JULIANA LOBO PAES

DIFUSÃO E SORÇÃO DO ISOTIOCIANATO ALILO E O SEU EFEITO NO CONTROLE DE *Sitophilus zeamais* E NA QUALIDADE DO MILHO

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação da Biblioteca Central da UFV

T
P126d
2008

Paes, Juliana Lobo, 1978-
Difusão e sorção do isotiocianato alilo e o seu efeito no controle de *Sitophilus zeamais* e na qualidade do milho / Juliana Lobo Paes. – Viçosa, MG, 2008.
xi, 54f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

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

1. Grãos - Armazenamento - Doenças e danos. 2. Milho - Qualidade. 3. Milho - Doenças e pragas. 4. Isotiocianato de alila. 5. Difusão. 6. *Sitophilus zeamais* - Controle. I. Universidade Federal de Viçosa. II.Título.

CDD 22.ed. 631.658

JULIANA LOBO PAES

DIFUSÃO E SORÇÃO DO ISOTIOCIANATO ALILO E O SEU EFEITO NO CONTROLE DE *Sitophilus zeamais* E NA QUALIDADE DO MILHO

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

APROVADA: 25 de fevereiro de 2008.

Prof. Onkar Dev Dhingra
(Co-Orientador)

Prof. Jadir Nogueira da Silva

Prof. Marcelo Coutinho Picanço

Prof. José Helvécio Martins

Prof[a]. Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

À minha mãe:

Candida Fonseca Vilaça Lobo

DEDICO

Aos meus avós:

Elza Fonseca Lobo (in memorian) e
Custódio Vilaça Pereira Lobo (in memorian)

OFEREÇO

Aos meus irmãos:

Marcelo Lobo Paes,
Arthur Lobo Paes e
Daniel Silva Paes

HOMENAGEIO

Ao meu querido:

Rafael Schalcher de Araújo

AGRADEÇO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do Programa de Pós-Graduação.

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

À minha mãe, Candida Fonseca Vilaça Lobo, que com muito amor e sacrifício sempre investiu na formação de seus filhos. Um exemplo de perseverança e luta em busca dos sonhos. Amo-te muito!!!!!

Aos meus avós, Elza e Custódio pelo carinho e dedicação na minha educação. Mesmo estando no céu sei que sempre estão cuidando de mim, como sempre fizeram.

Aos meus irmãos, Marcelo, Arthur e Daniel, que sempre se espelharam e se orgulham de mim. Uma das maiores razões para caminhar nesta trilha tão difícil.

A minha madrinha, Tereza, e afilhadas, Beatriz e Carolina, pelo companheirismo, amizade, incentivo e apoio.

Ao meu querido Rafael pela confiança, paciência e, principalmente, pela força para superar as dificuldades. Seu companheirismo foi fundamental para minha formação. Aos seus pais, Pérola e Julio, por sempre me acolherem e por acreditar no meu futuro profissional.

Ao meu cãozinho Major Anthony Nelson por ter me acompanhado do início da graduação até hoje. Sempre abanando o rabinho e me alegrando nos momentos difíceis. E ao Pitty pelo seu canto que encanta a todos, por me despertar de noites mal dormidas com o mais bonitos dos cantos. Se disserem que animal não pensa, eu questiono!!!!!

À professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, minha orientadora, pela transmissão de seus conhecimentos desde a iniciação científica. Tenha certeza de que seus ensinamentos contribuirão para o engrandecimento da minha vida profissional. A você dedico todo o meu respeito e carinho. Serás eternamente a minha maior inspiração.

Ao professor Marcio Arêdes Martins, pela orientação, amizade e por todo o aprendizado científico e moral que, com certeza, contribuirão muito para o meu amadurecimento. Sempre disposto a solucionar qualquer problema. "Gigante!!!!"

Aos professores Onkar Dev Dhingra e Paulo Roberto Cecon, pelos conselhos, sugestões e principalmente pela confiança, carinho e amizade, onde eu sempre encontrei as portas abertas para obter ajuda.

Aos professores José Helvécio Martins, Jadir Nogueira da Silva e Marcelo Coutinho Picanço por sem medir esforços aceitaram a participar da banca de dissertação e pelas sugestões.

As minhas eternas amigas cariocas, Gisele, Patrícia, Raquel e Sabrina, pela amizade incondicional, vocês sempre estarão no meu coração. “Amigo é coisa para se guardar, no lado esquerdo do peito, mesmo que o tempo e a distância, digam não...” (Milton Nascimento e Fernando Brant).

Aos amigos e amigas, Elaine (Nani), Eliane (Lili), Flávio, Jaqueline, Joseane, Nara Cristina, Natália, Rafaela e Valdeir Eustáquio, pela sinceridade, companheirismo e amizade. A amizade de vocês foi uma das conquistas mais preciosas que eu pude ter conseguido. Obrigada por tudo!!!!

À minha querida república, Carlos e Thais, pela ajuda, generosidade, paciência e companheirismo durante todos os anos em que estivemos juntos. Uma família que foi construída e que nunca se dissolverá.

Aos amigos do Laboratório de Grãos pela cooperação em toda realização deste projeto, André, Laíne, Marta, Fabiana, Maurílio, Fernanda e Silmara, em especial aos amigos que não mediram esforços: Tales, Naraísa e pequeno Artur (dentro da barriga), Joseane e Ernandes. Desejo a todos vocês muito sucesso!!!

Aos amigos Judocas pela compreensão da minha ausência nos treinos, mas mesmo assim sempre me aceitaram de braços abertos em qualquer momento. Arigatoo!

Aos colegas do MIP que me receberam sem nenhuma restrição. Além dos conselhos que foi de extrema importância para a realização deste projeto.

Aos meninos do Laboratório de Plantas medicinais (Laboratório do lado), Rony, José Eduardo, José Américo e em especial Cristiano Lúcio pela atenção e os momentos de descontração.

Aos professores e funcionários e demais colegas do Departamento de Engenharia agrícola da UFV, pelos ensinamentos, pela contribuição e pela amizade.

Ao Eduardo, técnico do Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais do Departamento de Química, pelo auxílio técnico-científico e pela amizade.

A todas as pessoas que não foram citadas, mas que contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Juliana Lobo Paes, filha de Adhemar Lopes Paes Filho e Candida Fonseca Vilaça Lobo, nasceu em 21 de outubro de 1978, no Rio de Janeiro, no Estado do Rio de Janeiro.

Ingressou no curso de Engenharia Agrícola em 2000 na Universidade Federal Fluminense. Em 2003, transferiu-se para o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa e graduou-se em 2006.

No mesmo ano, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, nível de Mestrado no Setor de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

RESUMO ..... **viii**

ABSTRACT ..... **x**

INTRODUÇÃO GERAL **1**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **3**

Primeiro capítulo **6**

DIFUSÃO E SORÇÃO DO ISOTIOCIANATO ALILO (AITC) NO PROCESSO DE FUMIGAÇÃO DO MILHO (*Zea mays*) **6**

RESUMO *6*

DIFFUSION AND SORPTION OF ALLYL ISOTHIOCYANTE DURING THE FUMIGATION PROCESS OF MAIZE (*Zea mays*) **7**

ABSTRACT *7*

1. INTRODUÇÃO *8*

2. MATERIAL E MÉTODOS *11*

2.1. Procedimento experimental para o estudo do mecanismo de sorção *11*

2.1.1. Determinação do modelo cinético para o mecanismo de sorção 12

2.2. Procedimento experimental para o estudo da difusão *14*

2.3. Modelo de difusão transiente *16*

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO *22*

4. CONCLUSÃO *27*

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *28*

Segundo capítulo **31**

EFEITO FUMIGANTE DO ISOTIOCIANATO ALILO EM *Sitophilus zeamais* E NA QUALIDADE DO MILHO **31**

RESUMO *31*

FUMIGANT EFFECT OF ALLYL ISOTHIOCYANTE ON *Sitophilus zeamais* AND MAIZE QUALITY **32**

ABSTRACT *32*

1. INTRODUÇÃO *33*

2. MATERIAL E MÉTODOS *36*

2.1. Criação do Sitophilus zeamais *36*

2.2. Obtenção das fases imaturas do Sitophilus zeamais *36*

2.3. Susceptibilidade das fases imaturas e dos insetos adultos de Sitophilus zeamais ao isotiocianato alilo *37*

2.4. Avaliação qualitativa dos grãos de milho submetidos ao tratamento com isotiocianato alilo *38*

2.4.1. Teor de água 39

2.4.2. Condutividade elétrica 39

2.4.3. Determinação do potencial de germinação 39

2.5. Análise dos dados *39*

3. RESULTADOS *40*

3.1. Eficácia do AITC na mortalidade das fases imaturas e dos insetos adultos de Sitophilus zeamais 40
3.2. Avaliação da qualidade dos grãos de milho submetidos ao tratamento com isotiocianato alilo ... 43
4. DISCUSSÃO ... 44
5. CONCLUSÃO ... 46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ... 47
RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS ... **53**

RESUMO

PAES, Juliana Lobo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Difusão e sorção do isotiocianato alilo e o seu efeito no controle de** *Sitophilus zeamais* **e na qualidade do milho.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonio Faroni. Co-Orientadores: Márcio Arêdes Martins, Onkar Dev Dhingra e Paulo Roberto Cecon.

Neste trabalho, teve-se como meta avaliar o transporte do isotiocianato alilo (AITC) através da massa de grãos de milho, bem como o seu efeito fumigante nas fases de desenvolvimento de *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) e na qualidade dos grãos de milho. O trabalho, conduzido na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, foi realizado em três etapas. Na primeira, avaliou-se o transporte do AITC por meio do estudo do mecanismo de sorção e da difusão deste gás através da massa de grãos. Em todo o experimento, foram utilizados grãos de milho com teor de água de 13% e porosidade de 40%, na temperatura de 25 ^{o}C. Para o estudo do processo de sorção, fez-se a injeção de vapor saturado de AITC em frascos de vidro contendo os grãos. Por meio de um manômetro de coluna líquida, registrou-se a diferença de pressão a cada 10 min até o tempo final de 130 min. Esse procedimento também foi realizado sem a presença do AITC. Modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordem foram ajustados aos dados de concentração do AITC, com a finalidade de determinar a constante da taxa de sorção. Para o estudo da difusão, utilizou-se um protótipo com uma câmara de gás e uma coluna cilíndrica para contenção dos grãos. Amostras foram coletadas a cada 1h50min, em sete pontos da coluna e na câmara, e injetadas imediatamente em um cromatógrafo a gás. Com os dados da constante da taxa de sorção e concentração do AITC, determinou-se o coeficiente efetivo de difusão do AITC na massa de grãos, por meio do modelo matemático que descreve a difusão em regime transiente, ao qual foi adicionado o termo referente à taxa de sorção. Na segunda etapa, grãos de milho infestados com as fases imaturas (ovo, larva de terceiro ínstar e pupa) e adulta de *S. zeamais* foram submetidos ao tratamento com AITC nas concentrações de 0; 1,25; e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, durante 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h). A avaliação da mortalidade dos insetos adultos foi realizada depois de 48 h do final de cada período de exposição e a das fases imaturas, depois de completar 42 dias da data em que foi feita a postura, contando-se o número de insetos adultos emergidos. Os tempos letais (TL_{50} e TL_{95}) das fases imaturas e adulta de *S. zeamais* foram estimados pela análise de Probit, utilizando-se o programa SAS versão 6.12. Na terceira etapa, grãos de milho foram submetidos às mesmas concentrações de AITC e períodos de exposição do experimento realizado para

estimar os tempos letais das fases de desenvolvimento de *S. zeamais*. A cada 6 h, foram avaliados o teor de água, a condutividade elétrica e o potencial de germinação até completar 60 h de exposição. Verificou-se que o modelo cinético para o mecanismo de sorção é o de primeira ordem e a constante da taxa de sorção, igual a $6{,}26 \times 10^{-4}$ s^{-1}. O valor do coeficiente efetivo de difusão do AITC através da massa de grãos de milho é de $7{,}2 \times 10^{-3}$ cm^2 s^{-1}. Com relação ao efeito fumigante, observou-se que o aumento no período de exposição elevou a eficácia dos tratamentos com AITC em todas as fases de desenvolvimento estudadas do *S. zeamais*. A fase ovo requer maiores tempos letais, ao passo que a larva de terceiro ínstar exige menores tempos letais de 50 e 95%. Os ovos e as pupas foram as fases mais tolerantes, enquanto os adultos e as larvas foram as mais sensíveis ao AITC. Os tratamentos com AITC não afetaram a qualidade dos grãos de milho ao longo de 60 h de exposição. Conclui-se que o transporte do AITC através da massa de grãos de milho é lento, devido ao baixo valor do coeficiente efetivo de difusão e à elevada taxa de sorção desse componente pelos grãos. No entanto, a capacidade do isotiocianato alilo em controlar todas as fases de desenvolvimento do inseto-praga *S. zeamais* e o fato de não afetar a qualidade dos grãos indicam a potencialidade como fumigante.

ABSTRACT

PAES, Juliana Lobo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2008. **Diffusion and sorption of allyl isothiocyanate and its effect on the control of** *Sitophilus zeamais* **and quality of Maize.** Adviser: Lêda Rita D'Antonio Faroni. Co-Advisers: Márcio Arêdes Martins, Onkar Dev Dhingra and Paulo Roberto Cecon.

This study was done to evaluate allyl isothiocyante (AITC) transport through the grain bulk of maize, and determine its fumigant effect on different developmental phases of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and on maize quality. The study was done in three steps at the Universidade Federal de Viçosa, in Viçosa, MG. In the first, the AITC transport was evaluated by studying sorption mechanisms and diffusion through the grain bulk. In all studies the grains with 13% moisture content and 40% bulk porosity, at 25 ^{o}C were used. The sorption was determined by injecting saturated vapors of AITC in to a hermetically sealed glass jar containing the grains. The pressure alterations were monitored at 10-minute interval for 130 minutes with use of a liquid column manometer. This procedure took place without the presence of AITC. The sorption rate constant was estimated by adjusting the kinetic models of the zero, first and second order to the AITC concentration data. An apparatus having a gas chamber attached to a cylindrical grain column was used to determine diffusion pattern. After the gas release, the samples were collected after 110 minutes, from the gas chamber and from seven heights of the grain column, and immediately injected into a gas chromatograph. With the use of sorption rate constant and AITC concentration, AITC effective diffusion coefficient through the grain bulk was calculated by use of the mathematical models describing transient diffusion, by adding the term about the sorption rate. In the second step, the maize grains were infested with immature phases (egg, third instar larvae and pupa) and adults of *S. zeamais* and subjected to AITC fumigation for 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 or 60 h at concentration of 0; 1.25 or 1.87 $\mu L\ L^{-1}$. The mortality of adult insects was determined after 48h of each exposure period and that of immature phases after 42 days of posture by counting the number of emerged adult insects. The lethal time (LT_{50} & LT_{95}) of the immature phases and the adults of *S. zeamais* were estimated by Probit analysis. In the third step, the fumigated grains were used to evaluate moisture content, electrical conductivity and germination. The sorption data fitted the first order the kinetic model and sorption rate constant was estimated to be $6.26 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. The effective diffusion coefficient of AITC through the bulk grain was estimated to be $7.2 \times 10^{-3}\ cm^2\ s^{-1}$. The efficacy of AITC fumigation on the insect-pest mortality increased with increasing exposure period independent of the

developmental phase. The egg phase required longer exposure period, while the third instar larvae required the least for 50 or 95% mortality. The eggs and pupa were most tolerant phases, while the adults and larvae were most sensitive to AITC. The fumigation for 60 h did not affect grain quality. It was concluded that AITC transport through the bulk of maize grain is slow due to low effective diffusion coefficient and high grain sorption rate. However, the capacity of AITC to control all phases of *S. zeamais* and not affecting grain quality indicates that it has the potential as a good grain fumigant.

INTRODUÇÃO GERAL

A fumigação é um processo de controle dos insetos pela exposição deles a um gás ou a uma mistura de gases tóxicos, denominados fumigantes. O transporte destes através da massa de grãos é influenciado pela difusão e sorção do gás pelos grãos. A compreensão dos fatores que contribuem tanto para a difusão quanto para a sorção dos fumigantes ajuda na determinação de períodos de exposição e concentrações apropriados do gás, evitando o fracasso do processo de fumigação (COFIE-AGBLOR et al., 1995; WHITE e LEESCH, 1996).

Os principais fumigantes utilizados no controle dos insetos-praga de grãos armazenados são a fosfina (PH_3) e o brometo de metila (CH_3Br) (WHITE e LEESCH, 1996). Entretanto, o uso da fosfina tem sido limitado devido à possibilidade de desenvolvimento de populações de insetos-praga resistentes (PIMENTEL et al., 2007), assim como o brometo de metila também tem sido limitado, por ser considerado um depletor da camada de ozônio (UNEP, 1995). No Brasil até 2015, o uso do brometo de metila está autorizado em tratamentos quarentenários e fitossanitários para fins de importação e exportação (BRASIL, 2002).

Mediante os problemas ocasionados por esses fumigantes, surge a necessidade de novas pesquisas visando ao controle de insetos-praga de grãos armazenados. Entre os estudos que vêm sendo desenvolvidos, podem-se incluir o efeito fumigante dos óleos essenciais de origem vegetal em insetos-praga, tal como *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae), e na qualidade dos grãos armazenados (DON-PEDRO, 1996; SHAAYA et al., 1997; RAJENDRAN e SRIRANJINI, 2007).

Os óleos essenciais são metabólicos secundários sintetizados pelas plantas e contêm componentes capazes de controlar a infestação de insetos-praga em grãos armazenados (WEAVER e SUBRAMANYAM, 2000; BAKKALI et al., 2007). Além da propriedade inseticida, os componentes possuem propriedades fungicida (MERCIER e JIMÉNEZ, 2004) e acaricida (CHAGAS et al, 2002). Ao serem usados como inseticida fumigante, podem causar mortalidade em todas as fases de desenvolvimento do inseto, repelência, inibição da oviposição e da alimentação e redução na fecundidade e fertilidade dos adultos (STAMOPOULOS, 1991; DON-PEDRO, 1996; LIU e HO, 1999; HUANG et al., 2000).

O isotiocianato alilo (AITC), principal componente do óleo essencial de mostarda, é produzido pela hidrólise enzimática dos glucosinolatos presente em plantas da família Brassicaceae (BROWN e MORRA, 2005). Plantas desta família são

amplamente dispersas pelo mundo, em regiões de climas temperado e subtropical (KISSMANN e GROTH, 1997).

Na medicina, os isotiocianatos têm sido utilizados no tratamento de tumor e de câncer em animais e humanos, sendo considerado um quimiopreventivo (CONAWAY et al., 2002). Entre os isotiocianatos, pesquisas revelaram que o isotiocianato alilo pode ser utilizado no tratamento de câncer de próstata em humanos (SRIVASTAVA et al., 2003; XIAO et al., 2003).

O AITC também é muito utilizado pela indústria alimentícia e classificado como seguro pelo órgão de Administração de Drogas e Alimentos (Food and Drug Administration - FDA) dos Estados Unidos (DHINGRA et al., 2004). Na indústria alimentícia, esse componente tem sido utilizado na conservação de alimentos e como condimento e aditivo alimentar. Pesquisas realizadas por Isshiki et al. (1992) demonstraram que produtos alimentícios mantiveram-se preservados ao serem tratados com o vapor de AITC. Mari et al. (2003) relataram o sucesso da utilização dessa substância como tratamento gasoso antes do armazenamento de peras.

Alguns trabalhos têm evidenciado que o componente AITC apresenta atividades microbicida (TSUNODA, 2000), bactericida (OGAWA et al., 2001) e fungicida (SUHR e NIELSEN, 2003). No âmbito agrícola, esse componente foi eficaz ao ser utilizado como fumigante no controle dos insetos-praga *S. zeamais*, *S. oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae), *Ryzopertha dominica* Fabr. (Coleoptera: Bostrichidae), *Oryzaephilus surinamensis* L. (Coleoptera: Silvanidae) e *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae) (SHAAYA et al., 2003; COSTA et al., 2006).

Diante do exposto, torna-se necessário o conhecimento do transporte do isotiocianato alilo, por meio do estudo do mecanismo de sorção e da difusão do AITC através dos grãos de milho, além de avaliar o efeito fumigante do isotiocianato alilo nas fases imaturas e adulta de *S. zeamais* e na qualidade dos grãos de milho imediatamente depois do tratamento com o AITC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D., IDAOMAR, M. Biological Effects of Essential Oils– A Review, Food and Chemical Toxicology. **Journal of Stored Products Research**, doi: 10.1016/j.fct.2007.09.106, 2007.

BRASIL. Instrução normativa conjunta nº 01, de 10 de setembro de 2002. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 set. 2002. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 23/01/2008

BROWN, J., MORRA, M.J.J. **Glucosinolate-Containing Seed Meal as a Soil Amendment to Control Plant Pests**. Subcontract Report NREL/SR-510-35254, 2005.

CHAGAS, A.C.S.; PASSOS, W. M.; PRATES, H.T.; LEITE, R.C.; FURLONG, J; FORTES, I.C.P. Efeito acaricida de óleos essenciais e concentrados emulsionáveis de *Eucalyptus* spp em *Boophilus microplus*. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 39, n. 5, p. 247-253, 2002.

COFIE-AGBLOR, R., MUIR, W.E., SINICIO, R., CENKOWSKI, S., JAYAS, D.S. Characteristics of carbon dioxide sorption by stored wheat. **Journal of Stored Products Research**, v. 31, p. 317–324, 1995.

CONAWAY, C.C.; YANG, Y-M.; CHUNG, F. Isothiocyanates as cancer chemopreventive agents: their biological activities and metabolism in rodents and humans. **Current Drug Metabolism**, v. 3,n. 3, p. 233-255, 2002.

COSTA, R.R.; SOUSA, A.H.; FARONI, L.R.D'A.; DHINGRA, O.D.; PIMENTEL, M.A.G. Toxicity of mustard essential oil to larvae and pupas of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). In: Ninth International Working Conference on Stored Product Protection, 2006, Campinas. **Proceedings**… Campinas, 2006, p. 908-913.

DHINGRA, O.D.; COSTA, M.L.N.; SILVA, G.J.; MIZUBUTI, E.S.G. Essential oil of mustard to control *Rhizoctona solani* seedling damping off and seedling blight in nursery. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 6, p. 683-686, 2004.

DON-PEDRO, K.N. Fumigant toxicity of citruspeel oil against adult and immature stages of storage insect pests. **Pesticide Science**, v. 47, p. 213–223, 1996.

HUANG, Y; CHEN, S.X.; HO, S.H. Bioactivities of methyl allyl disulfide and diallyl trisulfide from essential oil of garlic to two species of stored-product Pests, *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 2, p. 537-543, 2000.

ISSHIKI, K.; TOKUORA, K.; MORI, R.; CHIBA, S. Preliminary examination of allyl isothiocyanate vapor for food preservation. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 56, p. 1476–1477, 1992.

LIU, Z.L., HO, S.H. Bioactivity of the essential oil extracted from Evodia rutaecarpa Hook f. et Thomas against the grain storage insects, *Sitophilus zeamais* Motsch. and *Tribolium castaneum* (Herbst). **Journal of Stored Products Research**, v. 35, p 317–328, 1999.

KISSMANN, K.G.; GROTH, D. **Plantas infestantes e nocivas**. 2ª Edição. Tomo II, 1997. 825p.

MARI, M.; BERTOLINI, P.; PRATELLA, G. C. Non-conventional methods for the control of post-harvest pear diseases. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 761–766, 2003.

MERCIER, J.; JIMÉNEZ, J.I. Control of fungal decay of apples and peaches by the biofumigant fungus *Muscodor albus*. **Postharvest Biology and Technology**, v. 31, p. 1-8, 2004.

OGAWA, T.; NAKATANI, A.; MATSUZAKI, H.; ISOBE, S.; ISSHIKI, K. Effects of food ingredients on inactivation of Escherichia coli by hydrostatic pressure treatment with the addition of allyl isothiocyanate. **Food Science and Technology Research**, v. 7, n. 4, p. 315–318, 2001.

PIMENTEL, M.A.G.; FARONI, L.R.A.; TÓTOLA, M.R.; GUEDES, R.N.C. Phosphine resistance, respiration rate and fitness consequences in stored-product insects. **Pest Management Science**, v. 63, n. 9, p. 876-881, 2007.

RAJENDRAN, S.; SRIRANJINI, V. Plant products as fumigants for stored-product insect control. **Journal of Stored Products Research,** doi:10.1016/j.jspr.2007.08.003, 2007.

SHAAYA, E.; KOSTJUKOVSKI, M.; EILBERG, J.; SUKPRAKARN, C. Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored-product insects. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, p. 7–15, 1997.

SHAAYA, E.; KOSTJUKOVSKI, M.; DEMCHENKO, N. Alternative fumigants for the control of stored-product insects. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 556-560.

SRIVASTAVA, S.K.; LEW, K.L.; HERSHBERGER, P.; KOKKINAKIS, D. M.; JOHNSON, C. S.; TRUMP, D. L.; SINGH, S. V. Allyl isothiocyanate, a constituent of cruciferous vegetables, inhibits growth of PC-3 human prostate cancer xenografts in vivo. **Carcinogenesis**, v. 24, n.10, p.1665 – 1670, 2003.

STAMOPOULOS, D.C. Effects of four essential oil vapours on the oviposition and fecundity of *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae): Laboratory evaluation. **Journal of Stored Products Research**, v. 27, n. 4 , p. 199-203, 1991.

SUHR K.I.; NIELSEN P.V. Antifungal activity of essential oils evaluated by two different application techniques against rye bread spoilage fungi. The Society for Applied Microbiology. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 665–674, 2003.

TSUNODA, K. Gaseous treatment with allyl isothiocyanate to control established microbial infestation on wood. **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 154-158, 2000.

UNEP. Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. 1994 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee. 1995 Assessment. UNEP, Nairobi, Kenya, 1995. 304 p.

WEAVER, D.K.; SUBRAMANYAM, B. Botanicals. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. (Eds.). **Alternatives to pesticides in stored-product IPM**. Massachusets: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 303-320.

WHITE, N.D.G.; LEESCH, J.G. Chemical Control. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. (Eds.). **Integrated Management of Insects in Stored Products**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 287-330.

XIAO, D.; SRIVASTAVA, S.K.; LEW, K.L.; ZENG, Y.; HERSHBERGER, P.; JOHNSON, C.S.; TRUMP, D.L.; SINGH, S.V. Allyl isothiocyanate, a constituent of cruciferous vegetables, inhibits proliferation of human prostate cancer cells by causing G2/M arrest and inducing apoptosis. **Carcinogenesis**, v. 24, n.05, p.891 – 897, 2003.

Primeiro capítulo

DIFUSÃO E SORÇÃO DO ISOTIOCIANATO ALILO (AITC) NO PROCESSO DE FUMIGAÇÃO DO MILHO (*Zea mays*)

JULIANA LOBO PAES[1]

[1]Departamento de Engenharia Agrícola

Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

e-mail: jlp@vicosa.ufv.br

RESUMO

Considerando-se o potencial do isotiocianato alilo (AITC) como fumigante, os propósitos neste trabalho foram estudar o mecanismo de sorção e a difusão do AITC através da massa de grãos de milho. Para o estudo do processo de sorção, fez-se a injeção de AITC em frascos de vidro contendo os grãos. Por meio de um manômetro de coluna líquida, registrou-se a diferença de pressão a cada 10 min até o tempo final de 130 min. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença do AITC. Modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordem foram ajustados aos dados de concentração do AITC, com a finalidade de determinar a constante da taxa de sorção. Para o estudo da difusão, utilizou-se um protótipo em que os componentes são uma câmara de gás e uma coluna cilíndrica para contenção dos grãos. Em períodos regulares, coletaram-se amostras na câmara e na coluna, que foram imediatamente injetadas no cromatógrafo a gás. Para determinar o valor do coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) do AITC, adicionou-se ao modelo matemático que descreve a difusão em regime transiente um termo referente à taxa de sorção. O modelo cinético para o mecanismo de sorção é o de primeira ordem, e a constante da taxa de sorção é $6{,}26 \times 10^{-4}$ s^{-1}. O valor do D_{ef} do AITC através da massa de grãos de milho é de $7{,}2 \times 10^{-3}$ cm^2 s^{-1}. O valor do coeficiente efetivo de difusão do AITC está coerente com os valores de coeficiente efetivo de difusão de gases de massa molecular próximo ao do AITC. Concluiu-se que o transporte do AITC através da massa de grãos é lento, devido ao baixo valor do coeficiente efetivo de difusão e à elevada taxa de sorção desse componente pelos grãos. No entanto, a possibilidade de empregar o AITC como fumigante em sistemas de armazenamento não deve ser descartada.

Palavras-chave: Fumigante, coeficiente efetivo de difusão e taxa de sorção.

DIFFUSION AND SORPTION OF ALLYL ISOTHIOCYANTE DURING THE FUMIGATION PROCESS OF MAIZE (*Zea mays*)

ABSTRACT

Considering the potential of allyl isothiocyante (AITC) as grain fumigant, this study was done to study the mechanisms of sorption and diffusion of AITC through the bulk of maize grains. To study sorption process, saturated vapors of AITC were injected into a grain containing hermetically sealed glass jar. The alterations of pressure in the jar were monitored at 10-minute interval for 130 minutes, with use of a liquid column manometer. This procedure took place without the presence of AITC. Sorption rate constant was determined by adjusting AITC concentration data to the kinetic models of zero, first and second order. In the process of diffusion, a prototype was used whose components included a gas chamber and a cylindrical column to hold the grains. At regular time periods, samples were collected from the chamber and column and were immediately injected into the chromatography. Effective diffusion coefficient (D_{ef}) of AITC, was determined by adding sorption rate to the mathematical models that describe the transient diffusion in time. The sorption mechanism was best described by the kinetic model of the first order with the sorption rate constant of 6.26×10^{-4} s^{-1}. The D_{ef} of AITC through the maize grain bulk was estimated to be 7.2×10^{-3} cm^2 s^{-1}. This value of the effective diffusion constant is similar to the diffusion of gases of similar molecular weight. The data showed that AITC transport through the maize grain bulk is slow, due to the low D_{ef} constant and high sorption rate by grains. However, the possibility of employing the AITC as fumigant in storage systems should not be discarded.

Key words: Fumigant, effective diffusion coefficient and sorption rate.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os inseticidas fumigantes têm sido amplamente empregados no controle de insetos-praga de grãos armazenados. Os mais importantes fumigantes utilizados são a fosfina (PH_3) e o brometo de metila (CH_3Br) (WHITE e LEESCH, 1996). Entretanto, a utilização da fosfina tem sido limitada devida a possibilidade de desenvolvimento de populações de insetos-praga resistentes (COLLINS, 2006; PIMENTEL et al., 2007) e a do brometo de metila, por ter sido considerado um depletor da camada de ozônio (UNEP, 1995). No Brasil, o uso do brometo de metila está autorizado até 2015 somente em tratamentos quarentenários e fitossanitários para fins de importação e exportação (BRASIL, 2002).

Há, assim, um interesse crescente dos pesquisadores em desenvolver novos fumigantes para o controle de insetos-praga de grãos armazenados. Dentre as opções existentes, os óleos essenciais de origem vegetal possuem componentes que podem agir como fumigantes (REGNAULT-ROGER e HAMRAOUI, 1995; SHAAYA et al., 1997; HUANG et al., 2000; TRIPATHI et al., 2000; PAPACHRISTOS e STAMOPOULOS, 2004; NEGAHBAN et al., 2007).

O isotiocianato alilo (AITC), principal componente do óleo essencial de mostarda, é muito utilizado como condimento pela indústria alimentícia e classificado como seguro pelo órgão de Administração de Drogas e Alimentos (Food and Drug Administration - FDA) dos Estados Unidos (DHINGRA et al., 2004). Esse componente tem sido utilizado também na conservação de alimentos. Pesquisas realizadas por Isshiki et al. (1992) demonstraram que produtos alimentícios mantiveram-se preservados ao serem tratados com o vapor de AITC. Mari et al. (2003) relataram o sucesso da utilização dessa substância como tratamento gasoso antes do armazenamento de peras. No âmbito agrícola, esse componente foi eficaz ao ser utilizado como fumigante no controle dos insetos-praga *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae), *S. oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae), *Ryzopertha dominica* Fabr. (Coleoptera: Bostrichidae), *Oryzaephilus surinamensis* L. (Coleoptera: Silvanidae) e *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae) (SHAAYA et al., 2003; COSTA et al., 2006).

A fumigação é um processo de controle dos insetos pela sua exposição a um gás ou a uma mistura de gases tóxicos. Uma das propriedades mais importantes de um fumigante é a capacidade de se difundir através da massa de grãos. O transporte de substâncias gasosas por difusão é o principal mecanismo do processo de fumigação na

massa de grãos. O fumigante na forma gasosa se propaga para o interior da massa de grãos devido a um gradiente de concentração (WHITE e LEESCH, 1996).

O transporte dos fumigantes através da massa de grãos está relacionado com o mecanismo de sorção do gás. Esse mecanismo pode apresentar duas fases distintas. Na primeira fase ocorre uma rápida sorção do gás atribuído ao processo físico de sorção. Essa fase envolve os processos de adsorção e absorção. No processo de adsorção, a superfície do grão atrai e adere à molécula do gás com o qual está em contato. Na absorção, as moléculas do gás penetram pela estrutura interna do grão. Na segunda fase ocorre uma lenta reação química entre o produto e o gás, geralmente irreversível e específica (COFIE-AGBLOR et al., 1995; HILTON e BANKS, 1997; WELLER, 2003).

A compreensão dos fatores que contribuem para a sorção dos fumigantes ajudará na determinação das concentrações apropriadas do gás, já que a concentração se reduz devido à sorção do fumigante pelo produto e, então, evitar-se-à, além do fracasso da fumigação, o desenvolvimento de inseto-praga resistente (WELLER, 2003). Ainda, segundo esse autor, a sorção deve ser levada em consideração antes da fumigação, uma vez que um fumigante altamente sorvido pelo meio leva muito tempo para ser transportado através da massa de grãos. Se o nível de sorção é alto, podem ser necessários métodos especiais de aplicação ou recirculação do gás para se obter uma melhor distribuição do fumigante na massa de grãos.

Considerando-se a influência do mecanismo de sorção na concentração de um gás que é transportado por difusão, é importante incluir a expressão taxa de sorção no modelo que descreve a difusão em regime transiente. A equação que representa a difusão em regime transiente é descrita pela segunda lei de Fick. A importância e necessidade da introdução da taxa de sorção do dióxido de carbono pelo trigo no modelo de difusão em regime transiente, em três dimensões, para a predição da distribuição desse gás na massa de grãos foram relatadas por Alagusundaram et al. (1996). Esses autores concluíram que um modelo de difusão que leva em consideração os efeitos da sorção irá predizer, com maior precisão, a distribuição do gás pela massa de grãos. Ainda nesse contexto, Shunmugam et al. (2005) adicionaram o termo referente à taxa de sorção na equação da segunda lei de Fick para a determinação do coeficiente efetivo de difusão através da massa de grãos de trigo, de cevada e de canola.

No estudo do transporte por difusão dos gases, o coeficiente de difusão é o principal parâmetro a ser determinado. A determinação desse coeficiente é de suma importância para o entendimento do processo de difusão. O coeficiente de difusão indica a velocidade de um gás no meio difusivo devido à sua interação com o meio.

Considerando-se um meio poroso, tal como uma massa de grãos, a presença das partículas sólidas e do ar intergranular ocupando os poros faz que o valor do coeficiente efetivo de difusão de um gás no meio poroso seja uma fração do valor do coeficiente de difusão desse mesmo gás no ar. O coeficiente efetivo de difusão depende das variáveis que influenciam a difusão, como temperatura e pressão, e das propriedades da matriz porosa, como a porosidade e tortuosidade (CREMASCO, 2002).

O coeficiente efetivo de difusão de gases através de meios porosos, como a massa de grãos, pode ser determinado por meio de dois métodos, chamados de método permanente e método transiente. No método permanente, os grãos são expostos a um fluxo constante de gás em diferentes concentrações. Ao alcançar o regime permanente, inicia-se o registro da variação da concentração do gás na massa de grãos. Usando a primeira lei de Fick, calcula-se o coeficiente efetivo de difusão. Entretanto, esse método tem como desvantagem o tempo requerido para alcançar o regime permanente. Assim, é preferível adotar o método transiente para determinar o coeficiente efetivo de difusão, uma vez que esse método é simples, rápido e confiável (SINGH et al., 1985; SHUNMUGAM, 1999). No método transiente, a massa de grãos é exposta a altas concentrações do gás a ser estudado. Depois de intervalos de tempo pré-definidos, as concentrações do gás são registradas ao longo da massa de grãos. Nesse caso, a equação que governa o processo de difusão é a segunda lei de Fick. Essa equação pode ser resolvida analiticamente ou usando métodos numéricos (SHUNMUGAM, 1999). Segundo Singh et al. (1985), o cálculo do coeficiente efetivo de difusão pelo método transiente é mais complexo do que com o método permanente, porém, uma vez que o método seja implementado, a sua utilização torna-se viável. Ressalta-se que os referidos autores não levaram em consideração a sorção de gases pela massa de grãos na determinação do coeficiente efetivo de difusão na massa de grãos.

Diante do exposto, esta pesquisa foi realizada com os objetivos de analisar o transporte do isotiocianato alilo, por meio do estudo do mecanismo de sorção e da difusão do AITC através dos grãos de milho, durante o processo de fumigação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola e no Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG.

Utilizaram-se grãos de milho com teor de água de 13% base úmida (b.u.) e porosidade de 40%. O teor de água dos grãos foi determinado pelo método-padrão de estufa, segundo as normas da ASAE (2000), as quais prescrevem a utilização de estufa com circulação de ar forçada a 103±1 °C, durante 72 h. As pesagens ocorreram em balança com resolução de 0,01 g. Conhecendo-se as massas específicas aparente (ρ_a) e real (ρ_r), a porosidade (ε) da massa de grãos de milho foi calculada pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_r}\right)\right] \tag{1}$$

Determinou-se a massa específica aparente dos grãos utilizando uma balança de peso hectolítrico, com capacidade para um quarto de litro. Foram feitas cinco leituras, sendo escolhidas as três mais próximas (BRASIL, 1992).

A massa específica real dos grãos de milho foi determinada usando-se a metodologia de complementação de volume descrita por Moreira et al. (1985) e o óleo vegetal de soja como líquido.

O óleo essencial de mostarda, com 90% de isotiocianato alilo, foi fornecido pelo Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV.

2.1. Procedimento experimental para o estudo do mecanismo de sorção

O aparato utilizado para o estudo do mecanismo de sorção foi similar ao empregado por Cofie-Agblor et al. (1995). Um frasco de vidro com capacidade para 800 mL, fechado por uma tampa rosqueável metálica, e um manômetro de coluna líquida com água foram utilizados no experimento. Conectou-se na tampa do frasco, por meio de um septo de borracha, um tubo de silicone acoplado a uma das saídas do manômetro. A outra saída permaneceu aberta ao ambiente (Figura 1).

Figura 1 – Aparato utilizado para o estudo do mecanismo de sorção.

Grãos de milho (220,97 g) com teor de água de 13% b.u., na temperatura de 25 °C, foram acondicionados no frasco de vidro. Depois do fechamento e vedação do frasco, fez-se a injeção de 15 mL de vapor saturado de AITC. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença do AITC, com o objetivo de investigar a influência da troca gasosa entre os grãos e o ar intergranular, que também promove alteração na pressão do sistema.

Inicialmente, o nível de água em ambos os lados do manômetro permaneceu o mesmo, ou seja, a diferença de pressão inicial em cada sistema (ΔP) foi nula. A diferença de pressão em cada sistema foi registrada a cada 10 min até completar 130 min.

2.1.1. Determinação do modelo cinético para o mecanismo de sorção

Na obtenção do modelo cinético para o mecanismo de sorção, foi necessário determinar a concentração do AITC nos frascos contendo grãos de milho. Para a determinação dessa concentração, seguiu-se a metodologia adotada por Cofie-Agblor et

al. (1995). Essa metodologia relaciona a concentração de um gás com a pressão parcial que este exerce no sistema.

A concentração de AITC por unidade de massa de grãos foi calculada por meio da lei dos gases ideais (equação 2).

$$C = \frac{\Delta P' \, V \, M}{R \, T \, M_g} \tag{2}$$

em que:

C = concentração de AITC por unidade de massa de grãos, g kg^{-1};

$\Delta P'$ = diferença de pressão devido à sorção do AITC, kPa;

V = volume do AITC, m^3;

M = massa molar do AITC, g $kmol^{-1}$;

M_g = massa de grãos, kg;

R = constante universal dos gases, 8,314 kJ $kmol^{-1}$ K^{-1}; e

T = temperatura absoluta, K.

A diferença de pressão devido à sorção do AITC ($\Delta P'$) e o volume do AITC em cada frasco de vidro foram calculados por meio das equações 3 e 4, respectivamente.

$$\Delta P' = \Delta P_{AITC} - \Delta P_S \tag{3}$$

em que:

ΔP_{AITC} = diferença de pressão do sistema na presença de AITC, kPa; e

ΔP_S = diferença de pressão do sistema sem a presença do AITC, kPa.

$$V = V_f - \frac{M_g}{\rho} \tag{4}$$

em que:

V_f = volume do frasco de vidro, m^3; e

ρ = massa específica aparente do grão, kg m^{-3}.

Os modelos cinéticos, apresentados na Tabela 1, foram ajustados aos dados de concentração do AITC, obtidos pela equação 2. A constante da taxa de sorção (k) é representada pela inclinação da reta dos gráficos traçados para os diferentes modelos.

Tabela 1 – Modelos cinéticos avaliados e as respectivas equações diferenciais e integradas

Modelo	Equação diferencial	Equação integrada
Ordem zero	$\frac{d[C]}{dt} = -k$	$[C] = [C]_0 - kt$
Primeira ordem	$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]$	$\ln[C] = \ln[C]_0 - kt$
Segunda ordem	$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]^2$	$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + kt$

Fonte: Wright (2004)

em que:

C_0 = concentração inicial de AITC por unidade de massa de grãos, g kg^{-1};

t = tempo, s; e

k = constante da taxa de sorção, s^{-1}.

O ajuste dos modelos cinéticos (Tabela 1) foi realizado por meio de análise de regressão, utilizando-se o programa computacional SigmaPlot 2001, versão 7.0, para ambiente Windows (SPSS, 2001). Para a escolha do modelo cinético, levou-se em consideração o maior valor do coeficiente de determinação (r^2).

2.2. Procedimento experimental para o estudo da difusão

O estudo da difusão do AITC foi realizado utilizando-se um protótipo (Figura 2), em que os principais componentes são uma coluna cilíndrica de grãos com 15 cm de diâmetro e 47 cm de altura e uma câmara de gás com 30 cm de diâmetro e 22 cm de altura, ambos construídos em aço inox. Na base da coluna cilíndrica, colocou-se uma tela metálica para a sustentação dos grãos e formação de um *plênum* para a melhor distribuição do gás. Para a coleta das amostras de gás, a coluna foi perfurada em nove pontos, eqüidistantes de 5,0 cm na direção radial. Os furos foram dispostos na forma helicoidal, para que não ocorresse interferência entre as amostras coletadas. A vedação dos furos foi feita com septo de silicone.

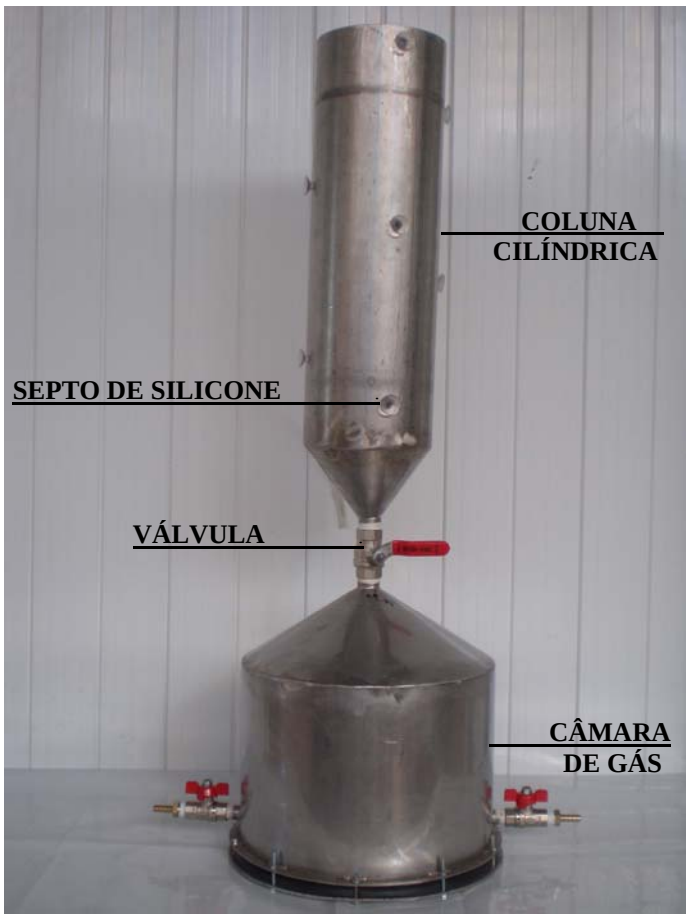

Figura 2 – Protótipo para o estudo da difusão.

Grãos de milho com teor de água de 13% e porosidade de 40%, na temperatura de 25 ^{o}C, foram distribuídos na coluna cilíndrica. No interior da câmara, colocou-se um béquer de 100 mL com 40 mL de óleo essencial de mostarda. Por meio de testes preliminares, observou-se que em 24 h o óleo essencial de mostarda permanecia na fase líquida e liberava quantidade suficiente de AITC, de tal forma que a concentração no ar mantivesse praticamente constante, indicando o estado de saturação do ar pelo AITC.

Depois do período de 24 h, uma válvula conectada entre a coluna e a câmara foi aberta, permitindo a difusão do AITC através da massa de grãos. Com o auxílio de uma seringa cromatógrafa, retiraram-se 2,0 mL de ar intergranular, a cada 1h50min, em sete pontos da coluna. Nos intervalos de tempo de cada amostragem, coletaram-se também amostras na câmara de gás, por meio de uma válvula contendo um septo de borracha, as quais foram imediatamente injetadas no cromatógrafo a gás.

O cromatógrafo a gás (CG), acoplado a um espectrômetro de massas (MS) CG/MS (Shimadzu, modelo QP 5000), apresenta as seguintes especificações: coluna Equity-5 (J&Wscientific) (30 m x 0,25 mm di x 0,25 μm filme), com propagação de temperatura iniciando a 40 °C (permanência: 5 min) e taxa de crescimento de 8 °C min^{-1}

até atingir 260 °C (permanência: 30 min). A temperatura do injetor foi de 240 °C e a da interface de 260 °C. O hélio foi usado como gás de arraste (30 kPa, vazão de 0,8 mL min^{-1}) e injeção em modo "splitless". O espectrômetro de massas, com fonte de íons de impacto de elétrons a 70 elétron-volts (eV), foi operado no modo de varredura, com faixa de massa molecular variando de 40 a 300. Para a construção da curva-padrão, foram injetadas amostras-padrão de AITC, a 12,34; 16,39; e 47,61 ng mL^{-1}, a uma solução de diclorometano de 0,1 mg mL^{-1}.

2.3. Modelo de difusão transiente

A fase gasosa que compõe inicialmente o espaço intergranular dos grãos é o ar atmosférico. Ao introduzir outros gases nesse meio, o transporte dependerá do gradiente de concentração, do coeficiente efetivo de difusão e da taxa de sorção.

A equação utilizada na difusão em regime transiente unidimensional de um gás, considerando-se um meio homogêneo, é descrita pela segunda lei de Fick (SHERWOOD et al., 1975), incluindo o termo referente à taxa de sorção (equação 5):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dot{N}_a \qquad (5)$$

em que:

C = concentração do gás, $kg_{gás}\ kg_{ar}^{-1}$;

D = coeficiente de difusão, $cm^2\ s^{-1}$;

t = tempo, s;

x = posição, cm; e

$\dot{N}_a$ = taxa de sorção, $kg_{gás}\ kg_{ar}^{-1} s^{-1}$.

Quando um gás é transportado através de um meio poroso, a equação da segunda lei de Fick adicionada do termo fonte, referente à sorção de um gás (equação 5), é descrita em termos de coeficiente efetivo de difusão (equação 6):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dot{N}_a \qquad (6)$$

em que:

D_{ef} = coeficiente efetivo de difusão , $cm^2\ s^{-1}$.

O coeficiente efetivo de difusão depende das propriedades do meio poroso, como a porosidade e a tortuosidade. Nesse caso, o referido coeficiente no meio poroso é dado pela equação 7 (CREMASCO, 2002).

$$D_{ef} = D\frac{\varepsilon}{\tau} \tag{7}$$

em que:

ε = porosidade adimensional; e

τ = tortuosidade adimensional.

O modelo empírico proposto para descrever o mecanismo de sorção foi representado por uma cinética de primeira ordem. O mecanismo de sorção de primeira ordem é aquele em que a constante da taxa da sorção é proporcional à concentração da espécie sorvida (COULSON e RICHARDSON, 2004).

$$\dot{N}_a = -kC \tag{8}$$

em que:

k = constante da taxa de sorção, s^{-1}.

A equação 5 representa diversos fenômenos de transporte de massa em meios porosos, a exemplo do processo de fumigação. Isso se deve ao fato de a equação diferencial possuir uma solução geral. A solução particular que descreve o fenômeno físico em estudo é definida por meio da condição inicial (equação 9) e das condições de contorno (equações 10a e 10b).

$$C(x,0) = 0 \tag{9}$$

$$C(0,t) = C_0 \tag{10a}$$

$$C(h,t) = 0 \tag{10b}$$

em que:

$C(x,0)$ = concentração inicial de um gás no meio poroso, $kg_{gás}\ kg_{ar}^{-1}$;

$C(0,t)$ = concentração de um gás na base da coluna do meio poroso em determinado tempo t, $kg_{gás}\ kg_{ar}^{-1}$;

$C(h,t)$ = concentração de um gás no meio poroso na distância h do *plênum* em determinado tempo t, $kg_{gás}\ kg_{ar}^{-1}$;

C_0 = concentração de um gás no interior da câmara de gás; e

h = comprimento da coluna, cm.

A condição inicial (equação 9) estabelece que o meio poroso se encontra isento do gás a ser estudado, em qualquer posição no tempo zero. A primeira condição de contorno (equação 10a) estabelece que a concentração de um gás na base do meio poroso é constante e igual à concentração no interior da câmara de gás, enquanto a segunda condição de contorno (equação 10b) determina que a concentração do gás na parte superior da coluna seja nula. Tanto a primeira quanto a segunda condição de contorno foram estabelecidas com a finalidade de garantir o gradiente de concentração, que é a força motriz para que ocorra a difusão entre a base e a parte superior da coluna. Para tal, no interior da câmara e, conseqüentemente, na base do meio poroso, sempre deverá haver reposição do gás a ser difundido, de tal forma que a sua concentração se mantenha constante. Já na parte superior da coluna a concentração de gás é nula devido à rápida difusão que ocorre em um meio gasoso, como o ar atmosférico, em relação ao meio poroso.

O modelo de difusão em regime transiente (equações 6, 9, 10a e 10b) foi normalizado para a concentração, sendo definida a concentração adimensional como:

$$C^* = \frac{C}{C_0} \tag{11}$$

Substituindo a equação 11 na equação 6, obtém-se a forma adimensional da equação diferencial que descreve o processo difusivo (equação 12).

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D_{ef}\frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - kC^* \tag{12}$$

Adimensionalizando-se a condição inicial (equação 9) e as condições de contorno (equações 10a e 10b), tem-se:

$$C^*(x,0) = 0 \tag{13}$$

$$C^*(0,t) = 1 \tag{14a}$$

$$C^*(h,t) = 0 \tag{14b}$$

em que:

$C^*(x,0)$ = concentração adimensional inicial;

$C^*(0,t)$ = concentração adimensional do gás na base da coluna do meio poroso em determinado tempo t; e

$C^*(h,t)$ = concentração adimensional do gás no meio poroso na distância h do *plênum* em determinado tempo t.

O coeficiente efetivo de difusão é conhecido como parâmetro de transporte invariante com a concentração, posição e tempo (CUSSLER, 1997). Para determinar a concentração de um gás em qualquer tempo e posição, assume-se a seguinte solução analítica (POLYANIN, 2002):

$$C^*(x,t) = D_{ef}\int_0^t H_1(x,t-\tau)\,d\tau \tag{15}$$

em que:

$$H_1(x,t) = \frac{\partial}{\partial\xi}G(x,\xi,t)\bigg|_{\xi=0} \tag{16}$$

e

$$G(x,\xi,t) = \frac{2}{h}\exp kt\sum_{n=1}^{\infty}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi\xi}{h}\right)\exp\left(-\frac{D_{ef}n^2\pi^2 t}{h^2}\right) \tag{17}$$

Substituindo a equação 17 na equação 16, tem-se:

$$H_1(x,t) = \frac{\partial}{\partial\xi}\frac{2}{h}\exp kt\sum_{n=1}^{\infty}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi\xi}{h}\right)\exp\left(-\frac{D_{ef}n^2\pi^2 t}{h^2}\right)\bigg|_{\xi=0} \tag{18}$$

Derivando a equação 18, obtém-se:

$$H_1(x,t) = \frac{2}{h}\exp kt \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\pi}{h} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \exp\left(-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{h^2}\right) \tag{19}$$

Substituindo a equação 19 na equação 15, tem-se:

$$C^*(x,t) = D_{ef} \int_0^t \frac{2}{h} \exp k(t-\tau) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\pi}{h} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \exp\left[-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 (t-\tau)}{h^2}\right] d\tau \tag{20}$$

Integrando a equação 20, obtém-se:

$$\begin{aligned} C^*(x,t) = & \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2D_{ef} n\pi}{kh^2 - D_{ef} n^2 \pi^2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \exp\left[\left(k - \frac{D_{ef} n^2 \pi^2}{h^2}\right) t\right] + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2D_{ef} n\pi}{D_{ef} n^2 \pi^2 - kh^2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \end{aligned} \tag{21}$$

A equação 21 contém duas séries de Fourier de senos, em que o primeiro termo após a igualdade (equação 22) corresponde à contribuição temporal e o termo seguinte (equação 23), à solução de regime permanente do transporte difusivo.

$$f(x,t) = \sum_{n=1}^{N} \left(\frac{2D_{ef} n\pi}{kh^2 - D_{ef} n^2 \pi^2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \exp\left[\left(k - \frac{D_{ef} n^2 \pi^2}{h^2}\right) t\right] \tag{22}$$

e

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2D_{ef} n\pi}{D_{ef} n^2 \pi^2 - kh^2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right) \tag{23}$$

A expansão em série de Fourier descrita pela equação 23 é conhecida e tem sua origem na seguinte função (BIRD et al., 2004):

$$g(x) = \frac{\cosh\left[\phi\left(1 - \frac{x}{h}\right)\right]}{\cosh(\phi)} \tag{24}$$

em que:

$$\phi = \sqrt{-kh^2/D_{ef}} \tag{25}$$

em que :

$\phi =$ módulo de Thiele.

O módulo de Thiele é um fator adimensional que representa a influência relativa do consumo de uma espécie e da difusão. Para obter uma melhor convergência, transformou-se a equação 23 em termos de cosseno hiperbólico e a dividiu por $\exp(\phi)$.

$$g(x) = \frac{\exp\left(-\phi\frac{x}{h}\right) + \exp\left(-2\phi + \phi\frac{x}{h}\right)}{1 + \exp(-2\phi)} \tag{26}$$

Reescrevendo a equação 21, tem-se:

$$C^*(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{2D_{ef}n\pi}{kh^2 - D_{ef}n^2\pi^2}\right)\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{h}\right)\exp\left[\left(k - \frac{D_{ef}n^2\pi^2}{h^2}\right)t\right] + \\ + \frac{\exp\left(-\phi\frac{x}{h}\right) + \exp\left(-2\phi + \phi\frac{x}{h}\right)}{1 + \exp(-2\phi)} \tag{27}$$

O modelo de difusão em regime transiente proposto (equações 12, 13, 14a e 14b) foi empregado para determinar o valor do coeficiente efetivo de difusão do AITC na massa de grãos de milho. A porosidade, temperatura e teor de água da massa de grãos foram assumidos como constantes ao longo do experimento.

A equação 27 foi usada para determinado coeficiente efetivo de difusão, quando se obteve a concentração teórica de AITC, sendo esta comparada com os valores de concentração medidos experimentalmente. Dessa forma, o coeficiente efetivo de difusão na massa de grãos de milho foi determinado por meio de sua variação, tendo como critério a menor diferença entre as concentrações experimentais e teóricas. Assumiu-se como coeficiente efetivo de difusão na massa de grãos de milho a média dos valores de coeficiente efetivo de difusão das concentrações experimentais obtidas em cada posição e tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3, mostra-se a redução da concentração de AITC durante a fumigação em função do período de exposição, devido ao mecanismo de sorção do gás pelos grãos de milho. A concentração do isotiocianato alilo variou de 130,50 g_{AITC} $kg_{grão}^{-1}$ no tempo zero a 0,88 g_{AITC} $kg_{grão}^{-1}$ decorridos 130 min da exposição dos grãos de milho ao gás. Essa redução correspondeu a 99% em relação à concentração inicial do AITC.

Observa-se ainda, na Figura 3, que 90% da redução da concentração do gás AITC ocorreu nos primeiros 70 min de exposição e apenas 9% nos 60 min restantes da exposição dos grãos de milho ao gás. Resultados obtidos por Isikber et al. (2003), ao estudarem o óxido propileno (PPO) como alternativa ao fumigante brometo de metila, corroboram os deste estudo. Esses autores verificaram rápida redução na concentração de óxido propileno depois de 60 min de exposição a grãos de trigo, milho e cacau, seguida por decréscimo mais lento. Ainda, segundo esses autores, a redução inicial da concentração de óxido propileno foi mais rápida quando foram fumigados grãos de milho, o que pode indicar o efeito das características do produto no fenômeno de sorção. O mecanismo de sorção do óxido propileno durante a fumigação também foi estudado por Zettler et al. (2003), em frutos secos. Segundo esses autores, a sorção do gás ocorreu rapidamente nos primeiros 60 min da fumigação.

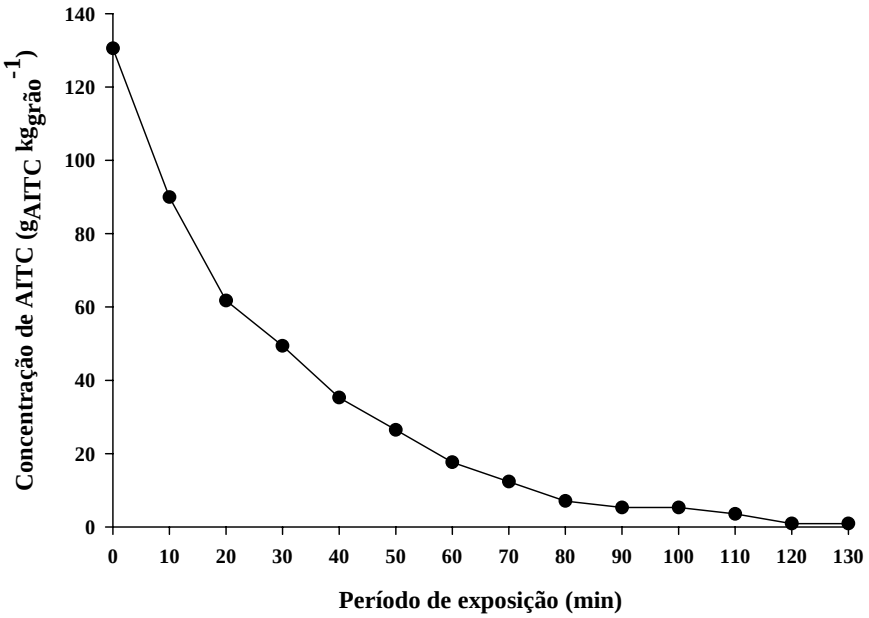

Figura 3 – Redução da concentração do AITC em grãos de milho durante a fumigação em função do período de exposição.

A sorção dos fumigantes varia com o tipo de produto a ser fumigado e outros fatores, como a temperatura durante a fumigação, o teor de água, a concentração do fumigante e o período de fumigação (BANKS, 1985). A sorção do dióxido de carbono pelo trigo foi determinada em diferentes temperaturas e teores de água dos grãos por Cofie-Agblor et al. (1995). Esses autores verificaram que a sorção do dióxido de carbono pelos grãos foi afetada pela interação entre a temperatura (0 a 30 °C) e o teor de água do trigo (12 a 18%). Os referidos autores relataram a redução na quantidade de dióxido de carbono sorvida pelo trigo com o aumento da temperatura de 0 a 30 °C, decorridas 60 h de exposição ao gás dos grãos com teor de água de 14%. Além desse comportamento, a quantidade de dióxido de carbono sorvida pelo trigo aumentou com o incremento do teor de água de 12 a 18%, decorridas 60 h de exposição ao gás dos grãos na temperatura de 20 °C. Resultado semelhante foi obtido por Shunmugam et al. (2005) ao utilizarem grãos de canola e cevada na temperatura de 25 °C. Esses autores reportaram que o aumento na quantidade de dióxido de carbono sorvido com a elevação do teor de água dos grãos foi devido ao incremento da porosidade e à dissolução do dióxido de carbono nas moléculas de água presentes nos espaços porosos dos grãos.

A partir dos dados obtidos de concentração de AITC, ajustaram-se os modelos cinéticos de sorção (Tabela 1) e obtiveram-se os coeficientes de determinação de cada modelo (Tabela 2). Considerando apenas o coeficiente de determinação como parâmetro de comparação entre os modelos, observou-se que o melhor grau de ajuste foi obtido com o modelo cinético de primeira ordem.

Tabela 2 – Modelos cinéticos de sorção em função do tempo e os respectivos coeficientes de determinação

Modelo	Equação integrada	Coeficiente de determinação (r^2)
Ordem zero	$C = 84{,}879 - 0{,}0136t$	0,76
Primeira ordem	$\ln [C] = 5{,}01 - 6{,}26x10^{-4}t$	0,97
Segunda ordem	$\frac{1}{[C]} = -0{,}2153 + 1{,}16x10^{-4}t$	0,56

O modelo cinético de primeira ordem indica que quanto maior a concentração de AITC durante a fumigação, maior o decréscimo dessa concentração em função do período de exposição. Tal comportamento observado condiz com o esperado, tendo em vista que no instante inicial houve maior variação na concentração do AITC. Com o

decorrer do tempo, houve decréscimo mais lento na concentração do componente em estudo, fato que pode ser explicado pelo fenômeno de sorção pelos grãos de milho.

Esse modelo demonstra a redução do logaritmo neperiano da concentração de AITC em função do aumento no período de exposição (Figura 4). Observa-se, nessa mesma figura, relação linear entre o logaritmo neperiano da concentração e o período de exposição, ou seja, o decréscimo na concentração de AITC é inversamente proporcional ao aumento no período de exposição. Considerando que essa redução é atribuída ao mecanismo de sorção, a relação inversa entre o logaritmo neperiano da concentração e o período de exposição indica quanto o gás AITC está sendo sorvido pelos grãos de milho durante a fumigação.

Segundo Wright (2004), uma boa relação linear de dados experimentais traçados com o logaritmo neperiano da concentração em função do período de exposição fornece uma evidência de que o mecanismo é de primeira ordem, em que o módulo da inclinação da reta corresponde à constante da taxa de sorção, e o intercepto corresponde ao logaritmo neperiano da concentração inicial (ln $[C]_0$). Assim, a constante da taxa de sorção do AITC pelos grãos de milho é de $6{,}26 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

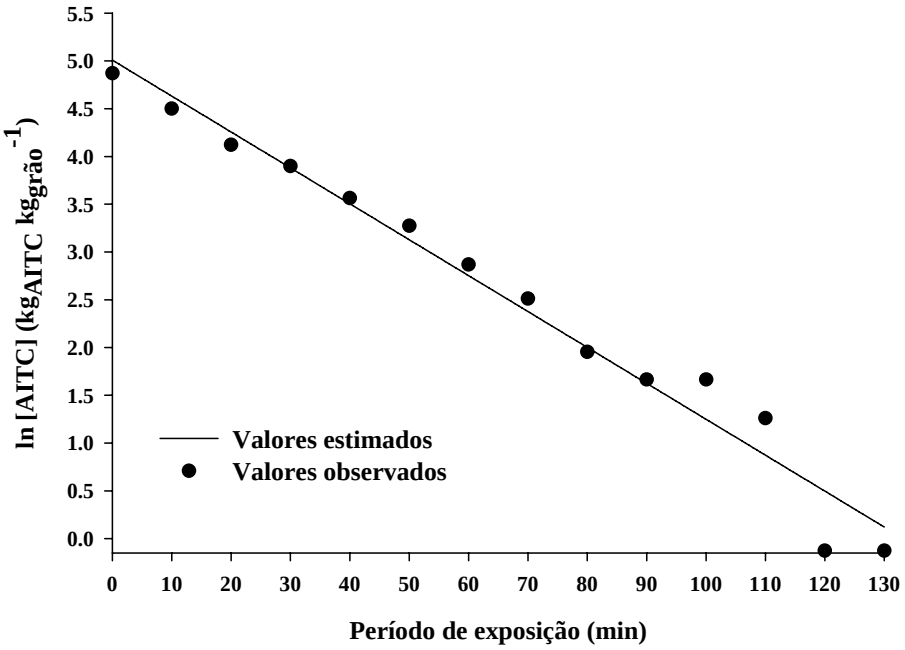

Figura 4 – Curva do modelo cinético de primeira ordem.

O modelo cinético de primeira ordem tem sido utilizado para determinar a constante da taxa de sorção dos gases em diferentes produtos. Hilton e Banks (1997) determinaram a constante da taxa de sorção do brometo de metila para frutas secas, por meio do modelo cinético de primeira ordem, em função de diferentes temperaturas do produto (15, 25 e 35 °C) e umidade relativa do ar ambiente de 50 e 60%. A constante da

taxa de sorção do sulforeto de carbonila para diversos tipos de produtos, como cereais, grãos, sementes oleaginosas e frutas secas, também foi determinada por meio do modelo cinético de primeira ordem (WELLER, 2003). Neste trabalho, além de calcular a constante da taxa de sorção, investigou-se o efeito do tipo de produto, do teor de água, do período de armazenamento e das sucessivas fumigações na constante da taxa de sorção do gás pelos produtos analisados. De modo geral, observou-se que o aumento no teor de água dos produtos aumentou a constante da taxa de sorção, enquanto o incremento no período de armazenamento e de fumigações sucessivas tendeu a reduzir o valor dessa constante.

Observa-se, dessa forma, que é de extrema importância conhecer a influência do mecanismo de sorção no transporte dos fumigantes através da massa de grãos. Assim, o modelo de difusão em regime transiente proposto (equações 12, 13, 14a e 14b) para determinar o valor do coeficiente efetivo de difusão levou em consideração a constante da taxa de sorção do AITC pela massa de grãos de milho ($6{,}26 \times 10^{-4}$ s^{-1}). O valor do D_{ef} do AITC na massa de grãos de milho foi de $7{,}2 \times 10^{-3}$ $cm^2 s^{-1}$.

É importante salientar que nenhuma pesquisa, visando à determinação do coeficiente efetivo de difusão do isotiocianato alilo, foi encontrada na literatura consultada, tanto nacional quanto internacional. Entretanto, é possível utilizar o coeficiente efetivo de difusão de outros gases, para efeito de comparação. Os valores do coeficiente efetivo de difusão do dióxido de carbono foram reportados por Singh et al. (1984) em que o meio poroso utilizado foi massa de grãos de colza, de trigo, de milho e de aveia; por Singh et al. (1985) para massa de grãos de trigo; e por Shunmugam et al. (2005) quando o meio poroso foi o trigo, a cevada e a canola. Esses autores verificaram que os valores do coeficiente efetivo de difusão do dióxido de carbono apresentavam ordem de grandeza de 10^{-2} cm^2 s^{-1}. Comparando esse valor com o obtido neste estudo ($7{,}2 \times 10^{-3}$ cm^2 s^{-1}), verificou-se que a ordem do coeficiente efetivo de difusão do AITC é 10 vezes menor que a do dióxido de carbono.

O transporte por difusão e, conseqüentemente, o coeficiente efetivo de difusão apresenta forte dependência com a temperatura, com a pressão do meio e com as propriedades do gás, como a massa molecular e a densidade em relação ao ar. A dificuldade de movimentação de um gás em um meio, devido à elevada massa molecular, implica aumento no valor do coeficiente efetivo de difusão. Pela lei de difusão de Graham, pode-se observar a relação entre a difusão e densidade do gás, pois descreve que a velocidade de difusão é inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade do gás (WHITE e LEESCH, 1996; CUSSLER, 1997; CREMASCO, 2002).

Assim, o baixo valor do coeficiente efetivo de difusão do isotiocianato alilo, ao ser comparado com o do dióxido de carbono, pode ser explicado pela diferença de massa molecular desses gases. A massa molecular do AITC (99,15 g mol^{-1}) é 1,25 vez maior que a do dióxido de carbono (44,00 g mol^{-1}). Além da massa molecular, observa-se também que a densidade do dióxido de carbono em relação ao ar (1,5) é menor do que a densidade do isotiocianato alilo em relação ao ar (3,4).

Ainda para efeito de comparação, a partir dos valores do coeficiente de difusão no ar de compostos gasosos de massas moleculares semelhantes à do AITC, pode-se calcular o coeficiente efetivo de difusão desses compostos, por meio da equação 5. Os valores do coeficiente de difusão no ar a 25 °C e à pressão atmosférica de compostos de massas moleculares próxima à do AITC, como a anilina e o cloro benzeno utilizado na fabricação do pesticida DDT, foram relatados por Coulson e Richardson (2004). A partir dos dados de coeficiente de difusão fornecidos por esses autores, foi possível calcular, por meio da equação 5, o coeficiente efetivo de difusão da anilina e do cloro benzeno. Ressalta-se que, para o cálculo do coeficiente efetivo de difusão da anilina e do cloro benzeno, foram considerados valores de tortuosidade igual a 4,0 (PERRY e GREEN, 1984) e porosidade da massa de grãos de milho igual a 0,4. Na Tabela 3 são apresentados os valores dos coeficientes efetivos de difusão e das massas moleculares dos gases análogos ao isotiocianato alilo. Verifica-se, nessa tabela, que o valor do coeficiente efetivo de difusão do AITC é coerente com os valores do coeficiente efetivo de difusão da anilina e do cloro benzeno.

Tabela 3 – Valores dos coeficientes efetivos de difusão e massas moleculares de gases análogos ao isotiocianato alilo

Gás	Massa molecular (g mol^{-1})	Coeficiente efetivo de difusão ($x10^{-3}$ cm^2 s^{-1})
Anilina[1]	93,13	7,20
Isotiocianato alilo	99,15	7,20
Cloro benzeno[1]	112,56	7,30

[1] Coulson e Richardson (2004)

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, a taxa de sorção foi adicionada ao modelo de difusão em regime transiente para determinar o coeficiente efetivo de difusão do AITC na massa de grãos de milho. De acordo com os resultados, conclui-se que o transporte do AITC através da massa de grãos é lento, devido ao baixo valor do coeficiente efetivo de difusão e à elevada taxa de sorção desse componente pelos grãos. No entanto, a possibilidade de empregar esse fumigante natural originado do óleo essencial de sementes de mostarda em sistemas de armazenamento não deve ser descartada.

Uma possibilidade para aplicação na massa de grãos é a fabricação de sachês de AITC. Com o conhecimento do coeficiente efetivo de difusão pode-se, por meio de simulações computacionais, estudar a distribuição dos sachês pela massa de grãos.

Outra possibilidade de aplicação do AITC na massa de grãos é introduzir esse gás em associação com o sistema de aeração. Tal procedimento, além de distribuir e recircular o gás fumigante, pode eliminar ou manter dentro dos níveis toleráveis odores na massa de grãos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAGUSUNDARAM, K.; JAYAS, D.S.; MUIR, W.E.; WHITE, N. D. G.; SINHA, R. N. Finite element model of three-dimensional movement of carbon dioxide in grain bins. **Canadian agricultural engineering**, v. 38, n. 2, 1996.

ASAE. Moisture measurement - unground grain and seeds. p. 563 In: **Standards**, 2000. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers.

BANKS, H.J. Sorption and desorption of fumigants on grains: mathematical descriptions. In: Pesticides and humid tropical grain storage systems, 1985. **Proceedings**…, 1985. p. 179-193.

BIRD, R.B.; SYEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**, 2ª. Edição. Editora LTC. 2004. 838 p.

BRASIL. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Ministério da Agricultura, 1992. 365p.

BRASIL. Instrução normativa conjunta nº 01, de 10 de setembro de 2002. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 set. 2002. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 23/01/2008

COFIE-AGBLOR, R., MUIR, W.E., SINICIO, R., CENKOWSKI, S., JAYAS, D.S. Characteristics of carbon dioxide sorption by stored wheat. **Journal of Stored Products Research**, v. 31, p. 317–324, 1995.

COLLINS, P.J. Resistance to chemical treatments in insect pests of stored grain and its management. In: Ninth International Working Conference on Stored Product Protection, 2006, Campinas. **Proceedings**… Campinas, 2006, p. 277-288.

COSTA, R.R.; SOUSA, A.H.; FARONI, L.R.D'A.; DHINGRA, O.D.; PIMENTEL, M.A.G. Toxicity of mustard essential oil to larvae and pupas of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). In: Ninth International Working Conference on Stored Product Protection, 2006, Campinas. **Proceedings**… Campinas, 2006, p. 908-913.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química – fluxo de fluidos, transferência de calor e transferência de massa**. 4ª. Edição. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian. 2004. 896p.

CREMASCO, M.A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2ª. Edição. SP: Editora UNICAMP. 2002. 729p.

CUSSLER, E.L. **Diffusion – Mass transfer in fluid systems**. 1ª. Edição. Cambridge University Press. New York. 1997. 580p.

DHINGRA, O.D.; COSTA, M.L.N.; SILVA, G.J.; MIZUBUTI, E.S.G. Essential oil of mustard to control *Rhizoctona solani* seedling damping off and seedling blight in nursery. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 6, p. 683-686, 2004.

HILTON, S.J.; BANKS, H.J. Methyl Bromide Sorption and Residues on Sultanas and Raisins. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, p. 231–249, 1997.

HUANG, Y; CHEN, S.X.; HO, S.H. Bioactivities of methyl allyl disulfide and diallyl trisulfide from essential oil of garlic to two species of stored-product Pests, *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 2, p. 537-543, 2000.

ISIKBER, A.A.; NAVARRO, S.; FINKELMAN, S; AZRIELI, A.; RINDNER, M; DIAS, R. Propylene oxide as a potencial alternative to methyl bromide. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 823-826.

ISSHIKI, K.; TOKUORA, K.; MORI, R.; CHIBA, S. Preliminary examination of allyl isothiocyanate vapor for food preservation. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 56, p. 1476–1477, 1992.

MARI, M.; BERTOLINI, P.; PRATELLA, G.C. Non-conventional methods for the control of post-harvest pear diseases. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, n. 5, p. 761-766, 2003.

MOREIRA, S.M.; CHAVES, M.A.; OLIVEIRA, L.M. Comparação da eficiência líquida na determinação da massa específica aparente de grãos agrícolas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 9; n. 1 e 2, p. 22-24, 1984/85.

NEGAHBAN, M.; MOHARRAMIPOUR, S.; SEFIDKON, F. Fumigant toxicity of essential oil from *Artemisia sieberi* Besser against three stored-product insects. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 123–128, 2007.

PAPACHRISTOS, D.P.; STAMOPOULOS, D.C. Fumigant toxicity of three essential oils on the eggs of *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 40, p. 517–525, 2004.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 6ª. Edição McGraw-Hill Inc., Nova York, 1984.

PIMENTEL, M.A.G.; FARONI, L.R.A.; TÓTOLA, M.R.; GUEDES, R.N.C. Phosphine resistance, respiration rate and fitness consequences in stored-product insects. **Pest Management Science**, v. 63, n. 9, p. 876-881, 2007.

POLYANIN, A.D. **Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists**. Editora CHAPMAN & HALL/CRC; 2002.

REGNAULT-ROGER, C.; HAMRAOUI, A. Fumigant toxic activity and reproductive inhibition induced by monoterpenes on *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera), a bruchid of kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Stored Products Research**, v. 31, p. 291–299, 1995.

SHAAYA, E.; KOSTJUKOVSKI, M.; EILBERG, J.; SUKPRAKARN, C. Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored-product insects. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, p. 7–15, 1997.

SHAAYA, E.; KOSTJUKOVSKI, M.; DEMCHENKO, N. Alternative fumigants for the control of stored-product insects. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 556-560.

SHERWOOD, T.G., PIGFORD, R.L., WILKE, C.R. **Mass transfer**. McGraw-Hill Inc., Nova York. 1975. 677p.

SHUNMUGAM, G. **Apparent diffusion coefficients of carbon dioxide trough grain bulks**. 1999, 139p. Thesis (D.Sc.of Philosophy) - Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg, 1999.

SHUNMUGAM, G.; JAYAS, D.S.; WHITE N.D.G.; MUIR, W.E. Diffusion of carbon dioxide through grain bulks. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 131-144, 2005.

SINGH, D.; MUIR, W.E.; SINHA, R.N. Apparent coefficient of diffusion of carbon dioxide through cereals and rapeseed. **Journal of Stored Products Research**, v. 20, p. 169-175, 1984.

SINGH, D.; MUIR, W.E.; SINHA, R.N. Transiente method to determine the diffusion coefficient of gases. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 27, n. 2, p. 69-72, 1985.

SPSS. Sigma Plot user's guide version 7.0 (Revised Edition). SPSS Inc., Chicago, USA. 2001.

TRIPATHI, A.K.; PRAJAPATI, V.; AGGARWAL, K.K.; KHANUJA, S.P.S.; SUSHIL, K. Repellency and Toxicity of Oil from *Artemisia annua* to Certain Stored-Product Beetles. **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 1, p. 43-47, 2000.

UNEP. Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. 1994 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee. 1995 Assessment. UNEP, Nairobi, Kenya, 1995. 304 p.

WELLER, G.L. Sorption of carbonyl sulfide by stored products. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 493-497.

WHITE, N.D.G.; LEESCH, J.G. Chemical Control. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. (Eds.). **Integrated Management of Insects in Stored Products**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 287-330.

WRIGHT, M.R. **An introduction to chemical kinects**. 1ª Edição. Editora John Wiley & Sons, Ltd. New York. 2004. 441p.

ZETTLER, J.L.; HARTSELL, P.L.; ALLRED, D.B.; MUHAREB, J.S.; HURLEY, J.M.; GILL, R.F. Sorption and insect toxicity of propylene oxide in dried fruits and nuts. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 921-924.

Segundo capítulo

EFEITO FUMIGANTE DO ISOTIOCIANATO ALILO EM *Sitophilus zeamais* E NA QUALIDADE DO MILHO

JULIANA LOBO PAES[1]

[1]Departamento de Engenharia Agrícola

Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Email: jlp@vicosa.ufv.br

RESUMO

O propósito de realizar este trabalho foi avaliar o efeito fumigante do isotiocianato alilo (AITC) nas fases de desenvolvimento do inseto-praga *Sitophilus zeamais*, por meio de estimativas dos tempos letais (TL_{50} e TL_{95}), e na qualidade dos grãos de milho. Para a avaliação do efeito fumigante, utilizou-se tratamento com AITC nas concentrações de 0; 1,25; e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, durante 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h). Para determinar os TL_{50} e TL_{95}, grãos infestados com as fases imaturas e a adulta de *S. zeamais* foram expostos ao tratamento com AITC. A avaliação da mortalidade dos insetos adultos foi realizada depois de 48 h do final de cada período de exposição. Já a das fases imaturas, depois de completar 42 dias da data em que foi feita a postura, contando-se o número de insetos adultos emergidos. Para avaliar a qualidade dos grãos de milho, foram realizados os testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação. Verificou-se que o aumento no período de exposição resultou em maior eficácia dos tratamentos com AITC em todas as fases de desenvolvimento estudadas do *S. zeamais*. A fase ovo requer maiores tempos letais, ao passo que a larva de terceiro ínstar exige menores tempos letais de 50 e 95%. Os ovos e as pupas foram as fases mais tolerantes, enquanto os adultos e as larvas foram as mais sensíveis ao AITC. Os tratamentos com AITC não afetaram a qualidade dos grãos de milho ao longo de 60 h de exposição. Concluiu-se que a capacidade do isotiocianato alilo, principal componente do óleo essencial de mostarda, em controlar todas as fases de desenvolvimento do inseto-praga *S. zeamais* e o fato de não afetar a qualidade dos grãos indicam a potencialidade como fumigante.

Palavras-chave: Óleo essencial de mostarda, fases de desenvolvimento e tempo letal.

FUMIGANT EFFECT OF ALLYL ISOTHIOCYANTE ON *Sitophilus zeamais* AND MAIZE QUALITY

ABSTRACT

This study was done to evaluate the fumigant effect of allyl isothiocyanate (AITC) on the different developmental phases of the insect-pest *Sitophilus zeamais,* and on maize grain quality. The lethal times for 50 and 95% mortality (LT_{50} and LT_{95}) was determined by exposing the grains infested with the immature phases or adults of *S. zeamais* to AITC vapors for 6 to 60 h at concentration of 0; 1.25 or 1.87 µL L^{-1}, . The mortality of adult insects was determined 48 h after each exposure period. The mortality of immature phases was determined by counting the number of emerged adults 42 days after posture. The moisture content, electrical conductivity and germination potential of grains were also evaluated after each exposure period. On all developmental phases of *S. zeamais,* the efficacy of AITC fumigation increased with increasing exposure period. The egg phase required higher and the third instar larvae the lowest exposure period for 50 and 95% mortality. The eggs and the pupa were most tolerant, while the adults and the larvae were most sensitive to AITC. The 60 h fumigation with AITC did not affect grain quality. It was concluded that AITC, the major component of the essential oil mustard, has the capacity to control all developmental phases of the insect-pest *S. zeamais* without affecting the quality of maize grains, and thus has the potential to be developed as grain fumigant.

Key words: Essential oil mustard, developmental phases and lethal time.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento na produção de grãos, é necessário preocupar-se com suas características qualitativas, uma vez que estas são importantes parâmetros para comercialização e processamento. A busca pela qualidade dos grãos e derivados deve ser prioridade dos produtores, processadores e distribuidores desses produtos.

Um dos principais fatores que afetam a qualidade dos grãos é a presença de insetos, bactérias, fungos e roedores na massa de grãos. Além da redução do valor comercial, a infestação da massa de grãos por insetos-praga resulta em perda de peso, perda do valor nutritivo, perda da viabilidade da semente, elevação do teor de água, aquecimento, deterioração e poluição da massa de grãos (ATHIÉ et al., 1998). Dentre os insetos-praga que afetam as características dos grãos armazenados e seus derivados, o *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) é um dos que causam maiores problemas. Isso ocorre devido ao elevado potencial de reprodução e à capacidade de sobreviver em qualquer profundidade da massa de grãos e de se desenvolver em produtos processados, acarretando danos quantitativos e qualitativos aos grãos (REES, 1996; FARONI e SOUSA, 2006).

O controle dos insetos-praga de grãos armazenados por fumigação pode ser realizado com o uso da fosfina (PH_3) ou do brometo de metila (CH_3Br) (WHITE e LEESCH, 1996). Entretanto, a utilização da fosfina tem sido limitada devido à possibilidade de desenvolvimento de populações de insetos-praga resistentes (COLLINS, 2006; PIMENTEL et al., 2007) e a do brometo de metila, por ter sido considerado um depletor da camada de ozônio (UNEP, 1995). No Brasil, até 2015 o uso do brometo de metila está autorizado em tratamentos quarentenários e fitossanitários para fins de importação e exportação (BRASIL, 2002).

Esses fatos conduzem à necessidade de se estabelecerem opções ao uso desses fumigantes. Uma das opções consiste no emprego de óleos essenciais de origem vegetal. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de investigar a eficácia dos óleos essenciais no controle de insetos-praga e a sua interferência na qualidade do produto (DON-PEDRO, 1996abc; SHAAYA et al., 1997; PAPACHRISTOS e STAMOPOULOS, 2004; NEGAHBAN et al., 2007).

Os óleos essenciais de origem vegetal são metabólicos secundários sintetizados pelas plantas e armazenados em células de secreção, cavidades, canais, células epidérmicas ou em glândulas. Podem ser isolados por meio da hidrodestilação de partes de plantas contendo esses óleos. Os óleos essenciais são líquidos, voláteis, límpidos e

raramente coloridos, solúveis em solventes orgânicos; e geralmente a sua densidade é mais baixa que a da água (WEAVER e SUBRAMANYAM, 2000; BAKKALI et al., 2007). A composição química depende da espécie e da parte da planta, de fatores ambientais, do método de colheita, da área geográfica, das condições pedológicas e do método usado para isolar os produtos (ANDRONIKASHVILI e REICHMUTH, 2003).

A utilização dos óleos essenciais tem-se expandido de forma considerável em diferentes áreas de aplicação. Podem ser empregados na odontologia, na medicina, na agricultura e nos setores: de cosméticos, em perfumes e produtos de maquiagem; farmacêuticos, como remédios naturais; e alimentícios, como conservantes e aditivos alimentares (HAJHASHEMI et al., 2003; PERRY et al., 2003; SILVA et al., 2003; BAKKALI et al., 2007).

No âmbito agrícola, além da propriedade inseticida, os óleos essenciais possuem propriedades fungicida (MERCIER e JIMÉNEZ, 2004) e acaricida (CHAGAS et al., 2002). Ao serem usados como inseticida, podem causar mortalidade em todas as fases de desenvolvimento do inseto, inibição da oviposição e da alimentação e redução na fecundidade e fertilidade dos adultos, podendo ser usados como inseticidas fumigantes, de contato ou repelentes (STAMOPOULOS, 1991; SHAAYA et al., 1997; LIU e HO, 1999; TAPONDJOU et al., 2002; PASCUAL-VILLALOBOS et al., 2003; TRIPATHI et al., 2002).

Muitos estudos científicos têm demonstrado a eficácia dos componentes dos óleos essenciais de origem vegetal no controle de insetos-praga de grãos armazenados (REGNAULT-ROGER e HAMRAOUI, 1995; KÉITA et al., 2000; HUANG et al., 2000; TRIPATHI et al., 2000; PASCUAL-VILLALOBOS, 2003; TAPONDJOU et al., 2005). Estudo realizado com o óleo essencial de *Artemisia annua*, constituído principalmente pelos componentes artemisia ketone (48%) e 1,8-cineole (50%), revelou ser promissor como fumigante e eficaz em todas as fases de desenvolvimento do inseto-praga *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae) (TRIPATHI et al., 2000). O alilo metil sulforeto e o dialilo trisulfato, principais componentes do óleo essencial de *Allium sativum* L., foram eficientes no controle de adultos de *S. zeamais*, e adulto e larva de *T. castaneum* quando usados como fumigantes. Entretanto, o dialilo trisulfato foi mais tóxico do que o alilo metil sulforeto (HUANG et al., 2000). Pascual-Villalobos (2003) investigou o efeito do óleo essencial de *Carum carvii*, constituído, sobretudo, por carvone e limoneno, no controle dos insetos-praga *Callosobruchus maculatus* Fabr. (Coleoptera: Bruchidae) e *S. granarius* L. (Coleoptera: Curculionidae).

Esse autor relatou que os vapores desse óleo essencial foram mais tóxicos ao *C. maculatus* do que ao *S. granarius*.

O óleo essencial de mostarda, rico em isotiocianato alilo (AITC), pode ser extraído a partir de sementes ou de outros tecidos de plantas da família Brassicaceae. As plantas dessa família estão dispersas amplamente pelo mundo, principalmente em regiões de climas temperado e subtropical (KISSMANN e GROTH, 1997).

Na medicina, os isotiocianatos têm sido utilizados no tratamento de tumor e de câncer em animais e humanos, sendo considerados como agentes quimiopreventivos (CONAWAY et al., 2002). Dentre os isotiocianatos, pesquisas revelaram que o isotiocianato alilo pode ser utilizado no tratamento de câncer de próstata em humanos (SRIVASTAVA et al., 2003; XIAO et al., 2003).

Além de ser eficaz no tratamento de câncer, o AITC é muito utilizado como condimento pela indústria alimentícia e classificado como "Geralmente Considerado como Seguro" (GRAS) pelo órgão de Administração de Drogas e Alimentos (Food and Drug Administration - FDA) dos Estados Unidos (DHINGRA et al., 2004). No Japão, o AITC sintético é registrado como um aditivo alimentar (ISSHIKI et al., 1992). Trabalhos têm demonstrado a importância do AITC na conservação de alimentos. Mari et al. (2003) demonstraram o sucesso da utilização desse componente como tratamento gasoso antes do armazenamento de peras. Pesquisas realizadas por Isshiki et al. (1992) também comprovaram que produtos alimentícios mantiveram-se preservados ao serem tratados com AITC.

Alguns trabalhos evidenciaram que o AITC apresentou atividades inseticida (SHAAYA et al., 2003), bactericida (PARK et al., 2000; OGAWA et al., 2001), fungicida (FREIRE et al., 2003; SUHR e NIELSEN, 2003) e microbicida (TSUNODA, 2000). A toxicidade do AITC sobre as fases larvais de primeiro e terceiro ínstares e a fase pupa de *S. zeamais* foi relatada no trabalho realizado por Costa et al. (2006). Esses autores concluíram que larvas de primeiro ínstar foram mais suspcetíveis, pois apresentaram menores concentrações letais (CL) de 50 e 95% (CL_{50}=0,46 e CL_{95}=1,03 $\mu L\ L^{-1}$), e as pupas foram mais tolerantes (CL_{50}=0,61 e CL_{95}=1,57 $\mu L\ L^{-1}$) devido a maiores concentrações letais em relação às fases larvas de primeiro e terceiro ínstares.

Em face dos danos causados por *S. zeamais* em grãos de milho armazenados, além da necessidade do desenvolvimento de métodos alternativos aos inseticidas fumigantes convencionais, os objetivos neste trabalho foram avaliar o efeito fumigante do AITC, nas fases imaturas e adulta de *S. zeamais*, e na qualidade dos grãos de milho (*Zea mays*) imediatamente depois do tratamento com o AITC.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG.

O óleo essencial de mostarda, com 90% de isotiocianato alilo, foi fornecido pelo Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV. Antes da sua utilização, o óleo essencial foi diluído em óleo de soja, na proporção de 1:9 v/v, para obter solução oleosa de 9% de AITC.

Para avaliar o efeito fumigante do AITC sobre a qualidade dos grãos, utilizaram-se grãos de milho Tipo 1, classificado segundo as Normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) com teor de água em torno de 13% base úmida (b.u.), na temperatura de 25 °C.

2.1. Criação do *Sitophilus zeamais*

Para a obtenção de *S. zeamais* em todas as fases de desenvolvimento, realizou-se uma criação contínua em câmaras climáticas, na temperatura de 28±1 °C e umidade relativa de 65±5%, em grãos de milho, desinfestados na temperatura de -10 °C, com teor de água em torno de 13% b.u.

A criação de *S. zeamais* foi iniciada a partir de insetos adultos emergidos de amostras de milho, coletadas em propriedades de agricultores de Tunápolis, SC. Os insetos, juntamente com os grãos de milho, foram acondicionados em recipientes de vidro fechados com tampa de plástico perfurada e revestida internamente com tecido tipo organza, para permitir as trocas gasosas com o exterior. Os insetos foram confinados nos recipientes durante 10 dias, para efetuarem a postura, e em seguida retirados. Os recipientes foram armazenados até a emergência de novos adultos. Os adultos retirados do confinamento e os emergidos foram utilizados para iniciar a infestação de novos frascos.

2.2. Obtenção das fases imaturas do *Sitophilus zeamais*

Para a postura dos ovos, 50 insetos adultos de *S. zeamais* foram distribuídos em placas de Petri contendo 30 g de grãos de milho não-tratados, com teor de água em torno de 13% b.u.

A coleta dos grãos contendo ovos foi realizada com o auxílio de uma lupa, depois de seis dias da infestação com os adultos. Como as fases ovo, larva e pupa ocorrem no interior dos grãos, foram considerados grãos infestados com ovos, larvas de terceiro ínstar e pupas depois de 0, 18 e 30 dias, respectivamente, da coleta dos grãos com ovos.

2.3. Susceptibilidade das fases imaturas e dos insetos adultos de *Sitophilus zeamais* ao isotiocianato alilo

Os grãos de milho contendo ovos, larvas de terceiro ínstar e pupas, além dos insetos adultos de *S. zeamais*, 20 indivíduos de cada fase, foram submetidos ao tratamento com AITC, nas concentrações de 1,25 e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, em 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h), em quatro repetições. Essas concentrações foram estabelecidas a partir de estudos prévios realizados por Costa et al. (2006) e de testes preliminares. Os tratamentos controle foram realizados nas mesmas condições descritas anteriormente, com grãos contendo insetos nas fases imaturas e adulta, submetidos apenas ao ar atmosférico na ausência do AITC.

Os tratamentos foram realizados em frasco de vidro com capacidade para 800 mL, fechado por uma tampa metálica rosqueável. Para o acondicionamento dos grãos de milho contendo os insetos nas fases imaturas e adulta foram confeccionados pequenos sacos em tecido do tipo organza, de forma a evitar a saída dos insetos adultos. Os sacos contendo os grãos infestados foram fixados nas tampas de cada frasco, evitando-se, assim, o contato direto com o óleo (Figura 1).

O óleo essencial de mostarda foi aplicado, com o auxílio de micropipeta, em papel-filtro de 2,25 cm² fixado em placas de Petri de 5,0 cm de diâmetro, localizado no interior dos frascos. Posteriormente, os frascos foram fechados com as tampas, em que estavam fixados os sacos com milho infestado, e vedados com borracha de silicone durante os períodos de exposição.

Ao final de cada período de exposição, os sacos foram retirados e colocados em câmara climática sob condições ótimas de desenvolvimento da espécie em estudo (28±1 ºC e 60±5% de umidade relativa). A avaliação da mortalidade dos insetos adultos foi realizada depois de 48 h do término dos períodos de exposição e a das fases imaturas, depois de completar 42 dias da data em que foi feita a postura, contando-se o número de insetos adultos emergidos.

Figura 1 – Frasco de vidro contendo grãos infestados com *Sitophilus zeamais* e papel-filtro com óleo essencial de mostarda.

2.4. Avaliação qualitativa dos grãos de milho submetidos ao tratamento com isotiocianato alilo

Grãos de milho, distribuídos em frascos de vidro com capacidade para 800 mL, foram submetidos ao tratamento com AITC, nas concentrações de 1,25 e 1,87 µL L^{-1}, em 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h) e em três repetições. No tratamento controle, os grãos foram submetidos ao ar atmosférico na ausência de AITC. O AITC, aplicado em papel-filtro de 2,25 cm², foi colocado em placas de Petri de 5,0 cm de diâmetro sendo cada placa colocada no interior dos frascos de vidro contendo os grãos de milho. Para evitar o contato direto dos grãos com o AITC, as placas de Petri foram recobertas com tecido tipo organza. Os frascos de vidro contendo grãos com ou sem AITC foram fechados e vedados com borracha de silicone. Esses frascos foram armazenados em câmaras climáticas a 25 °C, durante cada período de exposição preestabelecido. Imediatamente depois dos tratamentos foram realizados os testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação. Dessa forma, por

meio da comparação entre os tratamentos, avaliou-se o efeito da fumigação com AITC sobre a qualidade dos grãos de milho.

2.4.1. Teor de água

O teor de água dos grãos foi determinado utilizando-se o método de estufa, segundo as normas da ASAE (2000).

2.4.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) da solução contendo grãos de milho foi medida utilizando-se o "Sistema de Copo" ou "Condutividade de Massa" (VIEIRA, 1994). Os testes foram realizados em quatro repetições de 50 grãos em cada tratamento.

2.4.3. Determinação do potencial de germinação

O potencial de germinação dos grãos de milho foi determinado pelo teste-padrão de germinação, em quatro repetições de 50 grãos por tratamento (BRASIL, 1992).

2.5. Análise dos dados

Os dados de mortalidade foram submetidos à análise de regressão de PROBIT, de acordo com Finney (1971), utilizando-se o procedimento PROC PROBIT do programa SAS® for Windows™, versão 6.12 (SAS INSTITUTE, 1989), e determinou-se os tempos letais (TL_{50} e TL_{95}) de todas as fases de desenvolvimento nas diferentes concentrações e períodos de exposição.

O experimento para avaliação qualitativa dos grãos de milho submetidos ao isotiocianato alilo foi montado no esquema fatorial 3x10, sendo um tratamento com ar atmosférico e dois com AITC (1,25 e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$) e 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h) em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com três repetições. A partir dos valores médios obtidos, realizou-se a análise de variância, comparando-os pelo teste de F a 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o SAEG versão 9.1 (SAEG, 2007).

3. RESULTADOS

3.1. Eficácia do AITC na mortalidade das fases imaturas e dos insetos adultos de *Sitophilus zeamais*

Os tempos letais estimados (TL_{50} e TL_{95}) das fases imaturas (ovo, larva de terceiro ínstar e pupa) e adulta de *S. zeamais*, nas concentrações de AITC de 1,25 e 1,87 μL L^{-1}, estão apresentados na Tabela 1. Verificou-se que na concentração de 1,87 μL L^{-1} a exposição de 56 h foi suficiente para causar a mortalidade de 95% de todas as fases estudadas do inseto-praga *S. zeamais* (Tabela 1). Entretanto, na concentração de 1,25 μL L^{-1} o período de exposição não foi superior a 78 h (Tabela 1). Verificou-se, ainda, que a susceptibilidade ao AITC variou entre as fases de desenvolvimento de *S. zeamais* (Tabela 1). A fase ovo, por requerer maiores períodos de exposição e, conseqüentemente, maiores TL_{50} e TL_{95} em relação às demais fases de desenvolvimento, foi mais tolerante ao AITC. No entanto, a fase larval por requer menor período de exposição, ou seja, apresentar menores valores de TL_{50} e TL_{95} em relação às demais fases foi a mais susceptível, seguida, em ordem decrescente de susceptibilidade, pelas fases adulta, de pupa e de ovo (Tabela 1).

Verificou-se, em ambas as concentrações testadas, que na fase pupal as curvas no período de exposição-mortalidade apresentaram as maiores inclinações (Tabela 1). Fato esse que, em pequenas variações no período de exposição de AITC, causou grande variação na mortalidade das pupas de *S. zeamais*. Portanto, deve-se ter muito cuidado no período de exposição do produto ao inseto nessa fase, uma vez que se essa fase for exposta a um tempo ligeiramente inferior àquele considerado adequado, o controle a ser obtido será inadequado (BACCI et al., 2001; BACCI et al., 2002).

Tabela 1 – Tempos letais estimados das fases imaturas (ovo, larva de terceiro ínstar e pupa) e adulta de *Sitophilus zeamais*, nas concentrações de AITC de 1,25 e 1,87 μL L^{-1}

Concentração μL L^{-1}	Fases do inseto	Inclinação ± erro padrão	TL_{50} (IC) h	TL_{95} (IC) h	χ^2	Prob.
1,25	Adulta	2,77±0,43	7,47 (4,91–9,70)	29,22 (23,11–41,63)	9,29	0,31
	Pupa	4,68±0,36	16,23 (14,47-17,94)	36,42 (32,47-41,90)	9,06	0,33
	Larva	2,77±0,49	6,72 (3,77–9,15)	26,30 (20,99–37,17)	4,55	0,80
	Ovo	2,46±0,38	16,71 (11,91–20,92)	77,77 (57,71–129,68)	11,36	0,18
1,87	Adulta	2,69±0,41	7,10 (4,52–9,32)	28,88 (23,12–40,12)	8,21	0,41
	Pupa	5,19±0,43	15,57 (14,08-16,97)	32,26 (29,14-36,66)	3,51	0,89
	Larva	1,87±0,50	3,28 (0,45–6,31)	24,78 (17,74–43,52)	9,80	0,27
	Ovo	3,11±0,39	16,50 (13,18–19,51)	55,63 (45,11–76,08)	9,09	0,33

TL = tempo letal; IC = intervalo de confiança a 95% de probabilidade; χ^2 = qui-quadrado e Prob. = probabilidade

A partir dos valores estimados de mortalidade pela análise de regressão de PROBIT e dos valores observados, para as concentrações de 1,25 e 1,87 μL L^{-1} traçou-se a curva de mortalidade em função do período de exposição das fases imaturas e adulta de *S. zeamais* (Figura 2). Observou-se que a eficácia do AITC no controle das fases imaturas e adulta de *S. zeamais* foi influenciada pelo incremento do período de exposição, em ambas as concentrações de AITC. À medida que aumentou o período de exposição, obteve-se aumento da mortalidade, como seria esperado para um fumigante (Figura 2).

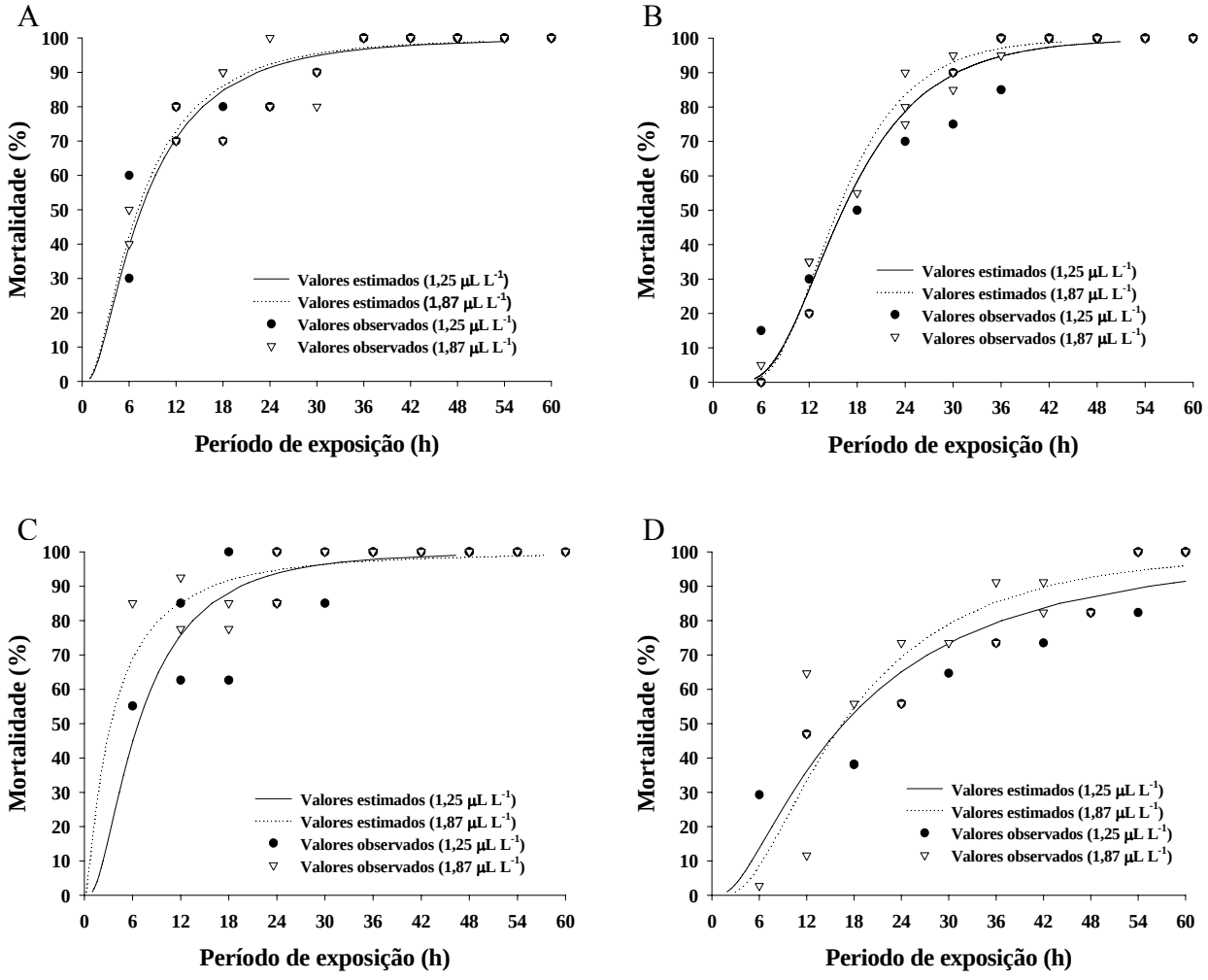

Figura 2 – Valores estimados e observados de mortalidade nas fases adulta (A), pupa (B), larva de terceiro ínstar (C) e ovo (D) do *Sitophilus zeamais* submetido ao isotiocianato alilo em diferentes concentrações e períodos de exposição.

3.2. Avaliação da qualidade dos grãos de milho submetidos ao tratamento com isotiocianato alilo

A cada 6 h, totalizando 60 h de exposição, a qualidade fisiológica dos grãos foi avaliada pelos testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação.

O resumo da análise de variância dos testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação dos tratamentos com ar atmosférico e isotiocianato alilo nas concentrações de 1,25 e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, em diferentes períodos de exposição, está apresentado na Tabela 2. Os resultados indicam, pelo teste F a 5% de probabilidade, que não houve efeito significativo dos tratamentos, do período de exposição e da interação entre o período de exposição e os tratamentos, em todos os testes realizados para avaliação da qualidade. Assim, os valores médios gerais e os desvios-padrão dos testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação foram iguais a 13,2±0,1%; 13,9±1,3 $\mu S\ cm^{-1}g^{-1}$; e 73,8±2,2%, respectivamente.

Tabela 2 – Resumo da análise de variância dos testes de teor de água (%), de condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}g^{-1}$) e de germinação (%) dos tratamentos com ar atmosférico e isotiocianato alilo, nas concentrações de 1,25 e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, em diferentes períodos de exposição

Fonte de variação	Grau de liberdade	Quadrados médios		
		Teor de água	Condutividade elétrica	Germinação
Tratamento (t)	2	0,020691$^{n.s.}$	1,648674$^{n.s.}$	10,66$^{n.s.}$
Período de exposição (h)	9	0,028428$^{n.s.}$	2,315865$^{n.s.}$	4,87$^{n.s.}$
txh	18	0,036073$^{n.s.}$	1,270515$^{n.s.}$	6,63$^{n.s.}$
Resíduo	60	0,042605	1,757045	4,70
C V (%)		1,55	9,49	2,39

$^{n.s.}$ = F não significativo a 5% de probabilidade e C V = coeficiente de variação

4. DISCUSSÃO

Neste estudo, o isotiocianato alilo (AITC), principal componente do óleo essencial de mostarda, demonstrou ser eficaz como fumigante, por controlar as fases imaturas (ovo, larva de terceiro ínstar e pupa) e adulta de *S. zeamais* e, adicionalmente, não afetar a qualidade dos grãos.

Na determinação do tempo letal para todas as fases de desenvolvimento de *S. zeamais*, foi observado que, à medida que se incrementou o período de exposição, a mortalidade dos insetos aumentou. Os resultados indicaram que o período de exposição foi o fator mais crítico na mortalidade das fases imaturas e adulta que o aumento da concentração de AITC. Proposições similares foram reportadas por Rahman e Schmidt (1999). Estes autores constataram que a mortalidade dos adultos *C. phaseoli* sofreu maior influência, devido ao período de exposição do que a concentração dos vapores do óleo essencial de *Acorus calamus*. O tempo necessário para controlar insetos de grãos armazenados depende de fatores biológicos como a espécie e a fase de desenvolvimento dos insetos (AGUIAR et al., 2004). Ao considerar as fases de desenvolvimento como parâmetro para determinar o período de exposição do AITC com a finalidade de obter o controle efetivo de todas as fases, constatou-se que a fumigação deve ser realizada com os valores de tempo letal referentes à fase ovo.

Os resultados demonstraram que, embora as fases ovo, larva e pupa de *S. zeamais* se desenvolvam no interior dos grãos de milho, o AITC foi eficaz no controle dessas fases imaturas. Esse fato pode ser atribuído à sorção do AITC pelos grãos em quantidades suficientes capazes de matar as fases imaturas. Comportamento semelhante foi observado por Don-Pedro (1996c). Esse autor relatou que os vapores dos óleos cítricos extraídos da casca de limão, de limão-galego, de laranja, de tangerina, de toranja e de mandarim sorvidos pelos grãos de feijão-caupi foram capazes de causar a mortalidade das larvas do inseto-praga *C. maculatus*, as quais também se desenvolvem no interior do grão. Pelo fato de esses vapores sorvidos pelos grãos causarem a mortalidade das fases imaturas no interior dos grãos e pela tendência no aumento da mortalidade dos insetos adultos de *C. maculatus* com o aumento do período de exposição, o citado autor sugeriu que os vapores dos óleos cítricos não entram em reação química com as estruturas internas ou externas do grão.

O efeito fumigante dos óleos essenciais vegetais tem sido relatado como uma opção promissora no controle de adultos de *S. zeamais* (DON-PEDRO, 1996 abc; HUANG et al., 1999; HUANG et al., 2000; TAPONDJOU et al., 2005; ESTRELA et al., 2006; COITINHO et al., 2006). Entretanto, nenhuma pesquisa sobre a eficácia da

fumigação com AITC, visando à determinação do tempo letal para causar a mortalidade de 50 e 95% de *S. zeamais* nas fases imaturas e adulta, foi encontrada na vasta literatura internacional e nacional consultada. Além disso, a maioria dos trabalhos investiga o efeito fumigante dos óleos essenciais na fase adulta dos insetos-praga de grãos armazenados, sendo poucos os que estudaram as fases imaturas (RAJENDRAN, 2001; RAJENDRAN e SRIRANJINI, 2007).

O efeito fumigante de diferentes isotiocianatos, constituintes de óleos essenciais extraídos de sementes da família Brassicaceae, foi avaliado no controle dos adultos de *S. oryzae*, *Ryzopertha dominica* Fabr. (Coleoptera: Bostrichidae), *Oryzaephilus surinamesis* L. (Coleoptera: Silvanidae) e *T. castaneum*. Dentre os isotiocianatos alilo, metila, butila e etila utilizados, os dois primeiros foram os mais eficientes como fumigantes. No caso do AITC, a concentração de 1,00 $\mu L\ L^{-1}$ e o período de exposição de 3 h foram suficientes para causar mortalidade em 100% dos insetos adultos estudados (SHAAYA et al., 2003). A concentração letal de 50 e 95% das fases larvais de primeiro e terceiro ínstares e da fase pupa de *S. zeamais* submetido ao tratamento com AITC foi estimada no trabalho realizado de Costa et al. (2006). Baseando-se nas concentrações letais, esses autores concluíram que a fase larva de primeiro ínstar foi mais susceptível que a fase larva de terceiro ínstar, e a fase pupa foi a mais tolerante. Resultados semelhantes foram encontrados neste trabalho, no entanto, a ordem de susceptibilidade foi baseada no tempo letal de 50 e 95%.

A toxicidade dos fumigantes varia com a taxa respiratória dos insetos (COTTON, 1932), o que pode ser refletida nas diferentes respostas de sensibilidade apresentadas pelas fases de desenvolvimento de determinada espécie (EMEKCI et al., 2000). Nas fases ativas (adulta e larva), a taxa respiratória é maior em relação às demais e, conseqüentemente, há maior absorção do gás, tornando as fases mais susceptíveis. O inverso acontece com as fases sedentárias (pupa e ovo), em que a taxa respiratória é menor e, conseqüentemente, há menor absorção do gás, tornando-as mais tolerantes (COTTON, 1932; RAJENDRAN e SRIRANJINI, 2007). Como era esperado, as diferentes fases de desenvolvimento do inseto-praga *S. zeamais* apresentaram respostas diferentes em relação à fumigação com o AITC. As fases larva de terceiro ínstar e adulta foram mais sensíveis, enquanto as de ovo e pupa foram mais tolerantes ao AITC.

Além do controle efetivo de insetos-praga de grãos armazenados, um fumigante ideal não deve afetar as características físicas e fisiológicas que expressam a qualidade dos grãos armazenados. São vários os testes que podem ser empregados para avaliar a qualidade dos grãos, como teor de água, grau de infestação, massa específica aparente,

condutividade elétrica, suscetibilidade à quebra e potencial de germinação (BRASIL, 1992; BROOKER et al., 1992; VIEIRA, 1994).

Neste estudo, a avaliação da qualidade dos grãos por meio dos testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação visou identificar a influência do AITC como fumigante sobre as características físicas e fisiológicas dos grãos. Em virtude de não haver diferença significativa entre os valores médios de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação dos grãos submetidos ao tratamento com o AITC e com o ar atmosférico, infere-se que as características físicas e fisiológicas dos grãos de milho não foram afetadas pelo AITC.

Os óleos essenciais podem interferir no potencial de germinação dos grãos. A fumigação em sementes de milho com monoterpenos (citronelal, eugenol e timol), componentes de óleos essenciais de muitas plantas superiores, inibiu a germinação com o aumento na concentração desses componentes. No entanto, a fumigação, sob as mesmas condições, com óleo essencial de alecrim não apresentou efeitos fitotóxicos nas sementes de milho (WALIWITIYA et al., 2005). A influência de 47 monoterpenos, de diferentes grupos químicos, na germinação de *Lactuca sativa* foi estudada por Vokou et al. (2003). Esses autores observaram que somente 5% dos monoterpenoides afetaram a germinação das sementes. As análises qualitativas de sementes de trigo indicaram que não houve efeito na germinação, evidenciando-se que tanto o pó quanto o óleo essencial de *Lavandula officinalis* Ch. (lavanda), *Laurus nobilis* L. (louro), *Rosmarinus officinalis* L. (alecrim) e *Thymus vulgaris* L. (tomilho) podem ser aplicados, em nível comercial, em sementes de trigo armazenadas (KALINOVÍC et al., 2003).

5. CONCLUSÃO

As análises dos dados e a interpretação dos resultados permitiram a conclusão de que a capacidade do isotiocianato alilo em controlar todas as fases de desenvolvimento de *S. zeamais* e pelo fato de não afetar a qualidade dos grãos indicam a sua potencialidade como fumigante de grãos. Por conseguinte, a possibilidade do emprego desse fumigante natural é merecedora de investigações mais detalhadas, como a eficácia do gás em outros principais insetos-praga de grãos armazenados, o seu efeito na qualidade de outros grãos e a viabilidade de sua aplicação na agricultura orgânica e nas estruturas tradicionais de armazenamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, R. W. S.; SARMENTO, R. A.; VIEIRA, S. M.; DIDONET, J. Controle de pragas de grãos armazenados utilizando atmosfera modificada. **Bioscience Journal**, v. 20, n. 1, p. 21-27, 2004.

ANDRONIKASHVILI, M., REICHMUTH, C. Repellency and toxicity of essential oils from *Ocimum gratissimum* (Lamiaceae) and *Laurus nobilis* (Lauraceae) from Georgia against the rust-red flour beetle (*Tribolium castaneum* Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 749–762.

ASAE. Moisture measurement -- unground grain and seeds. p. 563 In: **Standards**, 2000. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers.

ATHIÉ, I., CASTRO, M.F.P.M., GOMES, R.A.R., VALENTINI, S.R.T. **Conservação de Grãos**. Campinas: Fundação Cargil. 1998. 236p.

BACCI, L.; PICANÇO, M.C.; GUSMÃO, M.R.; CRESPO, A.L.B.; PEREIRA, E.J.G. Seletividade de inseticidas a Brevicoryne brassicae (Hemiptera: Aphididae) e ao predador *Doru luteipes* (Scudder) (Dermaptera: Forficulidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, n. 4, p. 707-713, 2001.

BACCI, L.; PICANÇO, M.C.; GUSMÃO, M.R.; BARRETO, R.W.; GALVAN, T.L. Inseticidas seletivos à tesourinha *Doru luteipes* (Scudder) utilizados no controle do pulgão verde em brássicas. **Horticultura Brasileira** v. 20, n. 2, p. 174-179, 2002.

BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D., IDAOMAR, M., Biological Effects of Essential Oils– A Review, Food and Chemical Toxicology. **Journal of Stored Products Research**, doi: 10.1016/j.fct.2007.09.106, 2007.

BRASIL. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Ministério da Agricultura, 1992. 365p.

BRASIL. Instrução normativa conjunta nº 01, de 10 de setembro de 2002. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 set. 2002. Disponível em: <http://www.in.gov.br>. Acesso em: 23/01/2008

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL. C. W. **Drying and stored of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 450p.

CHAGAS, A.C.S.; PASSOS, W. M.; PRATES, H.T.; LEITE, R.C.; FURLONG, J; FORTES, I.C.P. Efeito acaricida de óleos essenciais e concentrados emulsionáveis de *Eucalyptus* spp em *Boophilus microplus* **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 39, n. 5, p. 247-253, 2002.

COITINHO, R.L.B.C.; OLIVEIRA, J.V.; JUNIOR, M.G.C.G.; CÂMARA, C.A.G. Toxicidade de óleos vegetais para adultos de *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae) em grãos de milho armazenados. **Revista Brasileira de Armazenagem**, v. 31, n. 1, p. 29-34, 2006.

COLLINS, P.J. Resistance to chemical treatments in insect pests of stored grain and its management. In: Ninth International Working Conference on Stored Product Protection, 2006, Campinas. **Proceedings**… Campinas, 2006, p. 277-288.

CONAWAY, C.C.; YANG, Y-M.; CHUNG, F. Isothiocyanates as cancer chemopreventive agents: their biological activities and metabolism in rodents and humans. **Current Drug Metabolism**, v. 3,n. 3, p. 233-255, 2002.

COSTA, R.R.; SOUSA, A.H.; FARONI, L.R.D'A.; DHINGRA, O.D.; PIMENTEL, M.A.G. Toxicity of mustard essential oil to larvae and pupas of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). In: Ninth International Working Conference on Stored Product Protection, 2006, Campinas. **Proceedings**… Campinas, 2006, p. 908-913.

COTTON, R. T. The relation of respiratory metabolism of insects to their susceptibility to fumigants. **Journal of Economic Entomology**, v. 25, p. 1088-1103, 1932.

DHINGRA, O.D.; COSTA, M.L.N.; SILVA, G.J.; MIZUBUTI, E.S.G. Essential oil of mustard to control *Rhizoctona solani* seedling damping off and seedling blight in nursery. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 6, p. 683-686, 2004.

DON-PEDRO, K.N. Fumigant toxicity is the major route of insecticidal activity of citruspeel essential. **Pesticide Science**, v. 46, p. 71–78, 1996a.

DON-PEDRO, K.N. Investigation of single and joint fumigant insecticidal action of citruspeel oil components. **Pesticide Science**, v. 46, p. 79–84, 1996b.

DON-PEDRO, K.N. Fumigant toxicity of citruspeel oil against adult and immature stages of storage insect pests. **Pesticide Science**, v. 47, p. 213–223, 1996c.

EMEKCI, M.; NAVARRO, S.; DONAHAYE, J.E.; RINDNER, M.; AZRIELI, A. Respiration of stored product pests in hermetic conditions. In: International Conference of Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, 2000, USA. **Proceedings**… USA, 2000, p. 26-35.

ESTRELA, J.L.E.; FAZOLIN, M.; CATANI, V.; ALÉCIO, M.R.; LIMA, M.S. Toxicidade de óleos essenciais de *Piper aduncum* e *Piper hispidinervum* em *Sitophilus zeamais*, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 2, p. 217-222, 2006.

FARONI, L.R.A.; SOUSA, A.H. Aspectos biológicos e taxonômicos dos principais insetos-praga de produtos armazenados. In: ALMEIDA, F.A.C.; DUARTE, M.E.M.; MATA, M. E.R.M.C. (Eds.) **Tecnologia de Armazenagem em sementes**, Campina Grande: UFCG, 2006. p. 371-402.

FINNEY, D.J. Probit Analysis. 3rd Edition.Cambridge University Press, UK. 1971. 333p.

FREIRE, M.F.I.; MORRA, M.J.; KNUDSEN, G.R. Atividade antifúngica de substâncias voláteis presentes em *Brassica napus* sobre o crescimento micelial de *Fusarium oxysporum*. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 84, n. 3, p. 97-99, 2003.

HAJHASHEMI, V., GHANNADI, A., SHARIF, B. Anti-inflammatory and analgesic properties of the leaf extracts and essential oil of *Lavandula angustifolia* Mill. **Journal Ethnopharmacology**. v. 89, p. 67-71, 2003.

HUANG, Y; HO, S. H.; KINI, R. M. Bioactivities of safrole and isosafrole on *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae) **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 3, p. 676-683, 1999.

HUANG, Y; CHEN, S.X.; HO, S.H. Bioactivities of methyl allyl disulfide and diallyl trisulfide from essential oil of garlic to two species of stored-product Pests, *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae) **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 2, p. 537-543, 2000.

ISSHIKI, K.; TOKUORA, K.; MORI, R.; CHIBA, S. Preliminary examination of allyl isothiocyanate vapor for food preservation. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 56, p. 1476–1477, 1992.

KALINOVÍCI.; ROZMAN, V.; GUBERAC, V.; MARÍC, S. Insecticidal activity of some aromatic plants from Croatia against lesser garin borer (*Rhyzopertha dominica* F.) on stored wheat). In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 768–775.

KÉITA, S.M.; VINCENT, C.; SCHMIT, J.; RAMASWAMY, S.; BÉLANGER, A. Effect of various essential oils on *Callosobruchus maculatus* (F.) (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 36, p. 355-364, 2000.

KISSMANN, K.G.; GROTH, D. **Plantas infestantes e nocivas**. 2ª Edição. Tomo II, 1997. 825p.

LIU, Z.L., HO, S.H. Bioactivity of the essential oil extracted from Evodia rutaecarpa Hook f. et Thomas against the grain storage insects, *Sitophilus zeamais* Motsch. and *Tribolium castaneum* (Herbst). **Journal of Stored Products Research**, v. 35, p. 317–328, 1999.

MARI, M.; BERTOLINI, P.; PRATELLA, G. C. Non-conventional methods for the control of post-harvest pear diseases. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 761–766, 2003.

MERCIER, J.; JIMÉNEZ, J. I. Control of fungal decay of apples and peaches by the biofumigant fungus *Muscodor albus*. **Postharvest Biology and Technology**, v. 31, p. 1-8, 2004.

MOURÃO. S. A.; SILVA, J. C. T; GUEDES,R. N.C.; VENZON, M.; JHAM, G. N. OLIVEIRA, C. L ; ZANUNCIO, J. C. Seletividade de extratos de nim (*Azadirachta indica* A. Juss.) ao ácaro predador *Iphiseiodes zuluagai* (Denmark & Muma) (Acari: Phytoseiidae). **Neotropical Entomology**, v. 33, n. 5, p.:613-617, 2004.

NEGAHBAN, M.; MOHARRAMIPOUR, S.; SEFIDKON, F. Fumigant toxicity of essential oil from *Artemisia sieberi* Besser against three stored-product insects. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 123–128, 2007.

OGAWA, T.; NAKATANI, A.; MATSUZAKI, H.; ISOBE, S.; ISSHIKI, K. Effects of food ingredients on inactivation of Escherichia coli by hydrostatic pressure treatment with the addition of allyl isothiocyanate., **Food Science and Technology Research**, v. 7, n. 4, p. 315–318, 2001.

PAPACHRISTOS, D. P.; STAMOPOULOS, D. C. Fumigant toxicity of three essential oils on the eggs of *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 40, p. 517–525, 2004.

PARK, C. M.; TAORMINA, P. J.; BEUCHAT, L. R. Efficacy of allyl isothiocyanate in killing enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 on alfalfa seeds. **International Journal of Food Microbiology**, v. 56, p. 13-20, 2000.

PASCUAL-VILLALOBOS, M.J. Volatile activity of plant essential oils against stored-product beetle pests. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 648-650.

PASCUAL-VILLALOBOS, M.J.; BALLESTA-ACOSTA, M.C. Chemical variation in an *Ocimum basilicum* germplasm collection and activity of the essential oils *Callosobruchus maculatus*. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 31, p. 673-679, 2003.

PERRY, N.S., BOLLEN, C., PERRY, E.K., BALLARD, C. Salvia for dementia therapy: review of pharmacological activity and pilot tolerability clinical trial. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 75, p. 651-659, 2003.

PIMENTEL, M.A.G.; FARONI, L.R.A.; TÓTOLA, M.R.; GUEDES, R.N.C. Phosphine resistance, respiration rate and fitness consequences in stored-product insects. **Pest Management Science**, v. 63, n. 9, p. 876-881, 2007.

PRATES, H. T.; SANTOS, J. P.; WAQUIL, J. M.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, A. B.; FOSTER, J. E. Insecticidal activity of monoterpenes against *Rhyzopertha dominica* (F.) *Tribolium castaneum* (Herbst). **Journal of Stored Products Research**, v. 34, p. 243–249, 1998.

RAHMAN, M.M.; SCHMIDT, G.H. Effect of Acorus calamus (L.) (Araceae) essential oil vapours from various origins on *Callosobruchus phaseoli* (Gyllenhal) (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 35, p. 285–295, 1999.

RAJENDRAN, S. Alternatives to methyl bromide as fumigants for stored food commodities. **Pesticide Outlook**, doi: 10.1039/b110550g, 2001.

RAJENDRAN, S.; SRIRANJINI, V. Plant products as fumigants for stored-product insect control. **Journal of Stored Products Research,** doi:10.1016/j.jspr.2007.08.003, 2007.

REES, D.P. Coleoptera. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. **Integrated Management of Insects in Stored Products**, New York: Marcel Dekker, 1996. p. 1-39.

REGNAULT-ROGER, C.; HAMRAOUI, A. Fumigant toxic activity and reproductive inhibition induced by monoterpenes on *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera), a bruchid of kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Stored Products Research**, v. 31, p. 291–299, 1995.

REGNAULT-ROGER, C. The potential of botanical essential oils for insect pest control. **Integrated Pest Management Reviews**, v. 2, p. 25–34, 1997.

SAS INSTITUTE. (Cary, Estados Unidos). **SAS/STAT User's Guide**. Version 6.12 Cary, NC, 1989.

SAEG Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes - UFV - Viçosa, 2007.

SILVA, J., ABEBE, W., SOUSA, S.M., DUARTE, V.G., MACHADO, M.I.L., MATOS, F.J.A. Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus. **Journal Ethnopharmacology**, v. 89, p. 277-283, 2003.

SHAAYA, E., KOSTJUKOVSKI, M., EILBERG, J., SUKPRAKARN, C. Plant oils as fumigants and contact insecticides for the control of stored-product insects. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, p. 7–15, 1997.

SHAAYA, E.; KOSTJUKOVSKI, M.; DEMCHENKO, N. Alternative fumigants for the control of stored-product insects. In: Eighth International Working Conference on Stored-Product Protection, 2002, York, **Advances in stored product protection**, York, 2003, v. 1, p. 556-560.

SRIVASTAVA, S. K.; LEW, K. L.; HERSHBERGER, P.; KOKKINAKIS, D. M.; JOHNSON, C. S.; TRUMP, D. L.; SINGH, S. V. Allyl isothiocyanate, a constituent of cruciferous vegetables, inhibits growth of PC-3 human prostate cancer xenografts in vivo. **Carcinogenesis**, v. 24, n.10, p.1665 – 1670, 2003.

STAMOPOULOS, D.C. Effects of four essential oil vapours on the oviposition and fecundity of *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae): Laboratory evaluation. **Journal of Stored Products Research**, v. 27, n. 4 , p. 199-203, 1991.

SUHR K.I.; NIELSEN P.V. Antifungal activity of essential oils evaluated by two different application techniques against rye bread spoilage fungi. The Society for Applied Microbiology, **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 665–674, 2003.

TAPONDJOU, L.A.; ADLER, C.; BOUDA, H.; FONTEM, D.A. Efficacy of powder and essential oil from *Chenopodium ambrosioides* leaves as post-harvest grain protectants against six-stored product beetles. **Journal of Stored Products Research**, v. 38, p. 395–402, 2002

TAPONDJOU, A.L.; ADLER, C.; FONTEM, D.A.; BOUDA, H; REICHMUTH, C. Bioactivities of cymol and essential oils of *Cupressus sempervirens* and *Eucalyptus saligna* against *Sitophilus zeamais* Motschulsky and *Tribolium confusum* du Val. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 91-102, 2005.

TRIPATHI, A.K.; PRAJAPATI, V.; AGGARWAL, K.K.; KHANUJA, S.P.S.; SUSHIL, K. Repellency and Toxicity of Oil from *Artemisia annua* to Certain Stored-Product Beetles. **Journal of Economic Entomology**, v. 93, n. 1, p. 43-47, 2000.

TRIPATHI, A.K.; PRAJAPATI, V.; VERMA, N; BAHL, J.R.; BANSAL, R.P.; KHANUJA, S.P.S.; SUSHIL, K., Bioactivities of the leaf essential oil of *Curcuma Longa* (Var. Ch-66) on three species of stored-product beetles (Coleoptera). **Journal of Economic Entomology**, v. 95, n. 1, p. 183-189, 2002.

TSUNODA, K. Gaseous treatment with allyl isothiocyanate to control established microbial infestation on wood. **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 154-158, 2000.

UNEP. Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. 1994 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee. 1995 Assessment. UNEP, Nairobi, Kenya, 1995. 304 p.

VIEIRA, R.D. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N.M. **Testes de vigor em sementes**. Jaboticabal: FUNEP/UNESP. 1994. p.103-132.

VOKOU, D., DOUVLI, P., BLIONIS, G.J., HALLEY, J.M. Effects of monoterpenoids, acting alone or in pairs, on seed germination and subsequent seedling growth. **Journal of Chemical Ecology**, v. 29, p. 2281–2301, 2003.

WALIWITIYA, R.; ISMAN, M. B.; VERNON, R. S.; RISEMAN, A. Insecticidal Activity of Selected Monoterpenoids and Rosemary Oil to *Agriotes obscurus* (Coleoptera: Elateridae). **Journal of Economic Entomology**, v. 98, n. 5, p. 1560-1565, 2005.

WEAVER, D. K.; SUBRAMANYAM, B. Botanicals. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. (Eds.). **Alternatives to pesticides in stored-product IPM**. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 303-320.

WHITE, N. D. G.; LEESCH, J. G. Chemical Control. In: SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D.W. (Eds.). **Integrated Management of Insects in Stored Products**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 287-330.

XIAO, D.; SRIVASTAVA, S. K.; LEW, K. L.; ZENG, Y.; HERSHBERGER, P.; JOHNSON, C. S.; TRUMP, D. L.; SINGH, S. V. Allyl isothiocyanate, a constituent of cruciferous vegetables, inhibits proliferation of human prostate cancer cells by causing G2/M arrest and inducing apoptosis. **Carcinogenesis**, v. 24, n.05, p.891 – 897, 2003.

RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

Considerando-se o potencial do uso do isotiocianato alilo (AITC) como um novo produto para proteção dos grãos contra o ataque de insetos-praga, o propósito neste trabalho foi avaliar o transporte do AITC, por meio do estudo do mecanismo de sorção e da difusão, através da massa de grãos de milho. Além de avaliar o transporte do AITC, avaliou-se o seu efeito fumigante sobre as fases de desenvolvimento de *Sitophilus zeamais*, estimando-se os tempos letais (TL) de 50 e 95% dos insetos, e sobre a qualidade dos grãos de milho.

No estudo do mecanismo de sorção, os modelos cinéticos de ordem zero e de primeira e segunda ordens foram ajustados aos dados de concentração do AITC obtidos no experimento, com a finalidade de determinar a constante da taxa de sorção. O estudo da difusão do AITC foi realizado utilizando-se um protótipo composto por uma câmara de gás e uma coluna cilíndrica para contenção dos grãos. Em períodos regulares, coletaram-se amostras na coluna e na câmara que foram imediatamente injetadas no cromatógrafo a gás. A partir do valor da constante da taxa de sorção e das concentrações de AITC, determinou-se o coeficiente efetivo de difusão do AITC na massa de grãos, por meio do modelo matemático que descreve a difusão em regime transiente, tendo sido adicionado a ele o termo referente à taxa de sorção. Para avaliação da mortalidade dos *S. zeamais*, grãos infestados por esses insetos nas fases imaturas e adulta de *S. zeamais* foram distribuídos em sacos de organza. Esses sacos foram colocados em frascos de vidro contendo óleo essencial de mostarda nas concentrações de AITC de 0; 1,25; e 1,87 $\mu L\ L^{-1}$, durante 10 períodos de exposição (6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54 e 60 h). Já na avaliação da qualidade do milho os grãos foram distribuídos em frascos de vidro contendo óleo essencial de mostarda nas mesmas concentrações de AITC e nos períodos de exposição iguais aos do experimento realizado para estimar os tempos letais das fases de desenvolvimento de *S. zeamais*. Imediatamente depois de cada período de exposição, foram realizados os testes de teor de água, de condutividade elétrica e de germinação.

Os resultados indicaram, pela determinação do coeficiente efetivo de difusão, que a capacidade de difusão do AITC através da massa de grãos é baixa, e a sorção natural desse componente volátil pelos grãos é alta. No entanto, a possibilidade de empregar esse fumigante em sistemas tradicionais de armazenamento, tanto em pequena quanto em larga escala, não deve ser descartada. Com relação aos tempos letais, os resultados apontaram que o aumento no período de exposição contribuiu para a

susceptibilidade de todas as fases estudadas de *S. zeamais*, independentemente da concentração. Verificou-se que, pelo fato de requerer menores períodos de exposição, a fase larval foi a mais susceptível, entre todas as fases de desenvolvimento avaliadas, seguidas, em ordem decrescente de susceptibilidade, pelas fases adulta, pupa e ovo. Já, no que se refere aos resultados da avaliação do efeito imediato do AITC sobre a qualidade dos grãos, observou-se que, independentemente da concentração, a qualidade dos grãos de milho não foi afetada ao longo de 60 h de exposição.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo