de trigo com teor de água de 10 e 13%, respectivamente, quando armazenados a 25 °C por 13 semanas. Os níveis dos resíduos reduziram para 3,03 e 1,36% quando os grãos de trigo a 10 e 13% de umidade foram armazenados à temperatura de 40 °C.

Na avaliação da translocação dos resíduos de bifentrina e deltametrina para os grãos de arroz descascados, as respostas cromatográficas obtidas nos grãos de arroz estavam abaixo dos limites de quantificação do método para essa análise cromatográfica. Verificou-se que os resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina não migraram da casca para o grão de arroz durante o armazenamento de 35 e 21 dias, respectivamente. A esse respeito, Dórea e Sobrinho (2004) relataram não encontrar resíduos de agrotóxicos no arroz comercial.

Na casca de arroz pode-se ter um rendimento total de óleo de 8,3% (KARAGÖZ et al., 2005). Essa quantidade de óleo existente na casca pode ser a razão de os agrotóxicos não chegarem ao grão que será destinado ao consumo humano, pois piretroides são compostos lipofílicos (HIRATA et al., 1995; SANTOS et al., 2007). Esse fato é uma vantagem para a saúde humana, pois garante a qualidade do produto que chegará à mesa do consumidor; contudo, pode permitir o desenvolvimento de alguns insetos-praga, como o *Sitophilus oryzae*. Esse inseto ataca tanto no campo quanto no armazenamento, e a fêmea tem o comportamento de fazer um orifício no grão, colocar o ovo e selar com uma camada gelatinosa. Dessa forma, a prole fica protegida, visto que o desenvolvimento da larva até chegar à fase adulta acontecerá dentro do grão (LORINI et al., 2009).

4.0. CONCLUSÃO

Os resíduos de deltametrina nos grãos de arroz se dissiparam após 35 dias de armazenamento. Os resíduos de bifentrina remanescentes nos grãos, após 35 dias de armazenamento, encontravam-se abaixo do LMR estabelecido pela legislação. Os resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina não translocaram para os grãos de arroz descascados após 35 dias de armazenamento.

5.0. REFERÊNCIAS

AFRIDI, I. A. K.; PARVEEN, Z.; MASUD, S. Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, p. 199-204, 2001.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas de agrotóxicos.** Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>.

Acesso em: 5 dez. 2014.

CARVALHO, F. P. Agriculture, pesticides, food security and food safety. **Environmental Science & Policy**, v. 9, p. 685-692, 2006.

CHO, S. K.; EL-ATY, A. M. A.; PARK, Y.-S.; CHOI, J.-H.; KHAY, S.; KANG, C.; PARK, B.; KIM, S. J.; SHIM, J. H. A multiresidue method for the analysis of pesticide residues in polished rice (*Oryza sativa* L.) using accelerated solvent extraction and gas chromatography and confirmation by mass spectrometry. **Biomedical Chromatography**, v. 21, p. 602-609, 2007.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DÓREA, H. S.; SOBRINHO, L. L. Analysis of pesticide residues in rice using Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 690-694, 2004.

EL-SAYED, Y. S.; SAAD, T. T.; EL-BAH, S. M. Acute intoxication of deltamethrin in monosex Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* with special reference to the clinical, biochemical and haematological effects. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 24, p. 212-217, 2007.

FREITAS, R. S.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. D.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 153-157, 2014.

HIRATA, R. Piretróides: estrutura química – atividade biológica. **Química Nova**, v. 18, n. 4, p. 368-374, 1995.

HOLLAND, P. T.; HAMILTON, D.; OHLIN, B.; SKIDMORE, M. W. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 335-356, 1994.

HOU, X.; HAN, M.; DAI, X. H.; YANG, X. F.; YI, S. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography – tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 138, p. 1198-1205, 2013.

IKEURA, H.; HAMASAKI, S.; TAMAKI, M. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves. **Food Chemistry**, v. 138, p. 366-371, 2013.

JIANG, Y.; BAO, Y.; PAN, C. Dissipation of fuphenthionurea residues in rice and field ecosystem after seed soaking application. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 445-450, 2011.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 84, p. 875-884, 2005.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371-383, 2001.

LORINI, I.; KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. B.; HENNING, A. A. Principais pragas e métodos de controle em sementes durante o armazenamento. **Informativo ABRATES**, v. 19, n. 1, 2009.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Agrofit – Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 14 out. 2014.

MASTOVSKÁ, K., LEHOTAY, S. J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, v. 1040, p. 259-272, 2004.

MENKISSOGLU-SPIROUDI, U.; FOTOPOULOU, A. Matrix effect in gas chromatographic determination of insecticides and fungicides in vegetables. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 84, n. 1-3, p. 15-17, 2004.

MIYAMOTO, J.; KANEKO, H.; TSUJI, R.; OKUMO, Y. Pyrethroids, nerve poisons: how their risks should be assessed to human health. **Toxicology Letters**, v. 82/83, n. 1, p. 933-940, 1995.

NEPA/UNICAMP-NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO/ UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Tabela brasileira de composição de alimentos**. NEPA- UNICAMP. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: UNICAMP, 2011. 161 p. (On line).

PANDHER, S.; SAHOO, S. K.; BATTU, R. S.; SINGH, B.; SAIYAD, M. S.; PATEL, A. R.; SHAH, P. G.; NARENDRA, R. C.; REDDY, D. J.; REDDY, K. N.; RAO, C. S.; TIRTHANKAR, B.; BANERJEE, D.; HUDAIT, R.; BANERJEE, H.; TRIPATHY, V.; SHARMA, K. K. Persistence and dissipation kinetics of deltamethrin on chili in different agro-climatic zones of India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, p. 764-768, 2012.

PIMENTEL, M. A. G.; FARONI, L. R. A.; GUEDES, R. N. C.; SOUSA A. H.; TÓTOLA M. R. Phosphine resistance in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais*

Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 45, p. 71-74, 2009.

PIMPÃO, C. T.; ZAMPRONIO, A. R.; SILVA de ASSIS, H. C. Effects of deltamethrin on hematological parameters and enzymatic activity in *Ancistrus multispinis* (Pisces, Teleostei). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 88, p.122-127, 2007.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E.L. R.; SILVÉRIO, F. O. Pesticide determination in tomatoes by solid–liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 121, p. 251-256, 2010.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS - Um método moderno de preparo de amostra para a determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; CAROL, H. C.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**, v. 18, p. 339-349, 2007.

SOUSA, F. A.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; HELENO, F. F.; TEÓFILO, R. F.; PINHO, G. P. Influence of ripening stages of tomatoes in the analysis of pesticides by gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1431-1438, 2014.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. R. A.; PIMENTEL, M. A. G.; GUEDES, R. N. C. Developmental and population growth rates of phosphine-resistant and susceptible populations of stored-product insect pests. **Journal of Stored Products Research**, v. 45, p. 241-246, 2009.

UDDIN, R.; IQBAL, S.; KHAN, M. F.; PARVEEN, Z.; AHMED, M.; ABBAS, M. Determination of pesticide residues in rice grain by solvent extraction, column cleanup,

and gas chromatography-electron capture detection. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, p. 83-89, 2011.

WANG, K.; WU, J. X.; ZHANG, H.Y. Dissipation of difenoconazole in rice, paddy oil, and paddywater under field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 86, p. 111-115, 2012.

YU, C.; LI, Y.; ZHANG, Q.; ZOU, N.; GU, K.; LI, X.; PAN, C. Decrease of pirimiphos-methyl and deltamethrin residues in stored rice with post-harvest treatment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p. 5372-5381, 2014.

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS DE INSETICIDAS EM GRÃOS DE ARROZ SOB EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos estudar a cinética de degradação dos resíduos de bifentrina e deltametrina em grãos de arroz sob exposição ao ozônio e avaliar o efeito da ozonização sobre os padrões de comercialização dos grãos de arroz. Os grãos pulverizados com os inseticidas foram expostos ao ozônio na concentração de 3 mg L^{-1} e fluxo contínuo de $1,0 \text{ L min}^{-1}$, por períodos definidos de até 10 h. Os resíduos dos inseticidas foram extraídos dos grãos utilizando-se o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura, com análise por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ESL/PBT-CG/DCE). As concentrações residuais da bifentrina e da deltametrina, em função do período de exposição ao ozônio, foram ajustadas aos modelos cinéticos de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem. Observou-se que o ozônio foi eficiente na degradação dos resíduos dos inseticidas, removendo 91,9% de bifentrina e 92,7% de deltametrina. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de degradação dos resíduos de deltametrina e de bifentrina pelo ozônio foi o de primeira ordem. Os padrões de comercialização avaliados foram o teor de água, a renda e o rendimento dos grãos de arroz, sendo observado que o ozônio não alterou os padrões de comercialização do arroz.

Palavras-chave: bifentrina, deltametrina, ozonização, cinética de degradação.

KINETIC OF DEGRADATION OF PESTICIDES RESIDUES IN RICE GRAINS UNDER EXPOSURE TO OZONE

ABSTRACT

This work aimed to study the kinetics of bifenthrin and deltamethrin residues degradation in rice grains under exposure to ozone and evaluate the effect of ozonization on rice grains marketing standards. The grains sprayed with pesticides were exposed to ozone at a concentration of 3 mg L^{-1} and continuous flow of 1.0 L min^{-1} for defined periods of up to 10 h. Residues of pesticides were extracted from grains using solid liquid extraction method with low-temperature partition analyzed by gas chromatography with electron capture detection (SLE/LTP-GC/ECD). Data from residual concentrations of bifenthrin and deltamethrin, due to the ozone exposure period, were adjusted to kinetic models of zero order, first order and second order. It was observed that ozone was effective in the degradation bifenthrin and deltamethrin residues, removing 91,9% of bifenthrin and 92,7% of deltamethrin. The kinetic model that best fitted deltamethrin and bifenthrin residues degradation data by ozone, was the one of first order. The marketing standards evaluated were the water content and yield. It was observed the ozone has not altered the rice grains marketing standards.

Keywords: bifenthrin, deltamethrin, ozonation, kinetics degradation

1.0. INTRODUÇÃO

A produção de arroz tende a se intensificar nos próximos anos em razão do aumento do consumo, que deverá crescer acima da estimativa. Esse crescimento do consumo é sustentado pelo aumento contínuo da utilização desse grão na alimentação humana e, também, pelas maiores quantidades destinadas à fabricação de ração para animais e para outros usos (FAO, 2014). Para acompanhar esse crescimento, é necessário empregar técnicas de produção e de armazenamento. Para obter produtividade e produto final de qualidade, utilizam-se agrotóxicos tanto no campo como no armazenamento de grãos para controle de pragas (WANG et al., 2012; IKEURA et al., 2013; HOU et al., 2013).

Dois grupos de inseticidas são normalmente usados na proteção de grãos armazenados: os organofosforados e os piretroides, pois são eficazes contra os insetos e têm baixa toxicidade para mamíferos (HIRATA, 1995; SANTOS et al., 2007; YU et al., 2014). No Brasil, são indicados para o tratamento de grãos de arroz armazenados, entre outros produtos, os piretroides bifentrina e deltametrina (Figura 1) (MAPA, 2014).

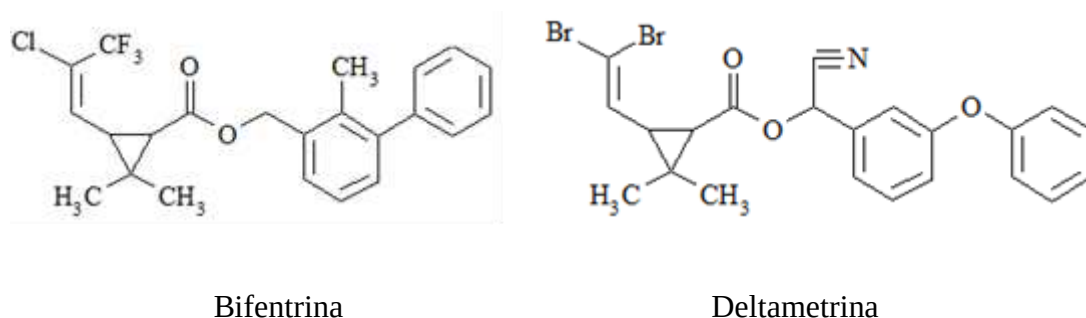


Figura 1 - Estruturas químicas dos inseticidas piretroides bifentrina e deltametrina.

A bifentrina e a deltametrina, além de largamente empregadas no controle de pragas de grãos armazenados, são utilizadas em várias culturas no campo e também para controle sanitário em residências (GU et al., 2008; KAUSHIK et al., 2009; SHARMA et al., 2005). Entretanto, esses compostos podem causar danos aos organismos não alvo, como abelhas e peixes, e, assim, provocar danos ao meio ambiente (PANDHER, 2012; PIMPAO et al., 2007; PRESTES et al., 2009).

No Brasil, as estruturas dos armazéns de grãos favorecem a infestação por insetos-praga, por não possuírem vedação adequada. Para minimizar o problema, inseticidas protetores são utilizados de forma abusiva, gerando grande preocupação no que diz respeito à qualidade do produto que chega à mesa do consumidor (PRESTES et al., 2009). Os consumidores têm ficado cada vez mais exigentes com o consumo de

alimentos isentos de resíduos de agrotóxicos (DOREA e SOBRINHO, 2004; UDDIN et al., 2011). Técnicas de oxidação em meio aquoso, como degradação fotoquímica e oxidação química, vêm sendo estudadas a fim de otimizar a degradação de resíduo de agrotóxico (CHIRON et al., 2000; SELMA et al., 2008).

Estudos recentes têm demonstrado a eficiência do gás ozônio na remoção de resíduos de agrotóxicos (WU et al., 2007) e micotoxinas em produtos vegetais (INAN et al., 2007; ALENCAR et al., 2011). A facilidade de obtenção desse gás, aliada à sua capacidade de oxidação, vem sendo relatada em alguns trabalhos (PEREIRA et al., 2008; TIWARI et al., 2010). Ressalta-se a utilização desse gás na remoção de agrotóxicos em milho (FREITAS et al., 2014), morango (HELENO et al., 2014), alface (IKEURA et al., 2011), maçã (ONG et al., 1996; HWANG et al., 2001), tomate-cereja (IKEURA et al., 2011) e uva (HELENO et al., 2015). No entanto, não há relatos do uso do ozônio na remoção de resíduos de agrotóxicos em arroz armazenado. Este trabalho foi desenvolvido no intuito de estudar a cinética de degradação dos resíduos de bifentrina e de deltametrina em grãos de arroz sob exposição ao ozônio. Aliado a isso, avaliou-se o efeito do processo de ozonização sobre os padrões de comercialização dos grãos de arroz.

2.0. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados grãos de arroz com casca isentos de agrotóxicos, da safra 2012/2013, da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), os quais foram armazenados a 10 °C até o momento das análises. Os grãos apresentavam-se com as seguintes características: teor de água = 14,0%; infestação por insetos-praga = 1,0%; renda de 76%; e rendimento constituído de 69% de grãos inteiros e 6% de grãos quebrados. Esses grãos foram tratados com os inseticidas bifentrina e deltametrina e, em seguida, expostos ao ozônio para degradação dos resíduos dos inseticidas.

2.1. Aplicação dos inseticidas na massa de grãos de arroz

Os grãos de arroz foram espalhados sobre lona plástica, em camada fina, e tratados com os princípios ativos bifentrina e deltametrina. Os princípios ativos foram aplicados, separadamente, sobre os grãos com auxílio de um pulverizador manual. Os inseticidas utilizados foram o Prostore 25 CE® e o K-Obiol 25 CE®, cujos princípios ativos são a bifentrina e a deltametrina, respectivamente. As doses utilizadas foram 160 mL t⁻¹ para o Prostore 25 CE® e 200 mL t⁻¹ para o K-Obiol 25 CE®. Essas doses fornecem as concentrações teóricas de bifentrina e deltametrina iguais a 4,0 e 5,0 mg kg⁻¹

¹, respectivamente. A aplicação dos inseticidas foi feita seguindo a recomendação do fabricante, sendo cada dose diluída em 2,0 L de água e as caldas pulverizadas sobre os grãos. Em seguida, os grãos foram homogeneizados com auxílio de um rodo e deixados em repouso por cerca de 2 h, para que fosse evaporado o excesso de água deixado pela calda inseticida nos grãos. Após esse período, a massa de grãos foi dividida em amostras de 0,6 kg, as quais foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até o momento da ozonização.

2.2. Ozonização dos grãos de arroz

O ozônio foi obtido de um gerador de ozônio (Figura 1) desenvolvido pela empresa Ozone & Life (São José dos Campos, Brasil). Para geração do ozônio utilizou-se como insumo o gás oxigênio (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99,5% de pureza).

As amostras de grãos de arroz tratadas com os inseticidas foram expostas ao ozônio no interior de recipientes cilíndricos de PVC (0,20 x 0,35 m). Nas tampas inferior e superior desses cilindros foram instaladas conexões para entrada e saída do ozônio, respectivamente. Em cada recipiente foi instalada uma tela metálica a 10,0 cm do fundo, para sustentação dos grãos e formação de um plenum, visando melhor distribuição do gás. O recipiente de fumigação foi dividido em três partes iguais sustentadas pelo plenum, para fazer as repetições. O ozônio foi aplicado na concentração de 3,0 mg L⁻¹ e fluxo contínuo de 1,0 L min⁻¹ em diferentes períodos de exposição. Os grãos contendo bifentrina foram expostos ao ozônio em períodos de exposição variando de uma a dez horas e intervalos regulares de uma hora. Os grãos contendo deltametrina foram expostos ao ozônio por períodos de exposição de 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; e 5,00 h. A concentração do ozônio foi quantificada, utilizando-se o método iodométrico, por titulação indireta (SILVA et al., 2011). Como controle, os grãos foram expostos ao ar ambiente nas mesmas condições e períodos utilizados para ozonização (Figura 2).



Figura 2 - Gerador de ozônio e câmara de fumigação utilizados na fumigação dos grãos de arroz com o gás ozônio.

2.3. Saturação da câmara de fumigação

A câmara de fumigação foi saturada, com injeção de ozônio nas concentrações de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, em fluxo constante de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. A concentração do ozônio no interior da câmara foi monitorada a cada 1 h, durante 18 h, para estabelecer o tempo necessário para saturação da câmara contendo 1,8 kg de arroz.

Os dados de saturação da câmara com ozônio foram submetidos à análise de regressão Linear Response Plateau em função do tempo, utilizando o software SAEG (UFV, Viçosa, Brasil).

2.4. Método para quantificação dos resíduos dos inseticidas nos grãos de arroz

As amostras de grãos de arroz (ozonizadas ou expostas ao ar ambiente) foram retiradas das câmaras de fumigação e homogeneizadas, separadamente. Em seguida, cada amostra foi triturada em moinho de facas (Fritsch Pulverisette 14, Oberstein, Alemanha) até obtenção de um produto com consistência de farinha. Esse produto foi submetido ao método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura, para quantificação dos resíduos de bifentrina e deltametrina remanescentes nos grãos.

O preparo das amostras para extração dos princípios ativos bifentrina e deltametrina consistiu em pesar uma massa de 2,0000 g do arroz triturado, acondicionar esse material em frascos de vidro transparente com capacidade para 22,0 mL e acrescentar 2,0 mL de água destilada e 4,0 mL de acetonitrila. Essa mistura foi agitada em vórtex (Marconi, MA 162, Piracicaba, Brasil) durante 1,0 min e mantida sob congelamento em freezer (Consul Slim 160, Joinville, Brasil) (-20°C), por cerca de 6 h. Em seguida, recolheu-se uma alíquota de 1,0 mL do extrato sobrenadante obtido e transferiu-se para um vial com capacidade para 1,8 mL, para análise por cromatografia gasosa.

As análises cromatográficas dos extratos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo GC-2014, equipado com um detector de captura de elétrons (DCE) e um autoinjeter AOC-20i. A separação cromatográfica dos analitos foi feita utilizando uma coluna capilar HP-5 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com fase estacionária composta de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,1 μ m espessura de filme); utilizou-se nitrogênio como gás de arraste (1,2 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). Injetou-se 1 μ L de extrato/solução padrão no cromatógrafo, na razão de 1:5, nas seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor de 280 $^{\circ}\text{C}$, e a da coluna, de 200 $^{\circ}\text{C}$, sendo aquecida a uma taxa de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$. A coluna foi mantida nessa temperatura por 5 min, e a temperatura do detector foi de 300 $^{\circ}\text{C}$. O tempo de análise total foi de 8 min. Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção dos picos presentes nos extratos das amostras com o tempo de retenção do padrão.

Os inseticidas foram quantificados pelo método de superposição de matriz. Soluções de trabalho foram preparadas com soluções estoques originadas da solubilização dos padrões de bifentrina (98,8% m/m) e deltametrina (99,7%, m/m), adquiridos da empresa Sigma Aldrich (Steinheim, Alemanha), em acetonitrila (99,5% v/v), adquirida da empresa Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Assim, as curvas analíticas de nove pontos foram obtidas pela aplicação do método de extração otimizado em matrizes fortificadas no intervalo de concentração entre 0,090 e 1,400 mg kg^{-1} para bifentrina e entre 0,060 e 2,000 mg kg^{-1} para deltametrina, na matriz com casca.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados através dos parâmetros da curva analítica nas concentrações variando de 0,04 a 0,09 mg kg^{-1} para bifentrina e de 0,018 a 0,06 mg kg^{-1} para deltametrina, respectivamente. A exatidão foi avaliada a partir de taxas de recuperação de amostras fortificadas, em sete repetições e em três diferentes concentrações (0,5 x LMR, 1,0 x LMR e 1,5 x LMR). Os resultados foram expressos em porcentagem de recuperação.

2.5. Cinética de degradação dos inseticidas

Os níveis de resíduos de bifentrina e deltametrina em função da exposição ao ozônio foram ajustados aos modelos cinéticos de ordem zero, de primeira ordem e de segunda ordem (Tabela 1). A escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados foi feita com base no valor do coeficiente de determinação e significância dos parâmetros da equação referentes aos coeficientes linear e angular.

Tabela 1 - Modelos cinéticos ajustados à degradação dos resíduos de bifentrina e deltametrina pelo ozônio

Ordem	Modelos de cinética	Equação
Zero	$C = C_0 - kt$	(1)
Primeira	$\ln C = \ln C_0 - kt$	(2)
Segunda	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$	(3)

C = concentração dos inseticidas em um determinado tempo (kg m^{-3}); C_0 = concentração dos inseticidas no tempo inicial (kg m^{-3}); k = constante da taxa de degradação (s^{-1}); t = tempo (s).

2.6. Avaliação dos padrões de comercialização dos grãos de arroz

A avaliação dos padrões de comercialização dos grãos foi realizada ao fim de cada período de exposição dos grãos ao ozônio ou ar ambiente, em três repetições. As análises realizadas foram de teor de água e de rendimento dos grãos.

O teor de água dos grãos foi determinado utilizando-se o método de estufa, segundo as normas descritas pelas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009a), que prescrevem a utilização de estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 105 ± 3 °C, durante 24 h. Foram utilizadas três repetições de 50 g de grãos para cada tratamento. Os resultados foram expressos em porcentagem, base úmida (b.u.).

O rendimento do grão foi determinado utilizando-se a máquina testadora de arroz Suzuki, MT.34 (Santa Cruz do Rio Pardo, Brasil) (Figura 3), que tem capacidade para amostras de 100 g. Na máquina, as amostras passaram pelo descascador e, em seguida, pela câmara de aspiração, onde as cascas foram eliminadas. Após esse processo, o arroz foi retirado na caneca central do registro de descarga, e os farelos, nas canecas laterais. Assim, o percentual de renda foi determinado pela pesagem direta do produto descascado. O arroz beneficiado foi colocado no classificador cilíndrico trieur acoplado à máquina. Depois de funcionar a máquina por 1 min, o trieur foi retirado, para coleta do arroz do cocho e da parede. O rendimento do produto foi obtido, diretamente em porcentagem, mediante a pesagem dos grãos retidos no trieur (inteiros) e dos grãos retidos no cocho (quebrados). Essa avaliação objetivou determinar a renda e o rendimento do arroz para avaliação dos padrões de comercialização após a realização dos tratamentos.



Figura 3 - Engenho de prova de arroz.

Fonte: <http://cdn.hotfrog.com.br>

2.7. Delineamento experimental e análises estatísticas

Utilizou-se um esquema de parcelas subdivididas, sendo as parcelas compostas pelos tratamentos com o gás ozônio e o ar ambiente, e as subparcelas, pelos períodos de exposição ao ozônio e ao ar ambiente, no delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o software SAEG (UFV, Viçosa, Brasil), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 1 e 5% de probabilidade. Os resultados de cinética de degradação foram analisados por meio de regressão linear, utilizando o software Microsoft Office Excel®. Os gráficos foram elaborados no software Origin (OriginLab, versão 8.0, Wellesley Hills, EUA).

3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Saturação da câmara

O gás ozônio é instável, tem meia-vida curta e é muito reativo (VON GUTEN, 2003). Dessa forma, a concentração de ozônio no interior da câmara é sempre menor que a concentração inicialmente injetada. A fim de determinar o tempo necessário para que a câmara fosse saturada com o gás e para permitir melhor avaliação da cinética de degradação dos inseticidas nos períodos de exposição, realizou-se um estudo do comportamento do ozônio no interior da câmara em função da concentração inicial.

Na câmara de fumigação foi introduzido o gás ozônio, na concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou $1,600 \text{ ppmv}$ em fluxo constante de $1,00 \text{ L min}^{-1}$. Inicialmente, a concentração de saída do gás ozônio é nula devido às reações com o próprio recipiente e com a camada de grãos. Com a entrada do gás em fluxo contínuo no interior da câmara, a concentração

vai aumentando na saída até que se estabilize, indicando a saturação da câmara (Figura 4). O comportamento do gás é descrito pela equação Linear Response Plateau, $\hat{y} = 118,4180 + 45,712 pe$ ($0 \leq pe \leq 11,67$), em que pe = período de exposição (h) e $\hat{y}$ = concentração de ozônio (ppmv) e coeficiente de determinação $R^2 = 0,90$. A concentração de saída estabilizou-se em 11,67 h na concentração de 651,81 ppmv ($1,22 \text{ mg L}^{-1}$), indicando a saturação da câmara. Parte do ozônio que entra é degradada devido às reações que acontecem no interior da câmara, fazendo com que a saturação ocorra em uma concentração inferior à inicialmente injetada.

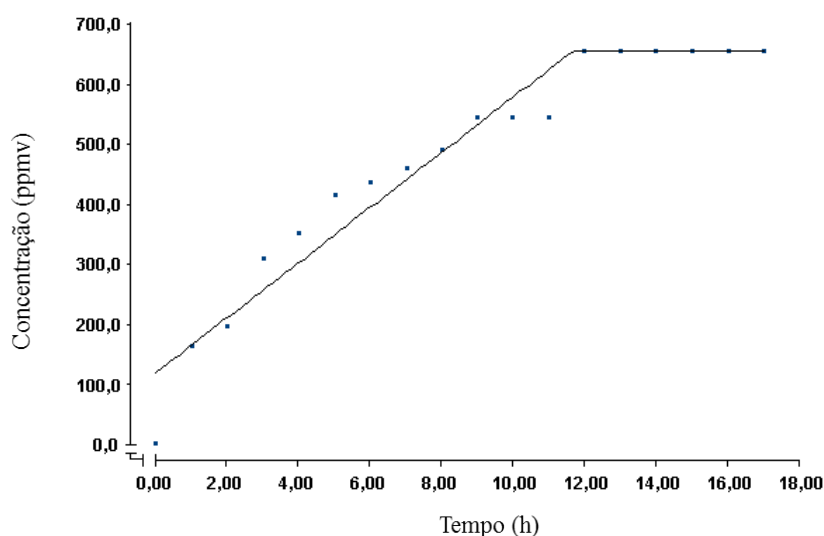


Figura 4 - Concentração residual do ozônio em função do período de exposição para o processo de saturação da câmara com grãos de arroz.

3.2. Quantificação dos resíduos dos inseticidas nos grãos de arroz

Os valores dos coeficientes de determinação da curva analítica, dos limites de detecção e quantificação e da porcentagem de recuperação do método (Tabela 2) indicam a boa adequação dele para extração dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina em grãos de arroz, conforme parâmetros analíticos descritos por Ribani et al. (2004).

Tabela 2 - Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade e porcentagem de recuperação do método para extração de bifentrina e de deltametrina no arroz com casca

Agrotóxicos	Equação (mg kg ⁻¹)	r ²	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)		
					0,35 ^a e 0,5 ^b	0,7 ^a e 1,0 ^b	1,05 ^a e 1,5 ^b
					Recuperação (%) (média ± RSD)		
Bifentrina	$\hat{y}=4686 + 26577x$	0,9940	0,03	0,09	95,15 ± 4,7	105,41 ± 4,5	98,04 ± 1,5
Deltametrina	$\hat{y}=4574,3 + 123330x$	0,9998	0,018	0,06	102,09 ± 4,4	102,77 ± 2,1	98,64 ± 2,8

^a Concentração da bifentrina; ^b Concentração da deltametrina; y = resposta cromatográfica; x = concentração do inseticida; RSD = desvio-padrão relativo.

3.3. Cinética de degradação dos inseticidas

Na Tabela 3 é apresentado o resumo da análise de variância (ANOVA) para as concentrações de bifentrina e de deltametrina em grãos de arroz expostos ao gás ozônio e ao ar ambiente. A concentração residual dos piretroides bifentrina e deltametrina variou significativamente entre os grãos expostos ao ozônio e ao ar ambiente, bem como entre os períodos de exposição. Verificou-se também interação significativa entre os tratamentos e períodos de exposição para ambos os inseticidas.

Tabela 3 - Resumo da análise de variância para as concentrações de bifentrina e de deltametrina em grãos de arroz expostos ao gás ozônio e ao ar ambiente

FV	GL	Quadrados médios	
		Concentração de Bifentrina	Concentração de Deltametrina
Oz	1	102,117**	51,129**
R (a)	4	0,055	0,062
PE	10	2,139**	2,025**
Oz x PE	10	1,269**	1,742**
R (b)	40	0,0229	0,024
CV (%) Parcela		10,39	10,58
CV (%) Subparcela		6,71	6,59

** = significativo pelo teste F a 1% e 5% de probabilidade; GL = grau de liberdade; FV = fonte de variação; Oz = exposição ao ozônio e ao ar ambiente; R(a) = resíduo A; PE = período de exposição; R(b) = resíduo b; CV = coeficiente de variação.

Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações médias de bifentrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio. Observa-se que, independentemente do período de exposição, as concentrações de bifentrina nos grãos expostos ao ar ambiente são maiores do que as dos grãos expostos ao ozônio. A remoção dos resíduos de bifentrina foi proporcional ao aumento do período de exposição ao ozônio. O comportamento da concentração de bifentrina em função do período de exposição dos grãos ao ozônio é explicado pelo modelo $\hat{y} = 3,6060 - 1,9717\sqrt{pe} + 0,2868pe$ ($R^2 = 0,99$), e o dos grãos expostos ao ar ambiente, pelo modelo $\hat{y} = 3,5832 + 0,4380\sqrt{pe} - 0,1955pe$ ($R^2 = 0,69$), em que $\hat{y}$ = concentração de bifentrina e pe = período de exposição.

Tabela 4 - Concentrações médias de bifentrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio

Período de exposição (h)	Concentração de bifentrina (mg kg ⁻¹)		Porcentagem de remoção (%)
	Ar ambiente	Gás ozônio	
0,00	3,57 A	3,57 A	0,00
1,00	3,90 A	1,87 B	47,62
2,00	3,67 A	1,55 B	56,60
3,00	3,64 A	1,17 B	67,23
4,00	3,80 A	0,78 B	78,15
5,00	3,94 A	0,51 B	85,71
6,00	3,14 A	0,35 B	90,20
7,00	3,23 A	0,28 B	92,16
8,00	3,29 A	0,46 B	87,11
9,00	3,24 A	0,29 B	91,90
10,00	3,00 A	0,29B	91,90

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Tabela 5 encontram-se as concentrações médias de deltametrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio. Semelhantemente ao ocorrido com a bifentrina, verifica-se também que as concentrações de deltametrina nos grãos expostos ao ozônio são inferiores às dos grãos expostos ao ar ambiente. A remoção dos resíduos de deltametrina também foi proporcional ao aumento do período de exposição ao ozônio. O comportamento da concentração de deltametrina em função do período de exposição dos grãos ao ozônio é explicado pelo modelo $\hat{y} = 3,6518 - 2,0439\sqrt{pe} + 0,2235pe$ ($R^2 = 0,97$), e o dos grãos expostos ao ar ambiente, pelo modelo $\hat{y} = 3,23$, em que $\hat{y}$ = concentração de deltametrina e pe = período de exposição.

Verifica-se ainda que os resíduos de bifentrina (0,29 mg kg⁻¹) e de deltametrina (0,26 mg kg⁻¹) remanescentes nos grãos no final do processo de ozonização ficaram abaixo do limite máximo de resíduo (LMR) estabelecido pela ANVISA (0,7 mg kg⁻¹ para bifentrina e 1,0 mg kg⁻¹ para deltametrina). Esses valores equivalem a uma porcentagem de remoção de 91,9% para bifentrina e de 92,7% para deltametrina (ANVISA, 2015).

Tabela 5 - Concentrações médias de deltametrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio

Período de exposição (h)	Concentração de deltametrina (mg kg ⁻¹)		Porcentagem de remoção (%)
	Ar ambiente	Gás ozônio	
0,00	3,58 A	3,58 A	0,00
0,25	3,20 A	2,73 B	23,74
0,50	3,13 A	2,56 B	28,49
1,00	2,62 A	1,56 B	56,42
1,50	3,15 A	1,72 B	51,96
2,00	3,58 A	0,92 B	74,30
2,50	3,50 A	1,13 B	68,43
3,00	3,22 A	0,64 B	82,12
3,50	3,50 A	0,69 B	80,73
4,00	3,30 A	0,41 B	88,55
5,00	2,79 A	0,26 B	92,74

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os inseticidas bifentrina e deltametrina apresentam em suas estruturas moleculares anéis aromáticos e radicais com duplas ligações. O gás ozônio, como forte oxidante, reage com as moléculas dos inseticidas, interagindo com as duplas ligações e cadeias aromáticas (CHIRON et al., 2000; VON GUNTEN, 2003). Entre os principais agentes oxidantes, o ozônio tem o segundo maior potencial de oxidação (2,07 mV) (MANLEY e NIEGOWSKI, 1967). O poder oxidativo do gás ozônio justifica a eficiência na degradação dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina. Vale ressaltar que vem sendo relatada a eficiência desse gás na degradação de diversos agrotóxicos, incluindo piretroides (WU et al., 2007; SEGAL-ROSENHEIMER e DUBOWSKI, 2007; FREITAS et al., 2014).

As taxas de oxidação de agrotóxicos com o gás ozônio pode chegar a mais de cinco ordens de magnitude (VON GUNTEN, 2003). No estudo da cinética de degradação da bifentrina pelo ozônio, verificou-se que o modelo cinético de primeira ordem foi o que apresentou maior coeficiente de determinação ($r^2 = 0,90$) em relação aos demais (Tabela 6), embora o modelo cinético de segunda ordem também tenha apresentado coeficiente de determinação elevado ($r^2 = 0,88$). Como ambos os modelos

são lineares e os valores de r^2 são bem próximos, utilizou-se o modelo de primeira ordem para descrever a degradação da bifentrina nos grãos de arroz.

Tabela 6 - Modelos cinéticos ajustados à concentração dos resíduos de bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz, em função do período de exposição ao ozônio

Ordem	Bifentrina		Deltametrina	
	Equação linearizada	r^2	Equação linearizada	r^2
Zero	$C = 2,4397 - 0,2798t$	0,71	$C = 2,7300 - 0,5970t$	0,85
Primeira	$\ln C = 0,9682 - 0,2725t$	0,90	$\ln C = 1,1524 - 0,4945t$	0,96
Segunda	$1/C = -0,0284 + 0,4199t$	0,88	$1/C = 0,0559 + 0,6088t$	0,85

No que diz respeito à degradação da deltametrina pelo ozônio, observou-se que o modelo de primeira ordem mostrou o maior coeficiente de determinação ($r^2 = 0,96$) em relação aos demais (Tabela 6). Nesse caso, esse foi o modelo que melhor representou o processo de degradação da deltametrina pelo ozônio. Como o modelo de primeira ordem também foi o que melhor representou a degradação da bifentrina pelo gás, optou-se por utilizá-lo para representar a degradação de ambos os inseticidas em grãos de arroz expostos ao ozônio (Figura 5).

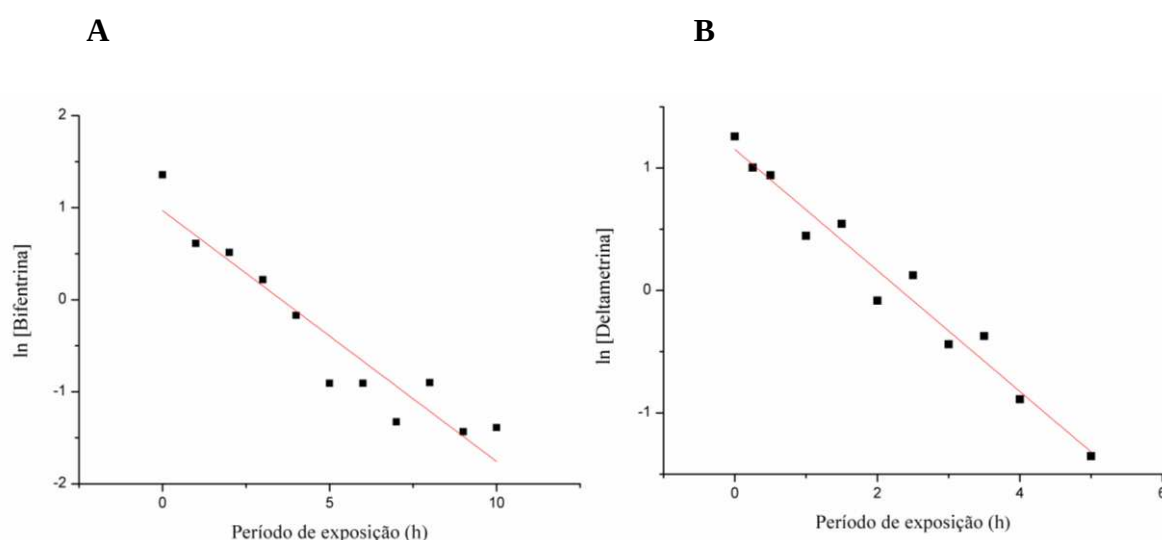


Figura 5 - Modelos cinéticos ajustados à concentração residual de bifentrina (A) e deltametrina (B), em função do período de exposição ao gás ozônio.

O estudo da cinética de degradação dos agrotóxicos é importante no conhecimento do comportamento da molécula no grão sob exposição ao gás ozônio. Por meio desse estudo sabe-se a velocidade em que ocorre a reação de degradação. O modelo de primeira ordem para representar a cinética de degradação de agrotóxicos foi relatado por diversos autores. Para a degradação de pirimifós-metílico em água industrial, Chiron et al. (1998) relataram que o modelo que mais se ajustou foi o de primeira ordem. Chelme-Ayala et al. (2010) relataram a cinética de degradação de bromoxynil e trifluralin em solução aquosa e concluíram que o modelo de segunda ordem foi o que melhor se ajustou. O modelo de primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados da cinética de degradação de permetrina (SEGAL-ROSENHEIMER e DUBOWSKI, 2007) e aos dados de degradação de atrazina (ACERO et al., 2000), ambas expostas ao gás ozônio. Esses trabalhos reforçam os resultados obtidos neste estudo, em que o modelo cinético de primeira ordem descreve a linearização dos dados por meio do logaritmo neperiano ($\ln$) da concentração do inseticida em função do período de exposição ao ozônio. O valor negativo da constante de degradação (k) obtido na equação (Tabela 6) indica que o processo de degradação é diretamente proporcional ao aumento no período de exposição ao gás.

Os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) calculados para bifentrina e deltametrina ($t_{1/2} = \ln(2)/k$) nos grãos de arroz expostos ao ozônio, segundo o modelo ajustado aos dados, foram de 2,54 e 1,40 h, respectivamente. Esses resultados demonstram que a eficiência do ozônio no processo de degradação da deltametrina é superior à eficiência no processo de degradação da bifentrina.

3.4. Avaliação dos padrões de comercialização dos grãos de arroz.

Na Tabela 7 é apresentado o resumo da análise de variância (ANOVA) para os padrões de comercialização teor de água, renda, grãos inteiros e grãos quebrados, avaliados no processo de remoção da bifentrina, em grãos de arroz expostos ao gás ozônio e ao ar ambiente. Observa-se que apenas a renda apresentou efeito significativo para todas as fontes de variação. Os grãos inteiros e quebrados mostraram efeito significativo para os grãos expostos ao ozônio e ao ar ambiente e entre os períodos de exposição.

Tabela 7 - Resumo da ANOVA das características teor de água, renda, grãos inteiros e quebrados no processo de remoção de bifentrina em grãos de arroz

FV	GL	Quadrados médios			
		Teor de água	Renda	Grãos inteiros	Grãos quebrados
Oz	1	0,2840 ^{NS}	38,9222 ^{**}	86,0579 ^{**}	5,6844 ^{**}
R (a)	4	0,1013	2,3135	0,7279	0,5537
PE	10	0,3803 ^{NS}	11,0002 ^{**}	15,8864 ^{**}	2,9876 ^{**}
Oz x PE	10	0,1503 ^{NS}	11,3287 ^{**}	11,4174 ^{NS}	1,5507 ^{NS}
R (b)	40	0,2178	4,9657	5,6422	0,9631
CV (%) Parcela		2,33	1,97	1,20	11,91
CV (%) Subparcela		3,42	2,88	3,34	15,72

NS = não significativo; ** = significativo pelo teste F a 1% e 5% de probabilidade; GL = grau de liberdade; FV = fonte de variação; Oz = exposição ao ozônio e ao ar ambiente; R(a) = resíduo A; PE = período de exposição; R(b) = resíduo b; CV = coeficiente de variação

Apresenta-se na Tabela 8 a porcentagem média de renda no processo de remoção da bifentrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio. Observa-se diferença significativa para os períodos de exposição de 8,0, 9,0 e 10 h, sendo as maiores médias dos grãos expostos ao gás ozônio. O comportamento da renda em função do período de exposição dos grãos ao ar ambiente é explicado pelo modelo $\hat{y} = 75,8484 + 0,9567pe - 0,1175pe^2$ ($R^2 = 0,73$), e o dos grãos expostos ao ozônio, pelo modelo $\hat{y} = 74,2831 + 1,4239pe - 0,0957pe^2$ ($R^2 = 0,62$), em que $\hat{y}$ = porcentagem de renda e pe = período de exposição.

Tabela 8 - Porcentagens médias de renda no processo de remoção da bifentrina dos grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio

Período de exposição (h)	Renda (%)	
	Ar ambiente	Gás ozônio
0,00	75,79 A	75,79 A
1,00	77,67 A	76,08 A
2,00	76,99 A	73,75 A
3,00	76,97 A	76,26 A
4,00	79,87 A	76,44 A
5,00	79,25 A	77,79 A
6,00	79,82 A	78,14 A
7,00	79,81 A	78,21 A
8,00	75,66 B	81,04 A
9,00	74,49 B	78,60 A
10,00	73,48 B	78,26 A

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Tabela 9 é apresentada a porcentagem média de grãos inteiros e de quebrados nos grãos de arroz no processo de remoção de bifentrina sob exposição ao ozônio e ao ar ambiente. Observa-se que o percentual médio de grãos inteiros é maior para grãos expostos ao ozônio, enquanto o de grãos quebrados é maior para os grãos expostos ao ar ambiente. Em função do período de exposição, a porcentagem média de grãos inteiros se ajustou ao modelo $\hat{y} = 71,02\%$, e a de grãos quebrados, ao modelo $\hat{y} = 6,25\%$.

Tabela 9 - Porcentagem média de grãos inteiros e de quebrados nos grãos de arroz no processo de remoção de bifentrina sob exposição ao ozônio e ar ambiente

Tratamento	Grãos inteiros (%)	Grãos quebrados (%)
Ar ambiente	69,87 B	6,54 A
Ozônio	72,16 A	5,95 B

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Apresenta-se na Tabela 10 o resumo da análise de variância (ANOVA) para os padrões de comercialização teor de água, renda, grãos inteiros e grãos quebrados, avaliados no processo de remoção da deltametrina, em grãos de arroz expostos ao gás ozônio ao ar ambiente. Observou-se efeito significativo para o teor de água. Quanto à

renda, apenas os períodos de exposição foram significativos. Para os grãos inteiros, foi significativa a interação entre a exposição ao ar ambiente e ao ozônio e os períodos de exposição. No tocante aos grãos quebrados, foram significativos os grãos expostos ao ar ambiente e ao ozônio e os períodos de exposição.

Tabela 10 - Resumo da ANOVA das características teor de água, renda, grãos inteiros e quebrados no processo de remoção de deltametrina em grãos de arroz

FV	GL	Quadrados médios			
		Teor de água	Renda	Grãos inteiros	Grãos quebrados
Oz	1	0,0882**	0,8074 ^{NS}	1,2533 ^{NS}	2,9813**
R (a)	4	0,0077	0,7464	0,8445	0,1838
PE	10	0,8141**	6,8012**	12,064**	1,4691**
Oz x PE	10	0,1164**	2,5635 ^{NS}	4,3833**	0,4649 ^{NS}
R (b)	40	0,0257	1,8147	1,8877	0,3060
CV (%) Parcela		0,62	1,14	1,34	5,96
CV (%) Subparcela		1,14	1,78	2,00	7,69

NS = não significativo; ** = significativo pelo teste F a 1% e 5% de probabilidade; GL = grau de liberdade; FV = fonte de variação; Oz = exposição ao ozônio e ao ar ambiente; R(a) = resíduo A; PE = período de exposição; R(b) = resíduo b; CV = coeficiente de variação.

Na Tabela 11 é apresentada a porcentagem média de grãos inteiros e de teor de água no processo de remoção da deltametrina em grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio. Observou-se diferença significativa nos períodos de exposição de 0,5 e 2,0 h entre grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio para porcentagem de grãos inteiros, e para o teor de água, nos períodos de exposição de 0,5; 1,0; 1,5; 3,5; e 5,0 h. No que diz respeito ao comportamento dos grãos inteiros e do teor de água em função do período de exposição, a porcentagem de grãos inteiros se ajustou ao modelo $\hat{y} = 68,56\%$, para o tratamento com ar ambiente, e $\hat{y} = 68,28\%$, para o tratamento com gás ozônio. O teor de água se ajustou ao modelo $\hat{y} = 14,1\%$, para o tratamento com ar ambiente, e $\hat{y} = 14,0\%$, para o tratamento com gás ozônio.

Quanto à porcentagem de renda, o modelo que melhor se ajustou para descrever o comportamento desse parâmetro em função do período de exposição foi $\hat{y} = 71,72\%$. Para a porcentagem de grãos quebrados, os grãos expostos ao ar ambiente apresentaram média inferior (6,97%) à dos expostos ao gás ozônio (7,39%). O comportamento dos grãos quebrados em função do período de exposição se ajustou ao modelo $\hat{y} = 7,18$.

Tabela 11 - Porcentagem média de grãos inteiros e de teor de água dos grãos de arroz expostos ao ar ambiente e ao ozônio no processo de remoção da deltametrina

Período de exposição (h)	Grãos inteiros (%)		Teor de água (%)	
	Ar ambiente	Gás ozônio	Ar ambiente	Gás ozônio
0,00	69,22 A	69,22 A	14,1 A	14,1 A
0,25	66,12 A	68,19 A	14,6 A	14,4 A
0,50	63,76 B	66,85A	14,7 A	14,3 B
1,00	69,92 A	69,06 A	13,5 B	13,9 A
1,50	68,69 A	67,57 A	14,3 B	14,7 A
2,00	69,61 A	66,41 B	14,0 A	14,0 A
2,50	68,79 A	68,13 A	14,3 A	14,1 A
3,00	69,16 A	68,11 A	13,7 A	13,6 A
3,50	70,98 A	70,61 A	14,4 A	14,1 B
4,00	70,10 A	68,65 A	13,6 A	13,4 A
5,00	67,79 A	68,27 A	13,9 A	13,6 B

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

No Brasil, ao arroz com casca é atribuído uma renda-base de 68% e rendimento de 40% de grãos inteiros e 20% de grãos quebrados e quireras (BRASIL, 2009b). Os resultados obtidos neste trabalho corroboram os descritos pela legislação nacional de classificação de arroz para fins comerciais. Esses resultados são ainda reforçados por relatos na literatura de que o ozônio não afeta os parâmetros de classificação dos grãos de milho (PEREIRA et al., 2007) e amendoim (ALENCAR et al., 2011), como massa específica, condutividade elétrica e teor de óleo.

4.0. CONCLUSÃO

O gás ozônio foi eficiente na remoção dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz, sendo a porcentagem de remoção proporcional ao período de exposição ao gás. Além disso, o ozônio não alterou os padrões de comercialização dos grãos de arroz. Portanto, a técnica de ozonização mostra-se promissora para o tratamento de resíduos de agrotóxicos em grãos de arroz.

5.0. REFERÊNCIAS

ACERO, J. L.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 591-597, 2000.

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. A.; SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; CARVALHO, M. C. S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 899-905, 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas de agrotóxicos.** Disponível em: Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em: 5 dez. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análises de sementes.** Brasília: MAPA/ACS, 2009. 399 p (a).

BRASIL. **Constituição, 1988.** MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009 (b).

CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M.; SMITH, D.W. Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. **Chemosphere**, v. 78, p. 557-562, 2010.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHIRON, S.; RODRIGUEZ, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Application of gas and liquid chromatography-mass spectrometry to the evaluation of pirimifós methyl degradation products in industrial water under ozone treatment. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 97-107, 1998.

DÓREA, H. S.; SOBRINHO, L. L. Analysis of pesticide residues in rice using matrix solid-phase dispersion (MSPD). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 690-694, 2004.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. **FAO Rice Market Monitor, July 2014, Volume XVII - Issue No. 2**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 31 jul. 2014.

FARRÉ, M. J.; FRANCH, M. I.; MALATO, S.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 58, p. 1127-1133, 2005.

FREITAS, R. S.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. A.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

GU, X.; ZHANG, G.; CHEN, L.; DAI, R.; YU, Y. Persistence and dissipation of synthetic pyrethroid pesticides in red soils from the Yangtze River Delta area. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 30, p. 67-77, 2008.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 153-157, 2014.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; FARONI, L. R. A.; SOUSA F.A.; OLIVEIRA, A. F. Ozone treatment for the removal of residual chlorothalonil and effects on the quality of table grapes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 4, p. 687-694, 2015.

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; ARGUELLO, M.; AGUERA, A.; TEJEDOR, A.; PIEDRA, L. FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimifós-methyl determination of the reaction pathway and identification of

intermediate products by various analytical methods. **Catalysis Today**, v. 54, p. 353-367, 1999.

HIRATA, R. Piretróides: estrutura química – atividade biológica. **Química Nova**, v. 18, n. 4, p. 368-374, 1995.

HOU, X.; HAN, M.; DAI, X. H.; YANG, X. F.; YI, S. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 138, p. 1198-1205, 2013.

HWANG, E. S.; CASH, J. N.; ZABIK, M. J. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3127-3132, 2001.

IKEURA, H.; HAMASAKI, S.; TAMAKI, M. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves. **Food Chemistry** v. 138, p. 366-371, 2013.

IKEURA, H.; KOBAYASHI, F.; TAMAKI, M. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 956-959, 2011.

INAN, F., PALA, M., DOYMAZ, I. Use of ozone in detoxification of aflatoxin B₁ in red pepper. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 425-429, 2007.

KAUSHIK, G.; SATYA, S.; NAIK, S. N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation: a review. **Food Research International**, v. 42, p. 26-40, 2009.

MANLEY, T. C.; NIEGOWSKI, S. J. Ozone. **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York, v. 14, p. 410-432, 1967.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Agrofit – Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 14 out. 2014.

ONG, K. C.; CASH, J. N.; ZABIK, M. J.; SIDDIQ, M.; JONESC, A. L. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. **Food Chemistry**, v. 55, n. 2, p. 153160, 1996.

PANDHER, S.; SAHOO, S. K.; BATTU, R. S.; SINGH, B.; SAIYAD, M. S.; PATEL, A. R.; SHAH, P. G.; NARENDRA, R. C.; REDDY, D. J.; REDDY, K. N.; RAO, C. S.; TIRTHANKAR, B.; BANERJEE, D.; HUDAIT, R.; BANERJEE, H.; TRIPATHY, V.; SHARMA, K. K. Persistence and dissipation kinetics of deltamethrin on chili in different agro-climatic zones of India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, p. 764-768, 2012.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A.; JÚNIO, A. G. S. R; SOUSA, A. H.; PAES, J. L. Viabilidade econômica do gás ozônio como fumigante em grãos de milho armazenados. **Engenharia na Agricultura**, v. 16, n. 2, p. 144-154, 2008.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A.; SOUSA, A. H.; URRUCHI, W. I.; ROMA, R. C. C. Efeito imediato e latente da fumigação com ozônio na qualidade dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 32, p. 100-110, 2007.

PIMPÃO, C. T.; ZAMPRONIO, A. R.; SILVA DE ASSIS, H. C. Effects of deltamethrin on hematological parameters and enzymatic activity in *Ancistrus multispinis* (Pisces, Teleostei). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 88, p. 122-127, 2007.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS - um método moderno de preparo de amostra para a determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; CAROL, H. C.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**, v. 18, p. 339-349, 2007.

SEGAL-ROSENHEIMER, M.; DUBOWSKI, Y. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11682-11691, 2007.

SELMA, M. V.; ALLENDE, A.; LOPEZ-GALVEZ, F.; CONESA, M. A.; GIL, M. I. Disinfection potential of ozone, ultraviolet-C and their combination in wash water for the fresh-cut vegetable industry. **Food Microbiology**, v. 25, p. 809-814, 2008.

SHARMA, J.; SATYA, S.; KUMAR, V.; TEWARY, D. K. Dissipation of pesticides during bread-making. **Chemical Health & Safety**, v. 12, p. 17-22, 2005.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; PRÁ, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011.

TIWARI, B. K.; BRENNAN, C.S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P. J.; O'DONNELL, C.P. Application of ozone in grain processing. **Journal of Cereal Science**, v. 51, p. 248-255, 2010.

UDDIN, R.; IQBAL, S.; KHAN, M. F.; PARVEEN, Z.; AHMED, M.; ABBAS, M. Determination of pesticide residues in rice grain by solvent extraction, column cleanup, and gas chromatography-electron capture detection. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, p. 83-89, 2011.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

WANG, K.; WU, J. X.; ZHANG, H. Y. Dissipation of difenoconazole in rice, paddy oil, and paddywater under field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 86, p. 111-115, 2012.

WU, J.; LUAN, T.; LAN, C.; LO, T. W. H.; CHAN, G. Y. S. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. **Food Control**, v. 18, p. 466-472, 2007.

YU, C.; LI, Y.; ZHANG, Q.; ZOU, N.; GU, K.; LI, X.; PAN, C. Decrease of pirimiphos-methyl and deltamethrin residues in stored rice with post-harvest treatment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p. 5372-5381, 2014.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos de deltametrina nos grãos de arroz se dissiparam após 35 dias de armazenamento. Os resíduos de bifentrina remanescentes nos grãos, após 35 dias de armazenamento, encontravam-se abaixo do LMR estabelecido pela legislação. Os resíduos desses inseticidas não translocaram para os grãos de arroz descascados após 35 dias de armazenamento.

Os métodos ESL/PBT-CG/DCE otimizados e validados para se fazer a determinação de bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz com e sem casca resultaram em métodos simples e eficientes, com consumo de pequena quantidade de amostra e de solução extratora e com boa repetitividade, sendo, assim, recomendado para extração desses inseticidas em arroz com e sem casca.

O gás ozônio foi eficiente na remoção dos resíduos dos inseticidas bifentrina e deltametrina nos grãos de arroz, sendo a porcentagem de remoção proporcional ao período de exposição ao gás. O modelo cinético de primeira ordem mostra a linearização dos dados por meio do logaritmo neperiano da concentração do inseticida em função do período de exposição ao ozônio. O valor negativo da constante de degradação obtido na equação indica que o processo de degradação é diretamente proporcional ao aumento no período de exposição ao gás. Assim, a técnica de ozonização se mostra promissora para o tratamento de resíduos de agrotóxicos em arroz armazenado.