COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DA ESTUFA E DE KARL FISCHER
NA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE UMIDADE DE SEMENTES
DE MILHO E SOJA

MARIA ANGELA ANDRE TILLMANN

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. SILVIO MOURE CICERO

Tese apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz",
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de Concentração:
Fitotecnia

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo - Brasil

Novembro - 1993

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCLQ/USP

Tillmann, Maria Angela André

T577c Comparação entre os métodos da estufa e de Karl
Fischer na determinação do grau de umidade de sementes
de milho e soja. Piracicaba, 1993. 104 p.

Tese - ESALQ

Bibliografia.

1. Método de estufa 2. Método Karl Fischer 3. Milho
Semente - Umidade 4. Semente - Teor de água 5. Soja -
Semente - Umidade I. Escola Superior de Agricultura
Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.521

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DA ESTUFA E DE KARL FISCHER
NA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE UMIDADE DE SEMENTES
DE MILHO E SOJA

MARIA ANGELA ANDRÉ TILLMANN

Aprovada em 07 de dezembro de 1993.

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Silvio Moure Cicero	ESALQ/USP
Prof. Dr. Julio Marcos Filho	ESALQ/USP
Prof. Dr. Walter Rodrigues da Silva	ESALQ/USP
Prof. Dr. Rubens Sader	FCAV/UNESP
Prof. Dr. Roberval Daiton Vieira	FCAV/UNESP

Prof. Dr. Silvio Moure Cicero
Orientador

*Ao Carlos Antonio, Patricia e
Eduardo*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Silvio Moure Cicero, pela orientação e assistência.

A COPERSUCAR, em especial ao Dr. Elmo da Silva pelas facilidades proporcionadas e colaboração prestada na utilização do equipamento Karl Fischer.

Ao Engenheiro Eletrecista Juarez Renno Amaral, pelo acompanhamento e suporte técnico no Laboratório de Instrumentação do Departamento de Engenharia Rural - ESALQ/USP.

Ao professor Dr. Décio Barbin pelo auxílio na análise estatística.

Aos professores e funcionários da ESALQ/USP, especialmente aos do Setor de Sementes do Departamento de Agricultura, pela agradável convivência.

A UFPEL e à CAPES/PICD pela bolsa concedida.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos meus pais, um agradecimento especial.

SUMÁRIO

	Pagina
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Métodos oficiais da estufa	3
2.2. Problemas e fontes de erros na determinação do grau de umidade das sementes pelos métodos da estufa	14
2.3. Comparação de métodos da estufa com o método de Karl Fischer	26
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Estudo 1	33
3.1.1. Sistema automático de leitura de temperatura utilizando microcomputador	33
3.1.2. Estufa elétrica do tipo convecção gravitacional	35
3.1.3. Estufa elétrica do tipo mecânico de ar forçado	36
3.2. Estudo 2	37
3.2.1. Métodos da estufa	38
3.2.2. Método de Karl Fischer	40
3.2.3. Método da estufa à 130 °C	41
3.3. Métodos estatísticos	43
3.3.1. Estudo 1	43

3.3.2. Estudo 2	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Estudo 1	46
4.1.1. Estufa A	46
4.1.2. Estufa B	61
4.2. Estudo 2	71
5. CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Croqui da distribuição dos sensores nas prateleiras em vista de topo	34
2. Croqui dos recipientes nas prateleiras em vista de topo	36
3. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 105 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	73
4. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	76
5. Graus de umidade de sementes moídas de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	77
6. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 105 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	79
7. Graus de umidade de sementes moídas de soja, obtidos em estufa a temperatura de 103 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	80
8. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF)	81

9. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF) em três níveis de umidade 86
10. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF) em três níveis de umidade 87

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1. Esquema da análise de variância dos dados do grau de umidade obtidos nas estufas A e B	44
2. Esquema da análise de variância das leituras de temperaturas acusadas pelos sensores nas estufas A e B	44
3. Significâncias do teste F dos dados de temperatura obtidos na estufa A, no decorrer do período de 15 minutos à 24 horas	47
4. Significâncias do teste F dos dados do grau de umidade obtidos na estufa A	48
5. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa A, com material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV)	59
6. Dados médios obtidos na determinação do grau de umidade das sementes submetidas a estufa A, com material, para cada prateleira da estufa e posição dentro da prateleira e coeficiente de variação (CV)	52
7. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa A, com material no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV)	54

8. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa A, sem material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV) 56
9. Temperaturas médias acusadas pelos sensores em três posições nas prateleiras da estufa A, sem material, no período de 24 horas e coeficiente de variação (CV) 59
10. Significâncias do teste F, dos dados de temperatura obtidos na estufa B, no decorrer do período de 15 minutos à 17 horas 61
11. Significâncias do teste F, dos dados do grau de umidade obtidos na estufa B 62
12. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa B, com material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV) 64
13. Dados médios obtidos na determinação do grau de umidade das sementes submetidas a estufa B, com material, para cada prateleira da estufa e posição dentro da prateleira e coeficiente de variação (CV) 65
14. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa B, com material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV) 67
15. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa B, sem material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV) 68

16. Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa B, sem material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV) 70
17. Aferição do tempo de exposição de 17:30 horas na estufa a 130 °C para sementes de milho com dois níveis de umidade 90
18. Aferição do tempo de exposição de 1:50 horas na estufa a 130 °C para sementes de soja com dois níveis de umidade 91

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DA ESTUFA E DE KARL FISCHER
NA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE UMIDADE DE SEMENTES
DE MILHO E SOJA

Autora: MARIA ANGELA ANDRÉ TILLMANN

Orientador: PROF. DR. SILVIO MOURE CICERO

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivos verificar a distribuição de temperatura e a influência da posição da amostra na estufa na determinação do teor de água das sementes, utilizando estufas dos tipos convecção gravitacional e mecânico de ar forçado e comparar os resultados obtidos, para o grau de umidade em sementes de milho e soja, pelos métodos da estufa e de Karl Fischer.

Para tanto, foi desenvolvido um sistema automático de coleta de dados via microcomputador, que monitorou diversos sensores de temperatura distribuídos no interior da estufa. Para a determinação do grau de umidade de sementes de milho e soja foram usados métodos da estufa, sendo as amostras secadas por períodos de exposição suficientes para os resultados coincidirem com os obtidos pelo método de Karl Fischer.

Através da análise e interpretação dos resultados, foram obtidas as seguintes conclusões:

- A estufa do tipo mecânico de ar forçado é mais indicada para determinação do grau de umidade das sementes.

- O método oficial de determinação do grau de umidade das sementes (estufa 105 °C) precisa ser revisado para a obtenção de resultados com maior precisão.

- O tempo de permanência das sementes na estufa, para determinação do grau de umidade, varia conforme o teor de água das sementes e a temperatura utilizada.

- A temperatura de 130 °C é a mais indicada para determinação do grau de umidade de sementes inteiras de milho.

- Além da temperatura de 105 °C, indicada pelas RAS, a de 130 °C também pode ser utilizada para a determinação do grau de umidade de sementes de soja.

COMPARISON BETWEEN THE OVEN AND KARL FISCHER METHODS ON THE
DETERMINATION OF THE CORN AND SOYBEAN
SEEDS MOISTURE CONTENT

Author: MARIA ANGELA ANDRE TILLMANN

Adviser: PROF. DR. SILVIO MOURE CICERO

SUMMARY

The present research aimed to verify the temperature distribution and the influence of the sample position on the seeds water content, using ovens of the gravitational convection and forced-air mechanical types, and compare the results for moisture content in corn and soybean seeds, by the oven and Karl Fischer methods.

It was developed an automatic system for data aquisition via microcomputer, which controled several temperature sensors distributed in the oven. To determine corn and soybean seeds moisture content, oven methods were used, the samples being dried in exposition periods enough for results to equal the ones obtained by Karl Fischer method.

According to the obtained data were got the following conclusions:

- The forced-air mechanical oven is the most indicated for the seeds moisture content determination.

- The official method for the seeds moisture content determination (oven 105 °C) must be reviewed in order to obtain more accurate results.

- The test time in the oven, for the moisture content determination, varies according to the water content of the seeds and the temperature used.

- 130 °C temperature is the most indicated for corn whole-seed moisture content determination.

- Beside the 105 °C temperature, indicated by RTS, the 130 °C one can also be used for soybean seeds moisture content determination.

1. INTRODUÇÃO

As sementes devem ser frequentemente submetidas à determinação do seu teor de água, no período entre a pré-colheita e a comercialização, para a obtenção de dados a serem considerados nos programas de controle de qualidade. Deve ser alcançada precisão nestas determinações, pois o teor de água é um dos fatores que influi na qualidade do produto.

Os padrões estabelecidos pelas entidades certificadora e fiscalizadora do Estado de São Paulo, determinam limites para a porcentagem de água para cada espécie; valores superiores não são tolerados, podendo ser a semente recusada para uso como insumo. Entretanto, podem ocorrer variações no grau de umidade das sementes, obtido pelo método da estufa, em função da posição das amostras no interior do equipamento.

Os métodos de determinação do teor de água, que empregam a estufa como equipamento, exigem o controle de variáveis para assegurar precisão. Problemas e fontes de erros destes métodos foram descritos por vários pesquisadores.

Alguns trabalhos de pesquisa foram conduzidos para estimar variações nas determinações do teor de água de amostras de sementes mas, em nenhum caso foi determinada a temperatura em pontos internos à estufa para avaliar a uniformidade de distribuição do calor.

São escassas as pesquisas conduzidas, no Brasil, para avaliar a eficiência dos métodos oficiais utilizados para a determinação do grau de umidade das sementes. O método mais utilizado (estufa 105 °C), introduzido no ano de 1956, permanece sem evolução até os dias de hoje.

Baseado nestas considerações, o presente trabalho foi conduzido com os seguintes objetivos:

- verificar a distribuição de temperatura e a influência da posição da amostra na estufa na determinação do teor de água das sementes, utilizando estufas dos tipos convecção gravitacional e mecânico de ar forçado;

- comparar os resultados obtidos, para o grau de umidade em sementes de milho e soja, pelos métodos da estufa e de Karl Fischer.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Métodos Oficiais da Estufa

Baseiam-se na secagem de uma amostra de sementes com peso conhecido e no cálculo da quantidade de água através da perda de peso da amostra (MARCOS FILHO et al, 1987). São usados para determinação do grau de umidade das sementes, principalmente, em laboratórios de análise de controle de qualidade; oferecendo resultados precisos, porém de processamento demorado e são utilizados para calibrar e aferir os métodos expeditos.

No Brasil, as primeiras Regras para Análise de Sementes (RAS) foram elaboradas e publicadas pelo Eng^o Agr^o Oswaldo Bacchi, em São Paulo, no ano de 1956. Nesta época, os laboratórios não se encontravam convenientemente equipados para seguir os métodos adotados pelas regras internacionais e, a metodologia, foi estabelecida de acordo com as condições e possibilidades dos laboratórios naquela ocasião, conforme esclarecimentos feitos pelo autor no prefácio das RAS (BACCHI, 1963). A partir de 1956, o método oficial de determinação do grau de umidade das sementes

utilizado no Brasil, para sementes de todas as espécies, foi o da estufa sem ventilação forçada, à temperatura de 105 °C durante 24 horas com uso de sementes inteiras. As RAS foram revisadas e atualizadas em 1963, 1967, 1976 e, mais recentemente, em 1992. A partir de 1976, foram incluídos também como métodos oficiais os adotados pelas regras da "International Seed Testing Association" (ISTA), (BRASIL, 1976).

Estão previstas nas RAS (BRASIL, 1992) a utilização de três métodos oficiais para determinação do grau de umidade: a) método da estufa a 105 °C, para todas as espécies com o uso de sementes inteiras, mantendo as amostras na estufa por um período de 24 horas; b) método da estufa a baixa temperatura constante de 103 °C, mantendo as amostras na estufa durante 17 ± 1 hora; e c) método da estufa a alta temperatura constante 130 °C; para este método, o período de permanência das sementes na estufa deve ser de quatro horas para milho, duas horas para os outros cereais e uma hora para outras espécies.

O método da estufa a 105 °C é o mais utilizado no Brasil e os outros dois são adotados pelas Regras Internacionais de Análise de Sementes para os quais algumas espécies devem ser previamente moídas e passadas por peneiras de diferentes crivos.

Para determinação do grau de umidade de sementes de milho e soja, são indicados pelas RAS (BRASIL,

1992) o método da estufa a 105 °C com uso de sementes inteiras. Além deste, para o milho também pode ser usado o método da estufa a alta temperatura (130 °C), e para a soja o método da estufa a baixa temperatura (103 °C), ambos com exigência da moagem das sementes.

Entretanto, há uma grande diversidade de metodologias oficiais para determinação do grau de umidade para uma mesma espécie não havendo um consenso geral, entre países, de qual é a mais indicada (HUNT & PIXTON, 1974; SASSERON, 1978 e "American Society of Agricultural Engineers" (ASAE, 1992). Assim, para sementes inteiras de milho são indicados: a) nos E.U.A. (ASAE, "American Association of Cereal Chemists" - AACC e "United States Department of Agriculture" - USDA) e no Canadá o método da estufa à 103 °C/72 horas; b) na Rússia, estufa à 105 °C/30 minutos + 130 °C/40 minutos e estufa à 130 °C/40 minutos; e c) na França, estufa à 130 °C/38 horas. Em outros países e sociedades técnicas o uso de sementes moídas é adotado: a) nos E.U.A. (AACC e "Association of Official Analytical Chemists" - AOAC) estufa à 130 °C/1 hora; b) na Inglaterra, estufa à 103 °C/4 horas ou 130 °C/1-2 horas e c) na França, Comunidade Econômica Européia - CEE, "International Association for Cereal Chemistry" - IACC e "International Standardization Organization" - ISO, estufa à 130 °C/4 horas.

A maioria das metodologias oficiais para determinação do grau de umidade em sementes de soja emprega

sementes moídas: a) nos E.U.A. (AACC e USDA) e no Canadá o método da estufa à 130 °C/1 hora; b) na França, ISO e CEE, estufa à 100-105 °C/3 horas e c) na Inglaterra, estufa à 130 °C/1-2 horas. Utilizam sementes inteiras: a) ASAE, estufa à 103 °C/72 horas e b) "American Oil Chemists Society" - AOCS, estufa à 130 °C/3 horas.

Métodos da estufa para sementes de 95 espécies, estão indicados nas regras da ISTA (1985). A evolução desses métodos da estufa tem sido previamente descrita. Os métodos de determinação de umidade mudaram consideravelmente de 1931 à 1985. Em 1931, sementes inteiras de todas as espécies eram secadas por 5 horas a 103 °C. Atualmente, há o método da alta temperatura a 130 °C e o método da baixa temperatura a 103 °C. Sementes grandes são moídas e sementes pequenas são deixadas inteiras. Para uma idéia do efeito prático destas mudanças no conteúdo de água da semente, duas amostras de trigo foram avaliadas pelos métodos de 1931 e 1985. Os resultados pelo método de 1985 foram cerca de 3% mais altos do que os determinados pelo método de 1931 (GRABE, 1987).

As Regras da "Association of Official Seed Analysts" (AOSA, 1981) não incluem métodos para determinação do grau de umidade. Um levantamento nos laboratórios da AOSA mostrou que pelo menos 35 combinações de tempo e temperatura são frequentemente usadas em estufa. Esta situação contribui para as discrepâncias nas porcentagens de água obtidas pelos

diferentes laboratÓrios, uma vez que o grau de umidade da semente varia com o tempo e a temperatura de secagem (BENJAMIN & GRABE, 1988).

Várias instituições internacionais, tendo em vista as muitas variáveis que influem nos resultados das determinações por estufa, estabeleceram procedimentos padronizados visando atender, principalmente, aos interesses do comércio de sementes. Métodos oficiais da estufa para cereais foram desenvolvidos através de calibração com métodos básicos de referência.

De acordo com GRABE (1987 e 1989), os procedimentos adotados pela ISTA, ISO, e IACC foram calibrados pelo método do pentóxido de fósforo à vácuo. Os procedimentos da AACC e da AOAC foram calibrados pelo método de secagem até peso constante em estufa a vácuo à temperatura entre 98 e 100° C. A base dos métodos prescritos para as outras sementes não são claros, mas parecem ter sido estabelecidos empiricamente, sem comparação com outros métodos básicos de referência.

Nos métodos da estufa da ASAE, que incluem sementes de 31 espécies, somente foram incluídos aqueles em que documentada comparação com o método de Karl Fischer foi realizada (ASAE, 1992).

Diferentes métodos de referência foram utilizados para calibração dos métodos oficiais da estufa e

alguns têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento destes procedimentos.

Um destes métodos é a secagem de sementes até peso constante em estufa (GRABE, 1984). Isto é, através de várias pesagens, podemos chegar a um determinado ponto, onde duas pesagens sucessivas apresentam o mesmo peso ou pequena diferença da ordem de 0,05% (PUZZI, 1986). Entretanto, secagem para peso constante não é uma indicação válida do verdadeiro conteúdo de água, porque diferentes pesos constantes são alcançados a diferentes temperaturas (HART et al, 1959 e GRABE, 1984 e 1987).

Sementes inteiras de milho secadas em estufa com circulação de ar em seis temperaturas, variando de 94 °C a 105 °C alcançaram peso constante após 150 horas em seis conteúdos de água variando de 10,5 a 11,4%. Sementes inteiras de linho secadas em cinco temperaturas, variando de 100 °C a 130 °C, alcançaram peso constante após 20 e 60 horas em cinco conteúdos de água variando de 7,6 a 8,2% (HART et al, 1959). As diferenças nos resultados mostraram que procedimentos da estufa devem ser padronizados por comparação com um método de referência exato que seja independente do tempo de secagem e da temperatura (HART et al, 1959, GRABE, 1984 e BENJAMIN & GRABE, 1988).

Outro método de referência empregado é o da estufa à vácuo, em que a secagem das sementes é realizada sob vácuo parcial a temperaturas inferiores a 100° C até que

peso constante seja atingido. Ainda assim, há erros em virtude de alguns componentes voláteis não aquosos serem volatilizados nas condições mencionadas (HART & GOLUMBIC, 1962 e GRABE, 1987 e 1989). No método da estufa à vácuo, se forem modificadas as temperaturas utilizadas, os resultados serão diferentes (HART & GOLUMBIC, 1962).

Também, tem sido utilizado como referência o método de destilação com tolueno, onde uma amostra de peso conhecido é finamente moída e colocada no frasco com tolueno causando-se a ebulição do conjunto. A água é evaporada pela ação do calor e se condensa, sendo recolhida em um recipiente graduado. Apresenta algumas vantagens, não há perdas por volatilização, nem ganho de peso por oxidação, tendo em vista um menor acesso de oxigênio ao material. Como desvantagens, a quantidade de água destilada é dependente do ponto de ebulição do líquido de destilação e uma parte da água também não é avaliada por ficar aderida à superfície do frasco dentro do qual destilou (GRABE, 1987 e 1989). HART & GOLUMBIC (1962), observaram que mais água é destilada em uma mistura de xileno-tolueno com o ponto de ebulição de 130 °C que em tolueno (ponto de ebulição 110° C) ou benzeno (ponto de ebulição 80° C).

Dos métodos básicos de referência, o de Karl Fischer é apropriado para uso em sementes (HART & GOLUMBIC, 1962; JONES & BICKENKAMP, 1981 e GRABE, 1987). O método é baseado na reação química da água com o reagente de Karl

Fischer. A quantidade de água extraída da amostra moída, através do metanol, é medida pelo processo de titulação, fazendo uso de uma solução que contém metanol, iodo, dióxido de enxofre e piridina, solução essa chamada reagente de Karl Fischer. Como a piridina do reagente é tóxica e mal cheirosa, metodologias recentes foram desenvolvidas para substituí-las por aminas (GRABE, 1989). O reagente de Karl Fischer é específico para a água, não ocorrendo reação com qualquer outra substância que possa ser liberada pela semente (FISCHER, 1935; FOSNOT & HAMAN, 1945; HART & NEUSTADT, 1957; HART et al, 1959; JONES & BRICKENKAMP, 1981; PAYNTER & HURBURGH, 1982 e GRABE, 1987). Assim, aplicado a uma ampla faixa de grau de umidade, a água é completamente extraída, logo, tanto a água livre como a adsorvida são medidas (GRABE, 1987). A maior vantagem é a de que os resultados não dependem da temperatura e do tempo de secagem (HART et al, 1959; GRABE, 1984 e 1987 e BENJAMIN & GRABE, 1988). Apresenta algumas desvantagens, equipamento sofisticado, técnica complexa e elevado preço do reagente, tornando impraticável seu uso em trabalhos de rotina (HART et al, 1959 e GRABE, 1987).

O relatório do Comitê de Umidade de Sementes da ISTA, em 1980-1983, recomendou que um método padrão de referência fosse adotado para avaliar a precisão dos testes da estufa. De acordo com o grupo de trabalho deste Comitê, sem um adequado método de referência, seria extremamente

difícil esclarecer muitos dos problemas que estavam sendo estudados: se há diferença na porcentagem de água quando testes são conduzidos com diferentes tempos e temperaturas, qual resultado é correto? Quando há diferenças nos resultados com sementes moídas e inteiras, qual resultado é correto? Quando laboratórios obtêm diferentes resultados em testes de referência, qual é o correto? Quando novas espécies são adicionadas as RAS, como deve ser escolhido o método mais preciso? Este grupo afirmou, que só se pode garantir a precisão destes resultados quando um método padrão de referência for estabelecido (GRABE, 1984).

Este Comitê em 1983-1986, adotou o método de Karl Fischer como o de referência para avaliar a precisão dos testes da estufa, e recomendou modificar os períodos de secagem quando necessário para obter resultados equivalentes a este método (GRABE, 1987). Os métodos de determinação do grau de umidade de sementes da ISTA estão sendo revisados e a comparação destes com o de Karl Fischer indicam que para muitas espécies estes métodos são inexatos (GRABE, 1992).

Em 1989-1992, o Comitê estabeleceu para calibração de métodos da estufa com o de Karl Fischer o seguinte procedimento: a) obter amostras de sementes numa faixa de umidade normalmente encontrada no comércio de sementes; b) utilizar o método de Karl Fischer como método básico de referência; c) utilizar a estufa a 103 ou 130 °C, conforme indicado para a espécie, empregando vários períodos

de exposição. Os períodos de secagem devem ser menores que 24 horas e usar sementes inteiras se elas poderem ser convenientemente secadas neste período; e d) traçar curvas de secagem e indicar a linha representativa do conteúdo de água pelo método de referência Karl Fischer. O ponto onde a curva de secagem interceptar a linha de referência determina o período correto de secagem (GRABE, 1992).

Para cada espécie de semente, um número quase infinito de combinações de temperatura e tempo apresentarão resultados equivalentes ao método de referência. Na seleção de combinações desejáveis para um grande número de espécies, é mais prático limitar o número de temperaturas e determinar o período de secagem necessário a uma temperatura escolhida, de modo a viabilizar a utilização do método em larga escala na prática. As temperaturas mais usadas são 130 °C para os métodos de alta temperatura e 103 °C ou 105 °C para os de baixa temperatura (GRABE, 1989).

Comparando os métodos da estufa especificados pela USDA para sementes de cereais (estufa à 130 °C/1 hora, sementes moídas), com o método de Karl Fischer, as diferenças no grau de umidade de sementes de 18 espécies variaram de -0,27 a +2%. Esta variação dos resultados em relação ao método de Karl Fischer, mostraram que o método da estufa, usando o mesmo tempo e temperatura para diferentes espécies não forneceu resultados precisos (HART et al, 1959).

MARCOS FILHO et al (1987), consideraram que um método é exato quando avalia exclusivamente o grau de umidade, citando como exemplo o método de Karl Fischer, e consideraram precisos aqueles que fornecem indicações muito próximas do verdadeiro grau de umidade da amostra, mas que podem eliminar compostos voláteis e apresentar certa margem de erro. O método da estufa é considerado por esses autores como preciso.

Os métodos da estufa são considerados básicos mas, os seus resultados dependem da temperatura usada e do tempo de secagem. Um único procedimento da estufa não pode ser usado com o mesmo grau de precisão para todas as espécies. As condições apropriadas do teste precisam ser determinadas para cada espécie por calibração com métodos de referência em que os resultados não sejam dependentes da temperatura e tempo de secagem (GRABE, 1990). Entretanto, os métodos da estufa são amplamente usados e têm sido oficialmente adotados, podendo ser utilizados para qualquer espécie de sementes, em uma ampla faixa de umidade. O procedimento requer pouca habilidade técnica e fornecem resultados reproduzíveis entre laboratórios (HART et al, 1959).

2.2. Problemas e fontes de erros na determinação do grau de umidade das sementes pelos métodos da estufa

Problemas na determinação do grau de umidade das sementes são impostos pela composição química e as interações da semente com a água (GRABE, 1989).

A dificuldade encontrada na extração de toda água tem origem, principalmente, no fato da mesma se apresentar sob diferentes formas em uma semente: a) água absorvida ou água livre, retida fracamente ao sistema coloidal por meio de forças capilares nos espaços intercelulares; b) água adsorvida, retida mais firmemente por atração molecular; e c) água de constituição, parte da estrutura química (MARCOS FILHO et al, 1987; PUZZI, 1986 e HENDERSON, 1991). Portanto, a água é retida na semente com diferentes graus de força, desde a água livre até a quimicamente presa. Não há uma linha nítida de demarcação entre a água livre e a adsorvida uma vez que toda água adsorvida não é retida com força igual (HART & GOLUBIC, 1963 e LEOPOLDO & VERTUCCI, 1989).

Durante a secagem, a água livre é removida rápida e facilmente pelo calor, enquanto a água adsorvida é tão fortemente retida que somente é removida com altas temperaturas, que podem causar a volatilização e decomposição de outras substâncias integrantes das sementes (ZELENY, 1953, 1954 e 1960; HART & GOLUBIC, 1963; HUNT &

PIXTON, 1974; PUZZI, 1986 e GRABE, 1989). Em face desta característica, há a necessidade de ser estabelecido processos padronizados, para oficializar os resultados (PUZZI, 1986).

Para a determinação exata do grau de umidade, toda a água, e nada além de água, precisa ser removida (HART & GOLUMBIC, 1963). No entanto, é indesejável remover a água de constituição, pois envolve quebra de estrutura química, dando um valor irreal nas determinações de umidade (SASSERON, 1978 e MULTON, 1979).

A água absorvida e a adsorvida são frequentemente consideradas como livres, embora algumas vezes apenas a água absorvida seja chamada de livre. Métodos de determinação do grau de umidade em estufa, teoricamente removem a água absorvida e a adsorvida (livre) mas não a água de constituição (HENDERSON, 1991). A determinação do grau de umidade usando métodos da estufa é dificultado porque na remoção da água livre alguma água de constituição e materiais voláteis são provalvelmente liberados (VEASEY, 1971). Diferentes métodos irão medir diferentes quantidades de água nas três categorias e provavelmente produzirão resultados diferentes (HENDERSON, 1991).

De acordo com LASSERAN (1978) e COPELAND & MACDONALD (1985), em função da natureza das ligações físico-químicas existentes entre os componentes da semente e as moléculas de água, a água na semente apresenta-se sob quatro

formas diferentes, a saber: a) água em monocamada, constituída por uma camada monomolecular em torno das macromoléculas da matriz, ligada por meio de ligações iônicas aos grupos carboxila e amino; b) água em multicamada, formada por uma camada polimolecular, que se fixa sobre a camada monomolecular anteriormente descrita, ligada através de pontes de hidrogênio, aos grupos hidroxila e amida; c) água osmótica, constituída de água líquida sob tensão osmótica, que retém diferentes substâncias dissolvidas nas células; d) água livre, retida mecânicamente pelas paredes celulares, ocupando os espaços intercelulares.

A água livre necessita, para sua evaporação, energia ao nível do calor latente de vaporização sendo, dessa forma, facilmente removida por ocasião da secagem. As formas de água osmótica, em multicamada e em monocamada, por sua vez, apresentam suas moléculas ligadas às estruturas sólidas das sementes através de ligações físico-químicas, cujos níveis energéticos crescem da água osmótica para a em monocamada. Estas formas de água necessitam maior nível de energia para sua remoção sendo, portanto, de retirada mais difícil durante a secagem (LASSERAN, 1978).

Espécies que, em razão da composição química, são mais sensíveis à alterações ou são sujeitas à perda de substâncias voláteis, devem ser expostas à temperatura mais baixa, prolongando-se o período do teste (BRASIL, 1992). Métodos de determinação do grau de umidade de sementes

oleaginosas que contém mais substâncias voláteis que sementes de cereais, usualmente utilizam uma temperatura mais baixa e um tempo mais longo (HENDERSON, 1991). Entretanto, a perda de substâncias voláteis não pode ser evitada durante a secagem a temperaturas baixas, mesmo em estufa à vácuo a 50° C (GRABE, 1989).

HART (1972) identificou muitos compostos voláteis liberados pelo milho durante aquecimento a 103 °C por 72 horas. Estes compostos incluíram CO₂, NH₃, aminas, carbonilas, ácidos e álcoois em adição a água. Estas perdas causaram erros de 0,2 a 0,8% na determinação do grau de umidade destas sementes. HUNT & PIXTON (1974), em dois anos de estudo com sementes de milho mostraram que há uma média de perda de substâncias voláteis não aquosas de 0,34% e que o método de secagem em estufa por 103 °C/72 horas, utilizando sementes inteiras, foi escolhido para deixar aproximadamente 0,3% de água na amostra para compensar esta perda. Esses autores observaram na secagem de sementes inteiras de linho a 130 °C, uma perda de 0,6% e em soja de 0,5%. Estas perdas ocorreram na maioria das vezes, a baixas temperaturas nos estágios iniciais de secagem, embora frequentemente seja pressuposto que as perdas devido a decomposição ocorram perto do final do período de aquecimento. Na realidade, muitas delas ocorrem à medida em que está aumentando a temperatura da estufa. Substâncias voláteis em soja são liberadas abaixo de 100° C.

Decomposição química ocorre a 130 °C em sementes com alto conteúdo de óleo, com a produção de CO₂ e água. A água liberada é adicionada ao total da quantidade de água que é medida (HART & GOLUBIC, 1963).

A perda de peso durante a secagem, entretanto, é em razão da perda de água e outros compostos voláteis, adição de água por decomposição química e redução da matéria seca por decomposição (HART & NEUSTADT, 1957 e GRABE, 1989). Períodos de secagem em métodos oficiais precisam ser escolhidos para deixar água na semente a fim de compensar a perda dos compostos voláteis liberados (GRABE, 1989).

Os métodos de determinação do teor de água, que empregam a estufa como equipamento, exigem o controle de variáveis para assegurar precisão dos resultados. É essencial que equipamentos e procedimentos padronizados sejam empregados para se obter resultados precisos (GRABE, 1989).

Diferentes métodos, envolvendo diferentes combinações de tempo e temperatura, apresentaram resultados que variam em mais de 1% do conteúdo de água (HENDERSON, 1991). Diferenças, dentro de um método podem ser igualmente importantes e variações de 0,7% foram relatadas quando usado o método "British Standard" para sementes de cereais por diferentes laboratórios (HENDERSON & WILKIN, 1985).

Variações entre diferentes métodos de secagem em estufa têm sido apontadas por alguns pesquisadores. OXLEY

et al (1960), avaliaram o grau de umidade de sementes de cereais por cinco diferentes métodos da estufa, utilizando diferentes níveis de umidade. Os resultados mostraram que o grau de umidade obtido pelos vários métodos é diferente e que estas diferenças são influenciadas pela espécie analisada.

BOWDEN (1984) conduziu um experimento para determinar o grau de umidade de trigo e cevada por três diferentes métodos da estufa: ISO 712 (130-133 °C/2 horas, sementes moídas); ASAE S352 (130 °C/20 horas para cevada e 19 horas para trigo, sementes inteiras) e o "National Institute of Agricultural Engineering" (130 °C/16 horas, sementes inteiras). Determinações comparativas foram realizadas em seis níveis de umidade. Os resultados indicaram diferença significativa entre os métodos de sementes inteiras e moídas de 0,8% no grau de umidade; os métodos com sementes inteiras apresentaram valores mais baixos.

Amostras de sementes de trigo foram submetidas a três diferentes métodos da estufa, a saber: ISO 712 (130-133 °C/2 horas, sementes moídas); ASAE S352 (130 °C/19 horas, sementes inteiras) e "UK Feed Trade" (105 °C/4 horas, sementes moídas). Os métodos ISO 712 e ASAE S352 não apresentaram diferenças, entretanto o "UK Feed Trade" diferiu em -1,2% do método da ISO 712 (STENNING & CHANNA, 1987).

A precisão na determinação da umidade é dependente de muitos fatores; os quais têm sido descritos por vários pesquisadores:

Erros de amostragem - se a amostragem não for realizada dentro de técnicas adequadas, não se pode ter confiança no resultado obtido, mesmo utilizando-se um método exato de determinação do grau de umidade (HUNT & PIXTON, 1974 e SASSERON, 1978). A possibilidade de erros na amostragem é aumentada pelo fato de que amostras muito pequenas (10 gramas ou menos) são usadas pela maioria dos métodos (HART & GOLUMBIC, 1963).

Erros de pesagem - a utilização de balanças inadequadas, com precisão inferior à requerida, conduzem a erros na determinação de umidade. Pesagem de amostras ainda quentes, prejudicam a precisão da pesagem (HUNT & PIXTON, 1974 e SASSERON, 1978).

Moagem - a exposição das sementes ao ar durante a moagem e o excessivo aquecimento de alguns moinhos, podem alterar o conteúdo de água durante a moagem (HUNT & PIXTON, 1974 e GRABE, 1989). A variação no tamanho das partículas poderá alterar o resultado da umidade pois, quanto menores as partículas, maior será a extração de água (HENDERSON, 1986 e PUZZI, 1986). Sementes muito úmidas, após serem moidas, formam uma pasta, embuchando o moinho e dificultando a pesagem (SASSERON, 1978). WILLIAMS & SIGURDSON (1978) testaram quatro moinhos e observaram que

todas as amostras perderam água quando o grau de umidade da semente foi cerca de 10%. A moagem é uma das maiores fontes de erro e pode causar uma variação de 1% no grau de umidade (HENDERSON, 1991).

Tempo de secagem - secagem para peso constante não é uma indicação válida do verdadeiro grau de umidade, porque diferentes pesos constantes são alcançados a diferentes temperaturas (HART et al, 1959).

Período de secagem - o período de secagem, especialmente a 130 °C, é extremamente crítico. A cronometragem do período de secagem deve ser iniciada quando a temperatura requerida é recuperada após a abertura da porta da estufa e colocação das amostras. A 130 °C, mais que 90% da água é liberada das sementes durante o tempo de recuperação (HART & GOLUBIC, 1963). Não é possível selecionar um só período de secagem que apresente o mesmo grau de precisão para sementes com diferentes níveis de umidade (GRABE, 1987; JINDAL & SIEBENMORGEN, 1987; BENJAMIN & GRABE, 1988).

Recipientes - a forma e o material de composição dos recipientes podem afetar a velocidade de secagem e exatidão das pesagens. Recipientes de vidro, estreitos e altos, são menos satisfatórios que recipientes de alumínio de formato achatado, porque a profundidade excessiva, aumenta o tempo de secagem (GRABE, 1989). Segundo

HENDERSON (1991) as dimensões dos recipientes devem ser padronizadas.

Tamanho da amostra - à medida em que é aumentado o tamanho da amostra, a tendência é a de serem obtidos teores de água menores; já que a temperatura e o tempo usados não conseguem remover, proporcionalmente, a mesma quantidade de água que em uma amostra de menor tamanho (HUNT & PIXTON, 1974 e GRABE, 1989).

Dessecante - a sílica gel e o cloreto de cálcio foram considerados dessecantes de baixa eficiência podendo, inclusive, reumedecer as sementes durante o resfriamento das amostras (HUNT & NEUSTADT, 1966; GRABE, 1989 e ASAE, 1992). Dessecantes adequados incluem o pentóxido de fósforo, alumina ativa e sulfato de cálcio (GRABE, 1989).

Acondicionamento da amostra - precisa ser realizado em recipientes herméticos, impermeáveis e completamente cheios a serem abertos no momento do início do teste (HUNT & PIXTON, 1974; SASSERON, 1978 e BRASIL, 1992).

Estufa - Cada estufa deve ser avaliada quanto à estabilidade de temperatura, uniformidade de aquecimento, ventilação, taxa de fluxo de ar, tempo de recuperação da temperatura após a inserção das amostras e exatidão do termômetro (HUNT & PIXTON, 1974). HENDERSON (1991) citou, como fontes de variação na determinação de umidade em sementes de cereais e oleaginosas pelos métodos de secagem

em estufa, os gradientes de temperatura e o tempo de recuperação da temperatura original, após a abertura da porta para colocação das amostras. GRABE (1989), recomendou que cada estufa fosse avaliada quanto à uniformidade de aquecimento entre prateleiras e à localização nas prateleiras.

De acordo com as RAS (BRASIL, 1992), regras da ISTA (1985) e padrões da ASAE (1992), as estufas utilizadas na determinação do grau de umidade de sementes podem ser dos tipos convecção gravitacional ou mecânico de ar forçado. Estas entidades são unânimes em afirmar que é extremamente importante para a determinação do grau de umidade a uniformidade de temperatura no interior destas estufas.

As estufas do tipo mecânico de ar forçado são preferidas, porque retornam à temperatura estabelecida mais rapidamente, após a abertura da porta para serem colocadas as amostras (HUNT & NEUSTADT, 1966; HUNT & PIXTON, 1974 e GRABE, 1989). De acordo com as regras nacionais e internacionais, a capacidade de aquecimento deve ser tal que pré-aquecida à temperatura requerida, seguida de abertura para colocar os recipientes, a estufa deve retornar à temperatura exigida dentro de aproximadamente 15 minutos.

Segundo HUNT & PIXTON (1974) e ASAE (1992), as estufas devem operar por várias horas antes da operação de secagem para assegurar uniformidade de aquecimento e maior estabilidade da temperatura. Uma outra característica

importante da estufa a ser utilizada é que a temperatura efetivamente conseguida não apresente uma variação maior do que $\pm 1^{\circ}\text{C}$ em relação a desejada (HUNT & PIXTON, 1974 e GRABE, 1987), embora as RAS admitam uma variação de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ para o método da estufa a 105°C , $\pm 2^{\circ}\text{C}$ para o método da estufa a baixa temperatura 103°C e indiquem para o método da estufa a alta temperatura que a mesma deve ser mantida em $130\text{--}133^{\circ}\text{C}$ (ISTA, 1985 e BRASIL, 1992).

De acordo com SASSERON (1978) e PUZZI (1986), pequeno aumento na temperatura ou pequena diferença no tempo de secagem na estufa, podem registrar variações de 1 a 2% no grau de umidade das sementes.

Variações nos resultados do teor de água por métodos da estufa podem ser esperados, de acordo com o local onde os recipientes são colocados. Isto é provavelmente devido as variações de temperatura. Muitos pesquisadores estão atentos para este efeito e, para evitar esta falsa diferença entre as amostras, utilizam uma área limitada da estufa (OXLEY & PIXTON, 1961).

Alguns trabalhos foram conduzidos para avaliar a influência da posição da amostra na estufa sobre o grau de umidade das sementes. ANGELINI (s.d.), em um trabalho com sementes de feijão, fez uso de uma estufa comumente empregada em laboratório de sementes (FANEM, modelo 306/2). Amostras com teor de água em equilíbrio foram colocadas nas três prateleiras e os resultados mostraram que as amostras

localizadas nas prateleiras superior e inferior apresentaram um grau de umidade igual entre si mas significativamente mais baixo que aquele apresentado pelas que ficaram na prateleira do meio. O autor justificou o resultado pela possível menor temperatura que 105 ± 3 °C nessas prateleiras. A recomendação é procurar verificar se a estufa utilizada no laboratório não apresenta variação muito acentuada de temperatura de um ponto para outro e, nesse caso, tentar encontrar pontos que tenham temperatura aproximada e colocar as amostras sempre nesses locais.

Da mesma forma, BENEDINI JR. et al (1984) utilizando sementes de soja, fez uso de uma estufa FANEM, do tipo convecção gravitacional, onde as amostras permaneceram na mesma posição durante 24 horas à temperatura de 105 °C. Constataram que a amostra colocada na prateleira superior apresentou menor grau de umidade do que as situadas nas prateleiras intermediária e inferior, não havendo entretanto, diferença significativa entre elas. Em relação à posição das amostras dentro das prateleiras o grau de umidade decresceu da posição posterior para a anterior da estufa.

Estudos similares foram realizados em estufa com ar forçado. HUNT & NEUSTADT (1966), encontraram uma variação de 0,1% no grau de umidade em razão da posição das amostras nas diferentes prateleiras da estufa. Outros trabalhos com resultados similares foram realizados por

MATTHEWS (1962), que relatou a variação de 0,2-0,3% na porcentagem de água causada pelo uso de diferentes prateleiras na estufa e encontrou uma variação no conteúdo de água da posição posterior para a anterior da prateleira de 0,1% e por WARNER & BROWNE (1963), que observou uma variação de até 0,3% dentro e entre prateleiras.

Estas informações anteriores evidenciaram que dificilmente haveria um processo de determinação do grau de umidade através do uso de calor para a remoção da água que não resultasse em erros. O método ideal deveria reunir as seguintes características: a) ser adaptado para todas as espécies; b) determinar teores de água entre 0 e 100%; c) ser preciso na ordem de 0,1%; d) não requerer mão-de-obra especializada e e) ser de baixo custo (GRABE, 1989). Dadas as dificuldades citadas anteriormente, fica claro que tal método é praticamente utópico.

2.3. Comparação de métodos da estufa com o método de Karl Fischer

Resultados obtidos pelo método de Karl Fischer mostraram concordância com aqueles obtidos pelo método oficial da estufa da "Official Grain Standards of the United States" para trigo, aveia, cevada, arroz e centeio, mas foram relativamente menores que os apresentados pelo método da estufa para soja e linho e relativamente maiores para

milho. Substâncias voláteis outras além de água são removidas no aquecimento de soja e linho obtendo valores mais altos de umidade pelo método da estufa, e no caso do milho não é removida toda a água pelo método da estufa com água (ou banho maria). Ainda neste trabalho, os autores compararam o método da estufa à 103 °C/96 horas com o método de Karl Fischer em 65 amostras de sementes de milho e obtiveram diferenças de 0,22% (HART & NEUSTADT, 1957).

HART et al (1959), publicaram uma extensa lista de métodos da estufa para sementes inteiras que foram comparados com o método de Karl Fischer; nesta lista foram incluídas sementes de 31 espécies. Para a comparação dos resultados, o método da estufa a alta temperatura (130 °C) ou a baixa temperatura (100 °C) foi selecionado para cada espécie. O tempo de secagem foi ajustado para obter resultados equivalentes aos do método de Karl Fischer. Somente duas espécies necessitaram de 20 horas ou mais para a secagem, aveia (130 °C/24 horas) e cevada (130 °C/20 horas), três necessitaram mais que 10 horas, centeio (130 °C/16 horas), sorgo (130 °C/18 horas) e trigo (130 °C/19 horas), enquanto 26 necessitaram de quatro horas ou menos. Em 26 das espécies estudadas foi selecionada a temperatura da estufa de 130 °C.

Métodos da estufa para determinar o grau de umidade de sementes de amendoim foram avaliados por HART (1961). O método da estufa à 130 °C/3 horas, utilizando

amostras de 50 gramas de sementes inteiras apresentou concordância com aqueles obtidos pelo método de Karl Fischer.

Os métodos de determinação de umidade pentóxido de fósforo à vácuo, estufa e destilação com tolueno foram comparados com o método de Karl Fischer em sementes de 31 espécies. A variação de cada método com o de Karl Fischer foi mostrada para cada espécie. Para o milho o método de pentóxido de fósforo à vácuo diferiu do método de Karl Fischer em cinco amostras de 0,14 a 1,14%, o método da estufa (103 °C/72 horas, sementes inteiras) diferiu em oito amostras de 0,16 a 1,71% e no método de destilação com tolueno em oito amostras de -0,05 a 1,76%. Para a soja, em cinco amostras o método pentóxido de fósforo à vácuo diferiu de 0,21 a 0,44%, o método da estufa (130 °C/1 hora, sementes moídas) de 0,54 a 0,65% e no método de destilação com tolueno de -0,04 a 0,23% (HART & GOLUMBIC, 1962).

Um trabalho de pesquisa foi conduzido com o objetivo de avaliar o desempenho de três métodos de referência para determinação do grau de umidade de sementes de milho: método da estufa com sementes inteiras da USDA (103 ± 1 °C/72 horas), método da estufa com sementes moídas em um estágio (130 °C/4 horas) e o método de Karl Fischer. O método com sementes moídas e o de Karl Fischer produziram resultados maiores e menores, respectivamente que o método da USDA (PAYNTER & HURBURGH, 1982).

Comparação do grau de umidade pelos métodos de Karl Fischer e da estufa foram conduzidos com sementes de girassol. Amostras de sementes com teor de água variando de 5,4 a 12,8% foram avaliadas pelo método de Karl Fischer, pelo método oficial da AOCS (estufa 130 °C/3 horas, sementes inteiras) e estufa à vácuo (100 °C/20 horas a 30 mm de Hg). Os métodos de Karl Fischer e estufa à vácuo foram conduzidos com sementes inteiras e moídas. Os resultados mostraram que para sementes inteiras os valores de Karl Fischer não foram significativamente diferentes dos do método AOCS e de estufa à vácuo. Para cinco das seis amostras analisadas, os métodos de Karl Fischer e da estufa à vácuo que utilizaram sementes moídas, obtiveram resultados significativamente menores do que os obtidos com sementes inteiras (ROBERTSON & WINDHAM, 1983).

Métodos da ISTA para determinação do grau de umidade foram comparados com o método de Karl Fischer. O conteúdo de água de sete espécies (*Trifolium incarnatum*, *Pisum sativum*, *Phaseolus vulgaris*, *Triticum aestivum*, *Lolium perenne*, *Glycine max* e *Brassica napus*) determinados pelo método da ISTA variaram de -1,97% a +1,13% do método de Karl Fischer. Foi recomendado que um método de referência padrão fosse adotado para avaliar a precisão dos métodos da estufa da ISTA (GRABE, 1984).

Métodos da estufa foram desenvolvidos para muitas espécies de gramíneas pela comparação dos resultados

com o método de referência Karl Fischer. Curvas de secagem foram desenvolvidas para cada espécie com três níveis de umidade e com temperaturas entre 90 e 130 °C. O período de secagem a 130 °C apresentou a melhor concordância com os resultados do método de Karl Fischer e foi considerado o melhor método da estufa. Não foi possível selecionar um único período de secagem que fosse preciso para todos os níveis de umidade. Mais tempo foi requerido para remover toda a água das sementes com baixa do que com alta umidade. Os seguintes períodos de secagem foram necessários para obter resultados equivalentes ao método de Karl Fischer para sementes inteiras nos níveis de umidade; baixo (4 a 7%), médio (7 a 11%) e alto (12 a 16%): *Lolium perenne* L. (6, 3 e 2 horas), *Dactylis glomerata* (3, 2 e 0,7 horas) e *Poa pratensis* Hunds (3, 3 e 0,5 horas) (GRABE, 1987).

Com o objetivo de desenvolver métodos da estufa para avaliar o grau de umidade de sementes de gramíneas de clima temperado, através da comparação com o método de Karl Fischer, as variáveis analisadas foram temperatura da estufa, tempo de secagem, moagem da semente e nível de umidade. Secagem a temperaturas de 90, 100 e 105 °C resultaram em porcentagem de água inferior aos valores de Karl Fischer. Períodos de secagem de 6 horas ou menos a 130 °C apresentaram porcentagem de água em concordância com o método de Karl Fischer. A água foi removida mais rapidamente de sementes com mais alta umidade. O método da estufa para

estas espécies deve ser conduzido com sementes inteiras a 130 °C e os períodos de secagem devem ser de 3 horas para *Lolium perenne* L., *Poa pratensis* Huds., *Festuca arundinacea* Schreb e *Festuca rubra* L., 1,5 horas para *Dactylis glomerata* L. e 1 hora para *Agrostis tenuis* L. Em contraste, as Regras Internacionais de Análise de Sementes prescrevem 1 hora para todas as seis espécies. Segundo os autores, este método das RAS para cinco das seis espécies tem subestimado o verdadeiro grau de umidade das sementes (BENJAMIN & GRABE, 1988).

Amostras de sementes inteiras de cinco espécies foram secadas por períodos de 1, 2, 3, 4, 8, 16 e 24 horas à 103, 110 e 130 °C e os resultados foram comparados com o método de Karl Fischer. Temperaturas de secagem de 103 e 110 °C não removeram toda a água durante o período do teste. Períodos de secagem a 130 °C que resultaram em porcentagens de água comparáveis ao método de Karl Fischer foram: *Trifolium pratense* L., 5 horas, *Trifolium repens* L., 5 horas, *Trifolium incarnatum* L., 4 horas, *Trifolium subterraneum*, 12 horas e *Medicago sativa*, 5 horas. Muitos testes foram conduzidos com sementes moídas na tentativa de encurtar o período de secagem. Os resultados não foram corretos, provavelmente por causa da dificuldade em prevenir alterações no grau de umidade durante a moagem e pesagem. A moagem de sementes destas espécies não foi

recomendada por causa da maior variabilidade dos resultados e pelo trabalho e equipamento requerido (GRABE, 1992).

TILLMANN et al (1991) , comparou o grau de umidade de sementes de soja e milho pelo método da estufa à temperatura de 105 °C, com uso de sementes inteiras e o método de Karl Fischer. Na soja, o grau de umidade da estufa em concordância com os resultados do método de Karl Fischer, foram obtidos em 8:40 horas e em 26:40 horas para os teores de água de 17,4 e 9,6%, respectivamente. Para o milho, com teor de água de 17,4% os valores da estufa coincidiram com o de Karl Fischer no período de 72 horas. Com 12,0%, a temperatura de 105 °C não removeu toda a água das sementes em 264 horas.

Pela revisão bibliográfica, foi constatado que os métodos da estufa apresentam fontes de erros que são inerentes do método. Na comparação dos métodos da estufa com o de Karl Fischer, foi observado que dependendo da espécie, os métodos da estufa podem subestimar ou superestimar o grau de umidade das sementes. Com relação à temperatura da estufa, os trabalhos citados mostraram que a de 130 °C foi a mais indicada para a obtenção de resultados em concordância com o método de Karl Fischer.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido nos Laboratórios de Análise de Sementes e de Instrumentação, respectivamente pertencentes aos Departamentos de Agricultura e de Engenharia Rural da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo e no Laboratório do Centro de Tecnologia da COPERSUCAR, em Piracicaba, SP.

3.1. Estudo 1

3.1.1. Sistema automático de leitura de temperatura utilizando microcomputador

Foi desenvolvido um sistema automático de coleta de dados via microcomputador, que monitorou diversos sensores de temperatura distribuídos no interior da estufa. Foram utilizados um microcomputador, um conversor analógico/digital e uma impressora matricial.

O sensor de temperatura utilizado foi um termistor, sendo seu único inconveniente o fato de ter

comportamento não linear para toda a faixa de temperatura, o que foi contornado realizando a calibração individual de todos os sensores. O sinal proporcional à temperatura, proveniente do sensor, era amplificado e injetado em um conversor analógico/digital sendo, então, transferido ao microcomputador. Com um programa elaborado em linguagem Basic, o microcomputador realizava a leitura de todos os 18 sensores, que foram distribuídos igualmente entre as prateleiras da estufa e dispostos dois a dois na posição posterior, central e anterior, conforme Figura 1.

Os sensores foram instalados no interior da estufa, sem contato com as prateleiras.

Figura 1. Croqui da distribuição dos sensores nas prateleiras em vista de topo

3.1.2. Estufa elétrica do tipo convecção gravitacional

Foi utilizada uma estufa elétrica marca FANEM modelo 315/2 munida de controle termostático e equipada com três prateleiras removíveis e perfuradas, tendo no seu interior um termômetro de mercúrio com variação de 0 °C a 200 °C com intervalo de 0,1 °C. O aquecimento deste tipo de estufa é gerado por resistências elétricas e o processo de transmissão de calor, ocorre por um transporte de massa efetuado pelas correntes de ar que se formam no interior da estufa.

Para a determinação do grau de umidade das sementes de milho (*Zea mays* L.), utilizaram-se 60 recipientes distribuídos igualmente nas prateleiras identificando-se cada um na posição posterior, central 1, central 2 e anterior, conforme Figura 2. Após o período de 24 horas à temperatura de 105 °C avaliou-se o grau de umidade das sementes de acordo com as RAS (BRASIL, 1992).

O comportamento do aquecimento da estufa com e sem material foi observado por 24 horas; durante este período, foram realizadas leituras das temperaturas dos sensores em 18 períodos previamente estabelecidos (0:15, 0:30, 1:00, 2:00, 3:00, 5:00, 6:00, 7:00, 8:00, 9:00, 10:00, 11:00, 12:00, 13:00, 14:00, 15:00, 22:00 e 24:00 horas), utilizando-se a média de três repetições. Para avaliar o

aquecimento da estufa sem material, a mesma não foi pré-aquecida.

Figura 2. Croqui dos recipientes nas prateleiras em vista de topo

3.1.3. Estufa elétrica do tipo mecânico de ar forçado

Para esta determinação utilizaram-se sementes de cebola (*Allium cepa* L.), pelo fato desta espécie não exigir moagem das sementes.

Foi utilizada uma estufa elétrica marca LAB-LINE INSTRUMENTS, munida de controle termostático e equipada com duas prateleiras removíveis e perfuradas, tendo no seu interior um termômetro de mercúrio com variação de 0 °C a 200 °C com intervalos de 0,1 °C. O aquecimento deste tipo de estufa é gerado por resistências elétricas e o processo de transmissão de calor, ocorre por um transporte de massa

efetuado pelas correntes de ar forçadas por um mecanismo de circulação.

Para a determinação do grau de umidade das sementes, utilizaram-se 32 recipientes distribuídos igualmente nas prateleiras, identificando-se a posição de cada um, conforme Figura 2. Após o período de 17 horas à temperatura de 103 °C avaliou-se o grau de umidade das sementes de acordo com as RAS (BRASIL, 1992).

Observou-se o comportamento do aquecimento da estufa com e sem material por 17 horas, durante este período foram realizadas leituras das temperaturas dos sensores em 12 períodos previamente estabelecidos (0:15, 0:30, 0:45, 1:00, 2:00, 3:00, 5:00, 9:00, 11:00, 13:00, 15:00 e 17:00 horas), utilizando-se a média de três repetições. Para avaliar o aquecimento da estufa sem material, a mesma não foi pré-aquecida.

3.2. Estudo 2

As determinações dos graus de umidade das sementes, foram realizadas inicialmente pelo método da estufa à 105 °C.

Neste estudo foram utilizadas sementes de milho (*Zea mays* L.) e soja (*Glycine max* (L.) Merrill.). Para cada espécie, o lote de sementes foi dividido em três amostras, representando cada uma um nível de umidade.

Os teores de água utilizados para cada espécie foram de 11,2%, 12,8% e 16,2% para milho e 10,7%, 12,4% e 16,0% para soja. As sementes de milho e soja foram recebidas respectivamente com 11,2% e 10,7% de umidade. Os níveis de umidade de 12,8% no milho e de 12,4% e 16,0% na soja, foram obtidos pela exposição das sementes na câmara fria à 10 °C e 90% de umidade relativa, por períodos de 8, 6 e 10 dias respectivamente. Por outro lado, a umidade de 16,2% nas sementes de milho foi obtida, na câmara fria, pelo umedecimento das sementes entre cinco folhas de papel umedecido (2,5 vezes o peso do papel), por um período de 10 horas.

Após a obtenção dos teores de água desejados, cada amostra foi homogeneizada e colocada em uma lata herméticamente fechada. Os recipientes, completamente cheios, permaneceram na câmara fria, por sete dias, visando a uniformização.

3.2.1. Métodos da Estufa

Neste estudo, os teores de água utilizados foram de 11,2% para sementes de milho e 10,7% para as de soja.

Para determinar o grau de umidade das sementes inteiras de milho e soja, foram utilizados os métodos da estufa à 105 °C e o da estufa à 130 °C. Para sementes moídas

de milho, foi utilizado o método da estufa à 130 °C e para sementes moídas de soja, o da estufa à 103 °C.

No método da estufa à 105 °C foi utilizada uma estufa de convecção gravitacional e para os métodos da estufa à 103 °C e 130 °C, uma mecânica de ar forçado.

Em todas as determinações, as amostras foram secadas por períodos de exposição suficientes para os resultados coincidirem com os obtidos pelo método de Karl Fischer.

Em cada período de exposição, a porcentagem de água foi calculada nos seguintes tempos:

a) Para milho:

Temperatura da Estufa (°C)	Tipo de Sementes	Tempos (horas)			
105	inteiras	12:00	24:00	36:00	48:00
		54:00	60:00	72:00	84:00
		96:00	120:00	168:00	216:00
		240:00			
130	inteiras	4:00	6:00	8:00	10:00
		12:00	15:30	19:00	22:30
		24:00	26:00	28:00	30:00
		32:00	35:00		
130	moídas	2:30	3:30	4:00	6:00
		8:00	11:00	14:30	20:00
		24:00	28:00	30:00	32:00
		35:00			

b) Para soja:

Temperatura da Estufa (°C)	Tipo de Sementes	Tempos (horas)			
105	inteiras	1:00	3:00	6:00	6:30
		7:00	7:30	8:00	8:30
		9:00	12:30	15:30	18:00
		20:30	22:30	24:00	
130	inteiras	0:30	1:00	1:30	2:00
		2:30	3:00	3:30	4:00
		4:30	5:00	5:30	6:00
		7:00	8:00	8:30	9:00
103	moídas	0:30	1:00	2:00	3:00
		4:00	6:00	8:00	11:00
		14:00	17:00	23:00	24:00
		24:30	25:00	25:30	26:00

Utilizaram-se três repetições de sementes, distribuídas nas prateleiras superior, média e inferior da estufa.

No método da estufa à 105 °C, as amostras localizadas na posição anterior de cada prateleira foram eliminadas, para não haver diferenças maiores que 0,5% entre as repetições (conforme resultados obtidos no Estudo 1).

3.2.2. Método de Karl Fischer

Na determinação do grau de umidade pelo método de Karl Fischer, as sementes foram moídas e passadas através de uma peneira de malha de 0,84 mm (20 mesh).

Aproximadamente 10 gramas de sementes moídas foram colocadas em três vidros herméticamente fechados, representando cada um, uma repetição. Os recipientes, completamente cheios, foram acondicionados em uma caixa de isopor e transportados imediatamente até o equipamento Karl Fischer.

Um grama da amostra foi colocada em balão de vidro e adicionados 50 ml de metanol. O balão de vidro fechado, foi deixado em condições ambientais por 24 horas para extração da água (GRABE, 1987). A técnica utilizada no equipamento Karl Fischer, seguiu os procedimentos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1981) e as instruções fornecidas pela MICRONAL (s.d.).

O grau de umidade foi determinado pelo método de Karl Fischer no início de cada série de testes da estufa.

3.2.3. Método da Estufa à 130 °C

Neste estudo foram utilizadas sementes inteiras de milho e soja. Para a determinação do grau de umidade foi usada uma estufa do tipo mecânico de ar forçado.

Este método da estufa à 130 °C, foi selecionado para avaliar os demais níveis de umidade de cada espécie. Os teores de água utilizados foram de 12,8% e 16,2% para as sementes de milho e de 12,4% e 16,0% para as sementes de soja. As amostras foram secadas por períodos de

exposição suficientes para os resultados coincidirem com os obtidos pelo método de Karl Fischer.

Em cada período de exposição, a porcentagem de água foi calculada nos seguintes tempos em horas: a) para o milho com umidade de 12,8% (1:00, 2:00, 3:00, 5:00, 7:00, 9:00, 11:00, 13:30, 15:30, 22:30, 24:30, 26:30, 29:00, 31:00, 33:00 e 35:00) e com 16,2% (1:00, 1:30, 2:00, 2:30, 3:30, 4:00, 5:00, 6:30, 9:30, 12:30, 15:30, 22:30, 25:30, 29:00, 32:00 e 35:00) e b) para a soja com umidade de 12,4% (0:45, 1:00, 1:30, 2:00, 2:30, 3:00, 4:00, 4:30, 5:00, 5:30, 6:00, 6:30, 7:00, 8:00 e 9:00) e com 16% (0:45, 1:00, 1:30, 2:00, 2:30, 3:00, 3:30, 5:00, 5:30, 6:00, 6:30, 7:00, 7:30, 8:00 e 9:00).

A partir da equação ajustada procurou-se determinar, para os três níveis de umidade estudados por espécie, um único período de permanência das sementes na estufa, que apresentasse um desvio no teor de água em relação ao método de Karl Fischer de $\pm 0,5\%$, valor máximo permitido entre as repetições na determinação do grau de umidade pelo método da estufa. A seguir, foi realizada uma aferição para cada espécie, onde 32 amostras de sementes, 16 de cada nível de umidade, permaneceram na estufa à temperatura de 130 °C, pelo período de tempo estabelecido.

3.3. Métodos estatísticos

3.3.1. Estudo 1

Para o estudo das estufas elétricas dos tipos convecção gravitacional e mecânico de ar forçado, com material, respectivamente, utilizadas para a determinação do grau de umidade das sementes pelo método da estufa à 105 °C e método da estufa a baixa temperatura 103 °C, as variáveis analisadas foram umidade e temperatura. Para avaliar o comportamento do aquecimento destes tipos de estufas, sem material, a variável analisada foi a temperatura.

As estufas de convecção gravitacional e mecânica de ar forçado serão designadas daqui por diante como estufa A e estufa B.

Os dados de umidade foram analisados segundo o delineamento hierárquico, cuja característica é ter um fator "aninhado" dentro de outro fator, utilizando-se a média de 5 e 4 repetições respectivamente para as estufas A e B, sendo a análise da variância realizada de acordo com o esquema mostrado na Tabela 1.

Os dados de temperatura foram analisados segundo o delineamento hierárquico em parcela subdividida, utilizando-se a média de três leituras acusadas pelos sensores, e a análise de variância foi realizada segundo o esquema mostrado na Tabela 2.

Tabela 1. Esquema da análise de variância dos dados do grau de umidade obtidos nas estufas A e B.

Causas da variação	Graus de liberdade	
	Estufa A	Estufa B
Prateleiras	2	1
Posição dos recipientes dentro das prateleiras	9	6
Resíduo	48	24
Total	59	31

Tabela 2. Esquema da análise de variância das leituras de temperatura acusadas pelos sensores nas estufas A e B.

Causas da variação	Graus de liberdade	
	Estufa A	Estufa B
Prateleiras	2	1
Posição dos sensores dentro das prateleiras	6	4
Resíduo (a)	9	6
(Parcelas)	(17)	(11)
Tempo	17	11
Tempo X Prateleiras	34	11
Tempo X Posição dos sensores dentro de prateleiras	102	44
Resíduo (b)	153	66
Total	323	143

Para todas as determinações foram realizadas as comparações entre médias empregando o teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Para análise estatística utilizou-se o programa SANEST, de Zonta & Machado, para microcomputador.

3.3.2. Estudo 2

As curvas de secagem foram determinadas através do ajustamento de curvas de regressão polinomial, relacionando-se o teor de água das sementes e o tempo de permanência na estufa. Para cada temperatura e nível de umidade, para as duas espécies de sementes, foi ajustada uma equação em função do tempo de secagem do tipo $y = x / a+bx$ e $y = x^2 / ax^2+bx+c$.

Para análise estatística utilizou-se o programa GLIM, da Royal Statistical Society, para microcomputador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo 1

Este estudo teve por objetivo verificar a distribuição de temperatura e a influência da posição da amostra na estufa na determinação do teor de água das sementes, utilizando estufas dos tipos convecção gravitacional e mecânico de ar forçado.

4.1.1. Estufa A

As significâncias do teste F dos dados de temperatura, encontram-se na Tabela 3, mostrando diferenças significativas nas leituras de temperaturas acusadas pelos sensores na estufa, com e sem material, para prateleiras, posição dos sensores dentro das prateleiras e tempo, demonstrando também que as interações tempo versus prateleiras e tempo versus posição dos sensores dentro das prateleiras foram significativas.

Tabela 3 - Significâncias do teste F dos dados de temperatura obtidos na estufa A, no decorrer do período de 15 minutos à 24 horas.

Teste F		
Causas da Variação	Estufa com material	Estufa sem material

Prateleiras	* *	* *
Posição dos sensores		
dentro das prateleiras	* *	* *

Tempo	* *	* *
Tempo X Prateleiras	* *	* *
Tempo X Posição dos sensores		
dentro das prateleiras	* *	* *

* * Significativo ao nível de 1% de probabilidade.		

Na Tabela 4, estão apresentadas às significâncias do teste F dos dados referentes à determinação do grau de umidade, revelando diferenças significativas na porcentagem de água das sementes, para as prateleiras e posição dos recipientes dentro das prateleiras da estufa.

Tabela 4 - Significâncias do teste F dos dados do grau de umidade obtidos na estufa A.

Causas da Variação	Teste F
Prateleiras	* *
Posição dos recipientes dentro das prateleiras	* *
* * Significativo ao nível de 1% de probabilidade.	

As temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas diferentes prateleiras da estufa estão apresentadas na Tabela 5, bem como os valores médios de temperatura da estufa e as temperaturas indicadas pelo termômetro.

Observou-se que após três horas a temperatura média da estufa estava em $100,7^{\circ}\text{C}$; logo, ainda não havia retornado à temperatura de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Segundo as RAS (BRASIL, 1992) e a ISTA (1985), a capacidade de aquecimento da estufa deve ser tal que pré-aquecida à temperatura requerida, seguida de abertura para colocar os recipientes, ela retorne à temperatura exigida dentro de aproximadamente 15 minutos. Os sensores localizados na prateleira inferior nunca acusaram a temperatura de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ recomendada pelas RAS. Verificou-se também, que as temperaturas indicadas no termômetro da estufa foram menores que as médias de temperaturas acusadas pelos sensores.

Tabela 5 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa A, com material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Temperatura sensores nas prateleiras (°C)			Médias	Temperatura termômetro (°C)
	Superior	Média	Inferior		
0,25	76,5 b	75,8 c	82,7 a	78,3	76,0
0,50	83,3 c	84,2 b	87,6 a	85,0	79,0
1,00	91,6 b	92,2 ab	92,7 a	92,1	86,0
2,00	98,9 a	98,6 a	96,4 b	98,0	93,0
3,00	102,3 a	101,6 b	98,2 c	100,7	96,0
5,00	105,4 a	103,7 b	99,0 c	102,6	99,0
6,00	104,6 a	103,2 b	98,3 c	102,1	99,0
7,00	104,7 a	103,2 b	98,2 c	102,0	99,0
8,00	104,8 a	103,3 b	98,2 c	102,1	99,0
9,00	104,3 a	102,8 b	97,8 c	101,6	99,0
10,00	105,1 a	103,7 b	98,4 c	102,4	99,0
11,00	105,6 a	104,3 b	98,9 c	102,9	100,0
12,00	105,7 a	104,5 b	99,0 c	103,1	100,0
13,00	105,9 a	104,5 b	99,0 c	103,1	100,0
14,00	107,0 a	105,5 b	99,9 c	104,1	101,0
15,00	106,8 a	105,4 b	99,9 c	104,1	102,0
22,00	108,2 a	106,8 b	101,3 c	105,4	101,0
24,00	107,6 a	106,1 b	100,6 c	104,8	102,0

CV (%)		1,1			

Médias seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

Ainda com relação a esta Tabela, observou-se que ocorreram diferenças significativas nas temperaturas das prateleiras durante todo o período de 24 horas. No decorrer da primeira hora, a temperatura registrada na prateleira inferior foi mais alta que as demais, com exceção do tempo de uma hora em que foi estatisticamente semelhante à da

média. A partir desse período a leitura da temperatura da prateleira superior foi maior do que aquela obtida na prateleira média e esta apresentou valores mais altos que a inferior, excluindo-se o tempo de duas horas em que a temperatura da prateleira superior não diferiu da média. Este fato provavelmente ocorreu, em função do processo de transmissão de calor, de baixo para cima, efetuado neste tipo de estufa. As diferenças de leituras de temperaturas entre as prateleiras foram de 1,1 °C a 7,1 °C em todo o período observado. Embora tenham ocorrido estas diferenças de temperaturas na estufa, os graus de umidade das sementes obtidos nas diferentes prateleiras, apesar de diferirem estatisticamente, ficaram dentro do padrão permitido pelas RAS (BRASIL, 1992), (Tabela 6).

De acordo com as RAS, a diferença entre os resultados de duas determinações não deve exceder de 0,5% e se esta diferença for maior a determinação deverá ser repetida com outras duas subamostras de trabalho, novamente coletadas para esse fim. De modo similar, ANGELINI (s/d) estudando a influência da posição das amostras de sementes de feijão sobre o grau de umidade detectado em laboratório em uma estufa FANEM modelo 306/2, observou que as amostras localizadas nas prateleiras superior e inferior apresentaram um teor de água semelhante entre si, mas significativamente inferior ao apresentado pelas que ficaram na prateleira do meio. O autor justificou o resultado pela possível menor temperatura que 105 ± 3 °C nessas prateleiras. Da mesma

forma, BENEDINI JR. et al (1984) utilizando uma estufa FANEM do tipo convecção gravitacional, constataram que a amostra de soja coletada na prateleira superior apresentou menor grau de umidade do que as situadas nas prateleiras intermediária e inferior, não havendo entretanto, diferenças significativas entre elas.

Os dados da Tabela 6, mostraram que existe diferença significativa no grau de umidade das sementes localizadas na posição posterior, central e anterior da prateleira da estufa. O teor de água das sementes localizadas na posição posterior, tanto na prateleira superior, média e inferior foi significativamente mais alto que as localizadas na posição anterior. Essas diferenças foram de 0,7% para a prateleira superior, 0,6% para a do meio e de 0,5% para a inferior. Os valores de 0,7% e 0,6% estão fora da tolerância permitida. Resultados similares foram obtidos por BENEDINI JR. et al (1984), os quais constataram em uma estufa FANEM também de convecção gravitacional, que o equipamento acusou um decréscimo no grau de umidade das sementes da posição posterior para a anterior da prateleira.

Tabela 6 - Dados médios obtidos na determinação do grau de umidade das sementes submetidas a estufa A, com material, para cada prateleira da estufa e posição dentro da prateleira e coeficiente de variação (CV).

Prateleira	Grau de umidade (%)	Posição dentro da prateleira	Grau de umidade (%)
Superior	10,4 c	Posterior	10,7 a
		Central 1	10,5 b
		Central 2	10,3 c
		Anterior	10,0 d
Média	10,8 a	Posterior	11,0 a
		Central 1	10,9 ab
		Central 2	10,7 b
		Anterior	10,4 c
Inferior	10,7 b	Poterior	10,9 a
		Central 1	10,7 ab
		Central 2	10,6 b
		Anterior	10,4 c
CV(%)		0,8	

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna diferem entre si ao nível de significância de 5%.

Na Tabela 7 estão apresentadas as temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa. Examinando-se a referida Tabela, verificou-se que durante todo o período de exposição das sementes a temperatura diferiu significativamente da posição posterior para a anterior, em todas as prateleiras. As temperaturas da posição posterior foram significativamente maiores que as da anterior, alcançando diferenças de até 18,0 °C, 9,3 °C e 12,0 °C nas prateleiras superior, média e

inferior, respectivamente, no tempo de 15 minutos. As RAS admitem uma variação de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, embora alguns autores como HUNT & PIXTON (1974) e GRABE (1987) cite que a estufa deva ser capaz de manter a temperatura requerida dentro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Esse decréscimo de temperatura, da posição posterior para a anterior, observado nas três prateleiras, durante todo o período de 24 horas, proporcionou uma estimativa de grau de umidade das sementes mais alta da posição posterior para a anterior e fora da tolerância permitida pelas RAS, conforme foi apresentado na Tabela 6.

Tabela 7 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa A, com material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira		
		Posterior	Central	Anterior
0,25	Superior	86,6 a	74,4 b	68,6 c
	Média	82,1 a	72,7 b	72,8 b
	Inferior	89,5 a	81,0 b	77,5 c
0,50	Superior	92,5 a	81,9 b	75,5 c
	Média	89,3 a	82,6 b	80,6 c
	Inferior	93,6 a	86,2 b	83,0 c
1,00	Superior	99,2 a	91,1 b	84,4 c
	Média	95,9 a	91,8 b	88,8 c
	Inferior	97,8 a	91,5 b	88,7 c
2,00	Superior	105,4 a	99,1 b	92,1 c
	Média	101,4 a	98,8 b	95,6 c
	Inferior	101,1 a	95,4 b	92,8 c
3,00	Superior	108,3 a	102,9 b	95,8 c
	Média	103,8 a	102,3 b	98,8 c
	Inferior	102,8 a	97,0 b	94,7 c
5,00	Superior	110,5 a	105,7 b	98,8 c
	Média	104,9 a	104,8 a	101,4 b
	Inferior	103,4 a	97,7 b	95,9 c
6,00	Superior	109,9 a	105,5 b	98,6 c
	Média	104,3 a	104,3 a	101,1 b
	Inferior	102,7 a	97,0 b	95,4 c
7,00	Superior	109,8 a	105,6 b	98,7 c
	Média	104,4 a	104,1 a	101,1 b
	Inferior	102,3 a	97,0 b	95,2 c
8,00	Superior	110,0 a	105,7 b	98,7 c
	Média	104,5 a	104,4 a	101,1 b
	Inferior	102,4 a	97,0 b	95,3 c
9,00	Superior	109,3 a	105,3 b	98,5 c
	Média	103,8 a	103,7 a	100,8 b
	Inferior	101,8 a	96,6 b	94,9 c

Tabela 7 - (continuação) Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa A, com material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira		
		Posterior	Central	Anterior
10,00	Superior	110,4 a	106,0 b	99,0 c
	Média	104,6 a	104,6 a	101,8 b
	Inferior	102,7 a	97,1 b	95,5 c
11,00	Superior	110,7 a	106,4 b	99,7 a
	Média	105,3 a	105,2 a	102,4 b
	Inferior	103,1 a	97,7 b	96,0 c
12,00	Superior	111,0 a	106,5 b	99,7 c
	Média	105,5 a	105,5 a	102,4 b
	Inferior	103,1 a	97,5 b	96,3 c
13,00	Superior	111,0 a	106,8 b	99,8 c
	Média	105,5 a	105,5 a	102,4 b
	Inferior	103,1 a	97,7 b	96,1 c
14,00	Superior	112,6 a	107,8 b	100,6 c
	Média	106,9 a	106,4 a	103,2 b
	Inferior	104,1 a	98,7 b	97,0 c
15,00	Superior	111,7 a	107,8 b	101,0 c
	Média	106,2 a	106,4 a	103,6 b
	Inferior	103,8 a	98,8 b	97,2 c
22,00	Superior	113,0 a	109,2 b	102,6 c
	Média	108,7 a	107,2 b	104,3 c
	Inferior	105,1 a	100,5 b	98,2 c
24,00	Superior	112,6 a	108,6 b	101,7 c
	Média	107,3 a	106,9 a	104,3 b
	Inferior	104,4 a	99,6 b	97,8 c
CV(%)		0,4		

Média seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

As temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas diferentes prateleiras da estufa sem material, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa A, sem material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Temperatura sensores nas prateleiras (°C)			Médias	Temperatura termômetro (°C)
	Superior	Média	Inferior		
0,25	95,4 b	98,1 a	88,0 c	93,8	80,0
0,50	111,7 a	111,0 a	104,6 b	109,1	103,0
1,00	114,7 a	113,2 b	107,4 c	111,8	109,5
2,00	114,3 a	112,5 b	106,5 c	111,1	110,0
3,00	112,7 a	111,1 b	105,2 c	109,7	108,0
5,00	112,7 a	111,1 b	105,3 c	109,7	106,0
6,00	110,5 a	108,9 b	103,0 c	107,5	105,0
7,00	109,0 a	107,6 b	101,9 c	106,2	104,0
8,00	108,6 a	106,7 b	101,0 c	105,4	104,0
9,00	108,4 a	106,7 b	100,7 c	105,2	103,5
10,00	108,5 a	106,8 b	100,3 c	105,2	103,5
11,00	109,3 a	107,5 b	101,5 c	106,1	103,5
12,00	108,6 a	107,2 b	101,2 c	105,7	103,5
13,00	109,0 a	107,6 b	101,5 c	106,1	103,5
14,00	108,3 a	106,7 b	100,9 c	105,3	103,5
15,00	108,2 a	106,6 b	100,7 c	105,2	103,5
22,00	110,7 a	109,1 b	103,2 c	107,7	103,5
24,00	109,3 a	107,7 b	101,5 c	106,2	104,0
CV(%)	1,2				

Médias seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

Como se pode observar, ocorreram diferenças significativas entre as temperaturas das prateleiras superior, média e inferior da estufa durante todo o período

observado, comportamento similar ao da estufa com material. A temperatura registrada na prateleira inferior foi mais baixa que a obtida nas demais durante todo o período de 24 horas e a partir do tempo de uma hora a leitura da temperatura da prateleira superior foi maior do que aquela obtida na prateleira média e esta apresentou valores mais altos que a inferior. As diferenças de leituras de temperaturas entre as prateleiras foram de 7,1 °C a 10,1 °C em todo o período observado. As diferenças de temperatura entre as prateleiras superior e inferior da estufa sem material foram maiores que as observadas na estufa com o material durante todo o período estudado. Este comportamento pode ser justificado, por não ter sido realizado pré-aquecimento na estufa sem o material. Segundo HUNT & PIXTON (1974) e ASAE (1987) as estufas devem operar por várias horas, anteriormente à operação de secagem, para assegurar uniformidade de aquecimento e maior estabilidade de temperatura.

Finalizando o exame da Tabela 8, verificou-se que as temperaturas indicadas no termômetro, também como na estufa com material, foram menores que as médias de temperaturas acusadas pelos sensores.

Na Tabela 9 estão apresentadas as temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa sem material. Os dados mostraram que, durante todo o período de exposição das sementes, a temperatura diferiu significativamente da posição posterior para a anterior em todas as prateleiras. As temperaturas da posição posterior foram mais altas do que as da anterior, alcançando diferenças de até 21,2 °C, 11,3 °C e 11,3 °C para as prateleiras superior, média e inferior, respectivamente no tempo de 15 minutos. Apresentando portanto, comportamento similar ao da estufa com material.

Estes resultados confirmaram que, a desuniformidade de temperatura entre e dentro das prateleiras da estufa é por causa do equipamento. De acordo com as RAS (BRASIL, 1992), ISTA (1985) e ASAE (1987) a estufa utilizada na determinação do grau de umidade das sementes deve ser capaz de manter uma temperatura uniformemente distribuída em seu interior e temperatura específica ao nível da prateleira.

As informações obtidas neste estudo, de uma maneira abrangente, permitiram verificar que a estufa do tipo convecção gravitacional é menos adequada para determinar o grau de umidade das sementes.

Tabela 9 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores em três posições nas prateleiras da estufa A, sem material, no decorrer do período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira		
		Posterior	Central	Anterior
0,25	Superior	106,2 a	94,8 b	85,0 c
	Média	104,2 a	97,2 b	92,9 c
	Inferior	94,7 a	86,0 b	83,4 c
0,50	Superior	116,9 a	112,5 b	105,6 c
	Média	113,5 a	110,9 b	108,7 c
	Inferior	109,0 a	103,5 b	101,3 c
1,00	Superior	119,0 a	115,7 b	109,5 c
	Média	114,6 a	113,4 a	111,7 b
	Inferior	111,2 a	106,2 b	104,7 c
2,00	Superior	118,1 a	115,2 b	109,5 c
	Média	113,5 a	112,7 a	111,3 b
	Inferior	110,1 a	105,5 b	104,1 c
3,00	Superior	116,5 a	113,6 b	108,0 c
	Média	112,1 a	111,6 a	109,8 b
	Inferior	108,6 a	104,3 b	102,7 c
5,00	Superior	116,5 a	113,5 b	108,0 c
	Média	113,0 a	110,9 b	109,3 c
	Inferior	108,6 a	104,7 b	102,7 c
6,00	Superior	114,4 a	111,4 b	105,7 c
	Média	109,8 a	109,4 a	107,5 b
	Inferior	106,6 a	101,9 b	100,5 c
7,00	Superior	112,8 a	110,0 b	104,2 c
	Média	108,2 a	108,3 a	106,2 b
	Inferior	105,7 a	100,7 b	99,3 c
8,00	Superior	112,6 a	109,5 b	103,5 c
	Média	107,3 a	107,2 a	105,5 b
	Inferior	104,8 a	99,8 b	98,5 c

Tabela 9 - (continuação) Temperaturas médias acusadas pelos sensores em três posições nas prateleiras da estufa A, sem material, no período de 24 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira	Posterior	Central Anterior
9,00	Superior	112,6 a	109,3 b	103,1 c
	Média	107,0 a	107,2 a	105,5 b
	Inferior	104,4 a	99,4 b	98,2 c
10,00	Superior	112,6 a	109,4 b	103,5 c
	Média	107,7 a	107,3 a	105,5 b
	Inferior	102,7 a	99,9 b	98,5 c
11,00	Superior	113,6 a	109,9 b	104,2 c
	Média	108,5 a	107,9 b	106,2 b
	Inferior	105,1 a	100,4 b	99,1 c
12,00	Superior	112,7 a	109,7 b	103,5 c
	Média	107,9 a	107,9 a	105,7 b
	Inferior	104,8 a	100,0 b	98,9 b
13,00	Superior	113,5 a	109,9 b	103,6 c
	Média	108,7 a	108,3 a	106,0 b
	Inferior	105,3 a	100,2 b	98,9 c
14,00	Superior	112,5 a	109,2 b	103,1 c
	Média	107,4 a	107,2 a	105,3 b
	Inferior	104,4 a	99,8 b	98,5 c
15,00	Superior	112,5 a	108,8 b	103,1 c
	Média	107,3 a	107,2 a	105,3 b
	Inferior	104,2 a	99,5 b	98,5 b
22,00	Superior	114,3 a	111,5 b	106,2 c
	Média	111,1 a	108,9 b	107,2 c
	Inferior	106,3 a	102,8 b	100,6 c
24,00	Superior	113,6 a	110,1 b	104,2 c
	Média	108,8 a	108,2 a	106,2 b
	Inferior	105,1 a	100,4 b	98,9 c
CV(%)		0,5		

Média seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

4.1.2. Estufa B

As significâncias do teste F dos dados de temperatura, encontram-se na Tabela 10, indicando que não houve diferença significativa nas leituras de temperaturas acusadas pelos sensores na estufa, com e sem material, para prateleiras, posição dos sensores dentro das prateleiras e para as interações tempo versus prateleiras e tempo versus posição dos sensores dentro das prateleiras, demonstrando também que houve diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade para o fator tempo.

Tabela 10 - Significâncias do teste F dos dados de temperatura obtidos na estufa B, no período de 15 minutos à 17 horas.

Causas da Variação	Teste F	
	Estufa com material	Estufa sem material
Prateleiras	NS	NS
Posição dos sensores dentro das prateleiras	NS	NS
Tempo	* *	* *
Tempo X Prateleiras	NS	NS
Tempo X Posição dos sensores dentro das prateleiras	NS	NS
NS - Não significativo		
* * - Significativo ao nível de 1% de probabilidade		

Na Tabela 11, estão apresentadas às significâncias do teste F dos dados referentes à determinação do grau de umidade, mostrando que não ocorreram diferenças significativas na porcentagem de água das sementes, para as prateleiras e posição dos recipientes dentro das prateleiras da estufa.

Tabela 11 - Significâncias do teste F dos dados do grau de umidade obtidos na estufa B.

Causas da Variação	Teste F
Prateleiras	NS
Posição dos recipientes dentro das prateleiras	NS
NS - Não significativo	

As temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas diferentes prateleiras da estufa estão apresentadas na Tabela 12, bem como os valores médios de temperatura da estufa e as temperaturas indicadas pelo termômetro.

Observou-se que em 15 minutos a temperatura da estufa já havia retornado à temperatura de 103 ± 2 °C, estando de acordo com as RAS. Este comportamento não foi verificado na estufa A, concordando com as informações de HUNT & NEUSTADT (1966) que também observaram que estufas com ar forçado recuperam sua temperatura inicial mais

rapidamente que estufas de convecção gravitacional. HUNT & PIXTON (1974) afirmaram que as estufas de ar forçado são preferidas para determinação do grau de umidade. Segundo recomendações das RAS (BRASIL, 1992) e da ISTA (1985) no método da estufa a baixa temperatura, deve-se manter a temperatura em 103 ± 2 °C; logo a estufa esteve dentro da temperatura indicada durante o período de 17 horas, tanto para a prateleira superior como para a inferior, com exceção dos períodos de 30 minutos e 1 hora. Observou-se, também, que as temperaturas indicadas pelo termômetro da estufa foram semelhantes as médias de temperaturas acusadas pelos sensores.

Tabela 12 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa B, com material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Temperatura sensores nas prateleiras (°C)		Médias	Temperatura termômetro (°C)
	Superior	Inferior		
0,25	103,0 a	102,2 a	102,6	102,0
0,50	106,7 a	105,6 b	106,2	106,0
0,75	103,2 a	102,1 b	102,6	103,0
1,00	105,4 a	104,7 a	105,0	105,0
2,00	103,5 a	102,8 a	103,2	103,0
3,00	103,7 a	103,3 a	103,5	103,0
5,00	103,4 a	102,6 a	103,0	103,0
9,00	104,0 a	103,2 a	103,6	103,0
11,00	103,2 a	102,3 b	102,8	103,0
13,00	102,5 a	101,6 b	102,1	103,0
15,00	101,4 a	100,3 b	100,8	102,0
17,00	103,5 a	102,6 b	103,1	103,0
CV(%)	0,8			

Médias seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

O exame da tabela permitiu verificar que em determinados períodos de exposição ocorreram diferenças significativas entre as prateleiras superior e a inferior da estufa, embora a temperatura da superior não tenha sido mais alta em 1,1 °C que a da inferior, durante todo o período de 17 horas. Este fato provavelmente ocorreu, em função do processo de transmissão de calor efetuado neste tipo de estufa. Essa pequena diferença de temperatura entre as prateleiras não interferiu no grau de umidade das sementes,

que não diferiu estatisticamente e ficou dentro do padrão permitido pelas RAS (Tabela 13).

Tabela 13 - Dados médios obtidos na determinação do grau de umidade das sementes submetidas a estufa B, com material, para cada prateleira da estufa e posição dentro da prateleira e coeficiente de variação (CV).

Prateleira	Grau de umidade (%)	Posição dentro da prateleira	Grau de umidade (%)
Superior	6,8 a	Posterior	6,9 a
		Central 1	6,8 a
		Central 2	6,8 a
		Anterior	6,8 a
Inferior	6,9 a	Posterior	6,8 a
		Central 1	6,9 a
		Central 2	7,0 a
		Anterior	7,0 a
CV(%)		2,4	

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna diferem entre si ao nível de significância de 5%.

Os dados apresentados nesta Tabela mostraram, também, que não existiu diferença significativa na estimativa do grau de umidade das sementes localizadas na posição posterior, central e anterior da estufa em ambas as prateleiras. Esses resultados concordaram com os obtidos por MATTHEWS (1962), que estudando o efeito da posição da amostra de sementes de trigo dentro de uma estufa com circulação de ar, utilizando dois níveis de umidade (12% e 28%), encontrou uma variação na porcentagem de água da

posição posterior para a anterior da prateleira de 0,1% e de 0,2-0,3% pelo uso de diferentes prateleiras na estufa. Outros trabalhos com resultados similares foram obtidos por WARNER & BROWNE (1963) que encontraram uma variação de até 0,3% dentro e entre prateleiras e por HUNT & NEUSTADT (1966), que obtiveram uma variação de 0,1% no grau de umidade devido a posição das amostras nas diferentes prateleiras da estufa com ar forçado.

Na Tabela 14 estão apresentadas às temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa. Como se observou, durante todo o período de exposição das sementes na estufa a leitura da temperatura da prateleira inferior não diferiu estatisticamente da posição posterior para a anterior. Na prateleira superior a temperatura registrada na posição anterior da estufa foi menor que a localizada na posição central e posterior; porém essa diferença não ultrapassou 3,1 °C durante todo o período de 17 horas, não interferindo no grau de umidade das sementes da posição posterior para a anterior em ambas as prateleiras, ficando dentro da tolerância permitida (Tabela 13).

Tabela 14 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa B, com material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira		
		Posterior	Central	Anterior
0,25	Superior	103,5 a	104,3 a	101,2 b
	Inferior	102,0 a	102,8 a	101,8 a
0,50	Superior	107,0 a	108,0 a	105,0 b
	Inferior	105,5 a	106,3 a	105,1 a
0,75	Superior	103,6 a	104,2 a	101,7 b
	Inferior	101,3 a	102,4 a	102,5 a
1,00	Superior	105,7 a	106,5 a	103,9 b
	Inferior	104,4 a	104,9 a	104,8 a
2,00	Superior	104,0 a	104,5 a	102,1 b
	Inferior	102,2 a	103,1 a	103,1 a
3,00	Superior	104,2 a	104,5 a	102,5 b
	Inferior	103,8 a	103,2 a	103,0 a
5,00	Superior	103,7 ab	104,0 a	102,4 b
	Inferior	102,4 a	102,5 a	103,0 a
9,00	Superior	104,2 ab	104,9 a	102,9 b
	Inferior	103,1 a	103,2 a	103,4 a
11,00	Superior	103,6 a	104,2 a	101,9 b
	Inferior	101,9 a	102,5 a	102,5 a
13,00	Superior	102,7 ab	103,5 a	101,3 b
	Inferior	101,2 a	101,8 a	102,0 a
15,00	Superior	101,8 a	102,3 a	100,0 b
	Inferior	99,4 a	100,5 a	100,9 a
17,00	Superior	104,1 a	104,7 a	101,9 b
	Inferior	101,9 a	103,2 a	102,7 a
CV(%)		0,7		

Média seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

As temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas diferentes prateleiras da estufa, sem material, estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados nas prateleiras da estufa B, sem material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Temperatura sensores nas prateleiras (°C)		Médias	Temperatura termômetro (°C)
	Superior	Inferior		
0,25	54,1 a	53,9 a	54,0	50,0
0,50	94,7 a	93,8 a	94,2	90,0
0,75	102,7 a	101,7 a	102,2	101,0
1,00	105,9 a	104,9 a	105,4	103,5
2,00	103,7 a	102,7 a	103,2	103,0
3,00	104,9 a	104,0 a	104,4	103,0
5,00	103,4 a	102,5 a	102,9	103,0
9,00	104,3 a	103,4 a	103,9	103,0
11,00	103,9 a	103,0 a	103,4	102,0
13,00	103,7 a	102,6 a	103,2	104,0
15,00	103,9 a	102,9 a	103,4	103,5
17,00	104,4 a	103,3 a	103,8	104,0
CV(%)	1,3			

Médias seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

Examinando-se a referida Tabela verificou-se que não ocorreram diferenças significativas entre as prateleiras superior e inferior durante todo o período de 17 horas. Observou-se também que as temperaturas indicadas pelo termômetro da estufa foram semelhantes às médias de

temperatura acusadas pelos sensores, confirmando os resultados obtidos na estufa com material.

Na Tabela 16 estão apresentadas às temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa sem material. Os dados mostraram que a partir do tempo de 45 minutos não ocorreram diferenças significativas na temperatura dos sensores localizados na posição posterior, central e anterior das prateleiras superior e inferior da estufa. Esta constatação está em consonância com os resultados alcançados na estufa com material.

As informações obtidas com as estufas com e sem material, de uma maneira abrangente, permitiram verificar que o comportamento delas é similar com relação a distribuição de temperatura, e que a estufa do tipo mecânico de ar forçado é mais adequada para determinar o grau de umidade das sementes, por estar de acordo com as recomendações de HUNT & PIXTON (1974); ISTA (1985); ASAE (1987); GRABE (1987) e RAS (BRASIL, 1992). Porém, segundo as RAS (BRASIL, 1992) a estufa do tipo mecânico de ar forçado não é adequada para o método 105 °C, com sementes inteiras.

Pelos resultados obtidos nesta pesquisa, foi constatado que o método utilizado no monitoramento da temperatura permitiu a obtenção de um grande número de dados de forma precisa e eficaz, conforme pode ser observado pelos baixos valores de CV encontrados na análise.

Tabela 16 - Temperaturas médias acusadas pelos sensores localizados em três posições nas prateleiras da estufa B, sem material, no decorrer do período de 17 horas e coeficiente de variação (CV).

Tempo (horas)	Prateleira	Temperatura dos sensores (°C)		
		Posição dentro da prateleira		
		Posterior	Central	Anterior
0,25	Superior	54,4 ab	55,7 a	52,3 b
	Inferior	54,1 ab	56,1 a	51,4 b
0,50	Superior	94,4 ab	96,8 a	92,7 b
	Inferior	94,1 ab	95,4 a	91,9 b
0,75	Superior	102,8 a	104,0 a	101,3 a
	Inferior	101,6 a	102,2 a	101,5 a
1,00	Superior	106,1 a	107,2 a	104,4 a
	Inferior	104,8 a	105,5 a	104,5 a
2,00	Superior	104,0 a	104,2 a	102,7 a
	Inferior	102,8 a	102,5 a	102,7 a
3,00	Superior	105,1 a	105,7 a	103,8 a
	Inferior	104,5 a	103,9 a	103,5 a
5,00	Superior	103,6 a	104,0 a	102,5 a
	Inferior	102,6 a	102,5 a	102,4 a
9,00	Superior	104,4 a	105,0 a	103,6 a
	Inferior	103,8 a	103,3 a	103,2 a
11,00	Superior	103,9 a	104,8 a	102,8 a
	Inferior	103,7 a	103,0 a	102,3 a
13,00	Superior	104,0 a	104,7 a	102,5 a
	Inferior	102,0 a	102,7 a	103,1 a
15,00	Superior	104,2 a	104,7 a	102,8 a
	Inferior	102,6 a	102,8 a	103,1 a
17,00	Superior	104,7 a	105,4 a	103,2 a
	Inferior	102,6 a	103,4 a	103,7 a
CV(%)		1,4		

Media seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si ao nível de significância de 5%.

4.2. Estudo 2

Este estudo teve por objetivo comparar os resultados obtidos, para o grau de umidade em sementes de milho e soja, pelos métodos da estufa e de Karl Fischer.

Curvas de secagem foram desenvolvidas para sementes de milho e soja para determinar os efeitos da temperatura, tempo de secagem na porcentagem de água obtida pelo método da estufa. As curvas de secagem são mostradas nas figuras de 3 a 10. Os graus de umidade determinados pelo método de Karl Fischer estão indicados por uma linha reta nos gráficos.

O tempo de secagem na estufa requerido para o grau de umidade coincidir com o resultado obtido pelo método de Karl Fischer, pode ser observado nas figuras de 3 a 10 pelo ponto de intersecção da curva de secagem com a linha correspondente ao valor de Karl Fischer, conforme procedimento estabelecido pelo Comitê de Umidade de Sementes da ISTA 1989-1992 (GRABE, 1992).

Os valores mais altos da curva de secagem em relação ao método de Karl Fischer, são aparentemente devidos a liberação de substâncias voláteis (BENJAMIN & GRABE, 1988). Segundo GRABE (1989), a perda de peso durante a secagem é devida à perda de água e outros compostos voláteis, adição de água por decomposição química e redução da matéria seca por decomposição. De acordo com este autor os períodos de secagem em métodos oficiais precisam ser

escolhidos para deixar certa quantidade de água na semente para compensar o peso dos compostos voláteis liberados.

O teor de água inicialmente utilizado de 11,2% para sementes de milho, resultado obtido pelo método oficial da estufa à 105 °C correspondeu no método de Karl Fischer ao valor de 13,3%. Na figura 3, observou-se que na temperatura de 105 °C, utilizando sementes inteiras, os valores da estufa coincidiram com o método de Karl Fischer em 240 horas. TILLMANN et al (1991) obtiveram para sementes inteiras de milho em estufa à 105 °C e com grau de umidade de 17,4% valores coincidentes com o método de Karl Fischer em 72 horas e com 12,0% não foi removida toda a água da semente em 264 horas. Estes resultados estão de acordo com os apresentados nesta pesquisa, ou seja, o teor de água foi removido mais rapidamente das sementes com alto grau de umidade.

BENJAMIN & GRABE (1988), obtiveram para sementes de gramíneas de clima temperado teores de água em estufa a 90, 100 e 105 °C geralmente mais baixos que os obtidos no método de Karl Fischer. As exceções foram os lotes com alta umidade em que os valores de Karl Fischer foram alcançados após extensos períodos de secagem a 100 e 105 °C.

Figura 3. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 105 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

O método da ISTA para determinação do grau de umidade em sementes de milho foi comparado com a secagem de sementes inteiras a 103 ± 2 °C até peso constante. O teor de água obtido pelo método da ISTA foi 14,69% no local A e 11,68% no local B e na temperatura de 103 °C foi de 14,47% após 216 horas e 11,47% após 264 horas, respectivamente para os locais A e B, obtendo diferenças entre as metodologias de 0,2% (KLITGARD, 1978).

A secagem de sementes até peso constante em diferentes temperaturas mostrou que a determinação do grau de umidade pelo procedimento da estufa é dependente da temperatura de secagem. Sementes de milho inteiras, secadas em estufa com circulação de ar em 6 temperaturas, variando de 94 a 105 °C alcançaram peso constante após cerca de 150 horas em 6 conteúdos de água variando de 10,5% a 11,4% (HART et al, 1959).

GRABE (1989 e 1990) indicou para sementes inteiras de milho a temperatura de 103 °C e o período de 72 horas, como método da estufa que apresentou resultados equivalentes ao método básico de referência estufa à vácuo a 100 °C. Entretanto, este método da estufa diferiu do método de Karl Fischer em oito amostras de sementes de milho de 0,16 a 1,71% (HART & GOLUMBIC, 1962). HART (1972) identificou muitos compostos voláteis liberados pelo milho durante o aquecimento a 103 °C por 72 horas. Estes compostos incluíram CO₂, NH₃, aminas, carbonilas, ácidos e alcoóis em adição à água. Estas perdas causaram erros na determinação

do grau de umidade de cerca de 0,2% a 0,9% na secagem de milho. Entretanto, segundo GRABE (1990), a perda de substâncias voláteis não pode ser evitada em secagem a baixas temperaturas, como em estufa à vácuo a 50 °C.

Na temperatura de 130 °C, os resultados coincidiram com o método de Karl Fischer, em 29 horas, para sementes inteiras (figura 4) e em 51 horas para moídas (figura 5). Estes resultados discordaram dos obtidos por BENJAMIN & GRABE (1988) que trabalhando com sementes inteiras e moídas de 6 espécies observaram que a secagem das sementes moídas em estufa com circulação de ar, foi mais rápida do que em sementes inteiras. GRABE (1984), observou que a moagem das sementes encurta o período de secagem, mas introduz erros devido à perda de água durante a moagem.

Neste estudo o método da estufa que empregou o uso de sementes moídas não pode ser adequadamente avaliado, devido provavelmente a perda de água ocorrida durante a moagem das sementes pelo aquecimento observado no moinho. A exposição das sementes ao ar durante a moagem, e o excessivo aquecimento de alguns moinhos, podem alterar o grau de umidade durante a moagem (HUNT & PIXTON, 1974 e GRABE, 1989). WILLIAMS & SIGURDSON (1978) testaram 4 moinhos e observaram que todas as amostras perderam água quando o grau de umidade da semente era cerca de 10%. Perdas de água de 0,38 e 0,57% foram encontradas na moagem de sementes de milho com grau de umidade de 13,7 e 17,6%, respectivamente (HART & GOLUMBIC, 1963). A moagem é uma das maiores fontes

de erros e pode causar uma variação de 1% no grau de umidade (HENDERSON, 1991).

Figura 4. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

Figura 5. Graus de umidade de sementes moídas de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

BENJAMIN & GRABE (1988), afirmaram que a moagem das sementes diminuiu o tempo requerido para secagem e citaram como desvantagens da moagem o preço do moinho, o tempo e os trabalhos gastos para a moagem e a possibilidade da introdução de erros na determinação, por que com a moagem da semente pode haver ganho ou perda de água rapidamente quando as sementes são expostas ao ar. Entretanto, a moagem deve ser recomendada para as espécies em que o uso de sementes inteiras requeiram extensos períodos de secagem. De acordo com o Comitê de Umidade de Sementes da ISTA 1989-1992, devem-se usar sementes inteiras se puderem ser convenientemente secadas em um período de tempo inferior a 24 horas (GRABE, 1992).

Pelas informações obtidas neste estudo, verificou-se que o método oficial da estufa à 105 °C, não se mostrou adequado para o milho, por subestimar a porcentagem de água das sementes. A temperatura de 130 °C e o uso de sementes inteiras foi a metodologia mais adequada para a determinação do grau de umidade de sementes de milho, em razão dos resultados da determinação de umidade, obtidos por este método da estufa, terem coincidido com o método de Karl Fischer em menos tempo.

O teor de água inicialmente proposto de 10,7% para sementes de soja, resultado obtido pelo método oficial da estufa à 105 °C correspondeu no método de Karl Fischer ao valor de 10,6%. Os graus de umidade das sementes obtidos na estufa em concordância com os resultados do método de Karl

Fischer, foram obtidos na temperatura de 105 °C em 14 horas e 40 minutos (figura 6). Na temperatura de 103 °C, com o uso de sementes moídas, não foi possível estimar um tempo de exposição no período de 26 horas (figura 7). Na temperatura de 130 °C, foram obtidos graus de umidade das sementes na estufa, em concordância com os resultados do método de Karl Fischer, em 2 horas (figura 8).

Figura 6. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 105 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

Figura 7. Graus de umidade de sementes moidas de soja, obtidos em estufa a temperatura de 103 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

Figura 8. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF).

TILLMANN et al (1991), obtiveram para soja grau de umidade das sementes na estufa em concordância com o método de Karl Fischer, na temperatura de 105 °C em 8 horas e 40 minutos para o teor de água de 17,4% e em 26 horas e 40 minutos para o de 9,6%. Estes resultados estão em consonância com os obtidos neste experimento, ou seja, o teor de água foi removido mais rapidamente das sementes com alto grau de umidade.

Novamente, na metodologia em que foi utilizada sementes moídas, observou-se aquecimento no moinho, portanto a mesma não pode ser adequadamente avaliada. GRABE (1992), conduziu muitos testes com sementes moídas de *Trifolium pratense* L., *Trifolium repens* L., *Trifolium incarnatum* L., *Trifolium subterraneum* L. e *Medicago sativa* L., na tentativa de encurtar o período de secagem; entretanto, a moagem de sementes destas espécies não foi recomendada por causa da maior variabilidade dos resultados.

O método da ISTA para determinar o grau de umidade de soja (estufa 103 °C/17 horas, com exigência de moagem das sementes), foi comparado com o método de Karl Fischer, obtendo-se uma diferença de -0,88% entre o teor de água obtido pelo método de Karl Fischer (7,32%) e o da ISTA (6,44%), (GRABE, 1984). GRABE (1989 e 1990) citou para sementes moídas de soja a temperatura de 130 °C e o período de 1 hora, como o método da estufa que apresentou resultados equivalentes ao método básico de referência estufa à vácuo a 100 °C. Este método da estufa diferiu do método de Karl

Fischer em cinco amostras de sementes de soja de 0,54 a 0,65% (HART & GOLUMBIC, 1962).

HARTWIG & HURBURGH (1989), justificaram o uso do método da estufa com sementes inteiras para determinação do grau de umidade em soja, mostrando que o método da AOCS, que utiliza sementes inteiras, apresentou resultados comparáveis ao método de 2 estágios utilizado na USDA, requerendo período de secagem a temperatura ambiente de 14-16 horas antes da moagem. Segundo os autores, o método com sementes inteiras é mais simples e fácil de ser conduzido, sendo realizado em menos tempo.

De acordo com os resultados obtidos neste estudo com sementes de soja, constatou-se que o tempo de permanência das sementes na estufa à temperatura de 105 °C pode ser reduzido, embora quando as sementes foram expostas a um período de 24 horas a porcentagem de água tenha diferido do método de Karl Fischer em 0,1%. Além desta temperatura, que é indicada pelas RAS, a de 130 °C também pode ser utilizada para a determinação do grau de umidade destas sementes.

Das metodologias utilizadas, a temperatura de 130 °C e o uso de sementes inteiras foi a alternativa mais prática para sementes de milho e soja e foi avaliada com os demais níveis de umidade pré-estabelecidos. Uma vantagem do uso da temperatura de secagem a 130 °C é que a estufa pode ser utilizada várias vezes por dia e aumentar o número de amostras testadas (BENJAMIN & GRABE, 1988). De acordo com

GRABE (1990), métodos que utilizam sementes inteiras devem ser avaliados como opcionais quando o tempo não é um fator limitante.

Os teores de água utilizados de 12,8% e 16,2% para sementes de milho e de 12,4% e 16,0% para as de soja, resultados obtidos pelo método oficial da estufa à 105 °C, corresponderam no método de Karl Fischer aos valores de 15,0% e 17,1% em milho e 12,4% e 14,6% em soja.

Para o milho, na temperatura de 130 °C, os teores de água de 13,3%, 15,0% e 17,1% coincidiram com o método de Karl Fischer em 29 horas, 17 horas e 22 minutos e em 3 horas e 42 minutos, respectivamente (figura 9). Utilizando-se sementes de soja, os valores coincidiram em 29 horas, 17 horas e 22 minutos e em 3 horas e 42 minutos respectivamente, para os teores de água de 13,3%, 15,0% e de 17,1% (figura 10).

Observou-se nas figuras 9 e 10, que a água foi removida mais rapidamente das sementes com alta umidade. Estes resultados discordaram dos obtidos por JINDAL & SIEBENMORGEN (1987), que constataram que amostras de sementes inteiras de arroz com baixa umidade, requerem menor período de tempo na estufa para determinação do grau de umidade, que o requerido por amostras com alta umidade. Entretanto, resultados similares foram obtidos por GRABE (1987) que verificou que o período de secagem a 130 °C necessário para obter porcentagens de água em concordância com o método de Karl Fischer nos níveis de umidades baixo

(4-7%), médio (7-11%) e alto (12-16%) foram 6, 3 e 2 horas para *Lolium perenne* L., 3, 2 e 0,7 horas para *Dactylis glomerata* L. e 3, 3 e 0,5 horas para *Poa pratensis* Huds. Segundo o autor, não é possível selecionar um período de secagem na estufa que seja igualmente preciso para todos os níveis de umidade de uma espécie e que isto é uma falha inerente do método da estufa e que precisa ser aceita.

$$KF = 17,1 \quad y = x^2/0,0508x^2+0,0309x-0,0125 \quad r^2 = 0,99$$

$$KF = 15,0 \quad y = x^2/0,0634x^2+0,0589x-0,0217 \quad r^2 = 0,98$$

$$KF = 13,3 \quad y = x^2/0,0706x^2+0,1385x-0,1522 \quad r^2 = 0,98$$

Figura 9. Graus de umidade de sementes inteiras de milho, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF) em três níveis de umidade.

KF = 14,6	$y = x^2/0,0584x^2+0,0039x+0,0058$	$r^2 = 0,99$
KF = 12,4	$y = x^2/0,0731x^2+0,0096x+0,0075$	$r^2 = 0,99$
KF = 10.6	$y = 12,2065x/(0,3129+x)$	$r^2 = 0,97$

Figura 10. Graus de umidade de sementes inteiras de soja, obtidos em estufa a temperatura de 130 °C e pelo método de Karl Fischer (KF) em três níveis de umidade.

BENJAMIN & GRABE (1988) também observaram que nas temperaturas de 90, 100, 105 e 130 °C, a água foi removida mais rapidamente das sementes com alta umidade. Porcentagens de água em concordância com os resultados do método de Karl Fischer foram obtidos após 2, 1 e 0,5 horas para amostras de baixa, média e alta umidade em *Agrostis tenuis* L., 7, 3 e 2 horas em *Festuca arundinacea* Schreb e 6, 3 e 2 horas em *Festuca rubra* L. De acordo com os autores, a água é retida nas sementes com uma energia que aumenta com a redução da umidade e, quando expostas a mesma temperatura de secagem, é removida mais rapidamente das sementes com alta umidade por que a água está presa menos firmemente que em sementes secas. O Comitê de Umidade de Sementes da ISTA (1989-1992), estabeleceu para calibração dos métodos da estufa para determinação do grau de umidade com o método de Karl Fischer a faixa de umidade normalmente encontrada no comércio de sementes.

O tempo de permanência das sementes na estufa, para determinação do grau de umidade, variou com o teor de água das sementes. Entretanto, seria impossível estabelecer mais de um período de secagem para cada espécie, uma vez que seria necessário o conhecimento do grau de umidade antes de se efetuar a determinação. Por isso, procurou-se determinar, para os três níveis de umidade estudados por espécie, um único período de permanência das sementes na estufa, que apresentasse um desvio no teor de água em relação ao obtido no método de Karl Fischer de $\pm 0,5\%$, valor máximo permitido

entre as repetições na determinação do grau de umidade pelo método da estufa. Na temperatura de 130 °C, substituiu-se na equação ajustada para sementes de milho e soja, os valores de Karl Fischer acrescidos de $\pm 0,5\%$ e foi possível determinar um único período de exposição na estufa para dois níveis de umidade estudados em cada espécie. O tempo de permanência na estufa estabelecido para sementes de milho, nos níveis de umidade de 13,3 e 15,0% foi de 17 horas e 30 minutos e para sementes de soja foi de 1 hora e 50 minutos para os níveis de umidade de 10,6% e 12,4%. Os resultados obtidos na aferição do tempo de exposição estabelecido para estas espécies são apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Observou-se na Tabela 17, que para as dezesseis amostras de sementes de milho o desvio máximo obtido pelo método da estufa em relação ao de Karl Fischer foi de 0,4% para o grau de umidade de 13,3% e de 0,2% para o de 15,0%. Para a soja foi de 0,4% para o grau de umidade de 10,6% e de 0,3% para o de 12,4% (Tabela 18). Portanto, dentro do limite de 0,5% estabelecido.

Tabela 17 - Aferição do tempo de exposição de 17:30 horas na estufa a 130° C para sementes de milho com dois níveis de umidade.

Estufa 130° C / 17:30 horas				
Nº de amostras	KF = 13,3%		KF = 15,0%	
	Grau de Umidade (%)	Desvios (%)	Grau de Umidade (%)	Desvios (%)
1	12,9	- 0,4	14,9	- 0,1
2	13,1	- 0,2	14,8	- 0,2
3	13,0	- 0,3	15,0	-
4	12,9	- 0,4	14,9	- 0,1
5	12,9	- 0,4	14,8	- 0,2
6	13,0	- 0,3	14,8	- 0,2
7	12,9	- 0,4	14,9	- 0,1
8	13,0	- 0,3	14,9	- 0,1
9	13,0	- 0,3	15,0	-
10	13,2	- 0,1	14,9	- 0,1
11	13,0	- 0,3	15,0	-
12	13,1	- 0,2	14,9	- 0,1
13	13,0	- 0,3	14,8	- 0,2
14	13,1	- 0,2	14,9	- 0,1
15	13,0	- 0,3	15,1	+ 0,1
16	13,0	- 0,3	15,0	-
Media	13,0		14,9	
Desvio máximo		0,4		0,2

Tabela 18 - Aferição do tempo de exposição de 1:50 horas na estufa a 130° C para sementes de soja com dois níveis de umidade.

Nº de amostras	Estufa 130° C / 1:50 horas			
	KF = 10,6%		KF = 12,4%	
	Grau de Umidade (%)	Desvios (%)	Grau de Umidade (%)	Desvios (%)
1	10,9	+ 0,3	12,7	+ 0,3
2	10,6	-	12,6	+ 0,2
3	10,6	-	12,6	+ 0,2
4	10,9	+ 0,3	12,6	+ 0,2
5	10,8	+ 0,2	12,6	+ 0,2
6	10,7	+ 0,1	12,6	+ 0,2
7	10,9	+ 0,3	12,7	+ 0,3
8	10,9	+ 0,3	12,4	-
9	10,5	- 0,1	12,7	+ 0,3
10	10,6	-	12,7	+ 0,3
11	10,9	+ 0,3	12,6	+ 0,2
12	10,7	+ 0,1	12,6	+ 0,2
13	10,6	-	12,6	+ 0,2
14	11,0	+ 0,4	12,7	+ 0,3
15	10,9	+ 0,3	12,5	+ 0,1
16	10,6	-	12,6	+ 0,2
Média	10,8		12,6	
Desvio máximo		0,4		0,3

Os resultados deste estudo permitiram constatar que o tempo de permanência das sementes na estufa, para a determinação do grau de umidade, foi reduzido com a elevação do teor de água das sementes. Aparentemente, o fato ocorreu em função da manutenção dos maiores fluxos de perda de água, presentes no início da secagem nas sementes mais úmidas e durante todo o processo.

Os teores de água utilizados de 11,2%, 12,8% e 16,2% para sementes de milho e de 10,7%, 12,4% e 16,0% para as de soja, resultados obtidos pelo método oficial da estufa à 105 °C corresponderam no método de Karl Fischer aos valores de 13,3%, 15,0% e 17,1% em milho e 10,6%, 12,4% e 16,6% em soja. O método da estufa à 105 °C subestimou a porcentagem de água das sementes de milho nos três níveis de umidade e na soja os teores de água de 10,7% e 12,4% corresponderam aos valores obtidos no método de Karl Fischer, entretanto na umidade mais alta a porcentagem de água foi subestimada pelo método da estufa.

As informações obtidas neste estudo, de uma maneira abrangente permitem verificar que há diversas metodologias oficiais para determinação do grau de umidade de sementes de milho e soja, e que não há um consenso geral, entre países de qual a metodologia é a mais indicada para a determinação do grau de umidade de cada espécie.

O método oficial de determinação do grau de umidade mais utilizado no Brasil (estufa 105 °C), indica o mesmo tempo e a mesma temperatura para todas as espécies.

Entretanto, os resultados obtidos para sementes de milho e soja mostram que um único procedimento de estufa não pode ser usado com a mesma precisão para sementes de todas as espécies, confirmando os resultados obtidos por HART et al (1959) e GRABE (1987 e 1989).

5. CONCLUSÕES

A reunião das informações fornecidas pelo presente trabalho, permite as seguintes conclusões:

- A estufa do tipo mecânico de ar forçado é mais indicada para determinação do grau de umidade das sementes.

- O método oficial de determinação do grau de umidade das sementes (estufa 105 °C) precisa ser revisado para a obtenção de resultados com maior precisão.

- O tempo de permanência das sementes na estufa, para determinação do grau de umidade, varia conforme o teor de água das sementes e a temperatura utilizada.

- A temperatura de 130 °C é a mais indicada para determinação do grau de umidade de sementes inteiras de milho.

- Além da temperatura de 105 °C, indicada pelas RAS, a de 130 °C também pode ser utilizada para determinação do grau de umidade de sementes de soja.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELINI, A.C. Influência da posição da amostra de sementes de feijão na estufa sobre o teor de umidade determinado em laboratório. Campinas, CATI, s.d. 4p.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. Moisture measurement unground grain and seeds. In:_____. **ASAE standards 1992; standards, engineering practices and data.** 39.ed. St. Joseph, 1992. p.404. (ASAE Standard: ASAE, S 352.2).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Compostos orgânicos e inorgânicos; determinação do teor de água usando o reagente de Karl Fischer: Projeto MB-975. Rio de Janeiro, 1981. 11p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL SEED ANALYSTS. Rules for testing seeds. **Journal of Seed Technology**, Peshawar, 6(2):1-126, 1981.

BACCHI, O. **Regras para análise de sementes.** São Paulo, Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, 1963. 53p.

BENEDINI JUNIOR, N. **Variação do teor de umidade de amostras de soja pelo método de estufa.** Jaboticabal, UNESP/Faculdade de Jaboticabal, 1984. 25p. (Graduação - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal/UNESP).

BENJAMIN, E. & GRABE, D.F. Development of oven and Karl Fischer techniques for moisture testing of grass seeds. *Journal of Seed and Technology*, Peshawar, 12(1):76-89, 1988.

BOWDEN, P.J. Comparison of three routine oven methods for grain moisture content determination. *Journal of Stored Products Research*, Oxford, 20(2):97-10, 1984.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Produção Vegetal. **Regras para análise de sementes.** Brasília, 1976. 188p.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional da Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes.** Brasília, 1992. 365p.

COPELAND, L.O. & McDONALD, M.B. **Principles of seed science and technology**. Minneapolis, Burgess, 1985. 321p.

FISCHER, K. A new method for analytical determination of the water content of liquids and solids. **Angewandte Chemie**, Weinheim, 48(26):394-6, 1935.

FOSNOT, R.H. & HAMAN, R.W. A preliminary investigation of the application of the Karl Fischer reagent to the determination of moisture in cereals and cereal products. **Cereal Chemistry**, St. Paul, 22:41-9, 1945.

GRABE, D.F. Report of the Seed Moisture Committee 1980-1983. **Seed Science and Technology**, Zurich, 12(1):219-26, 1984.

GRABE, D.F. Report of the Seed Moisture Committee 1983-1986. **Seed Science and Technology**, Zurich, 15(2):451-62, 1987.

GRABE, D.F. Measurement of seed moisture. In: STANWOOD, P.C. & McDONALD, M.B. **Seed moisture**. Madison, CSSA, 1989. p.69-92.

GRABE, D.F. Report of the Seed Moisture Committee 1986-1989. **Seed Science and Technology**, Zurich, 18(1):87-93, 1990.

GRABE, D.F. Report of the Seed Moisture Committee 1989-1992. *Seed Science and Technology*, Zurich, 20(Suppl.): 77-89, 1992.

HART, J.R. An investigation of oven methods for determining the moisture content of shelled peanuts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 38:190-4, 1961.

HART, J.R. Effect of loss of nonaqueous volatiles and of chemical reactions producing water on moisture determination in corn. *Cereal Science Today*, St. Paul, 17(1):10-3, 1972.

HART, J.R. & GOLUBIC, C. A comparison of basic methods for moisture determination in seeds. *Proceedings of the International Seed Testing Association*, Wageningen, 27(4):907-19, 1962.

HART, J.R. & GOLUBIC, C. Methods of moisture determination in seeds. *Proceedings of the International Seed Testing Association*, Wageningen, 28(4):911-33, 1963.

HART, J.R. & NEUSTADT, M.H. Application of the Karl Fischer method to grain moisture determination. **Cereal Chemistry**, St. Paul, 34:26-37, 1957.

HART, J.R.; FEINSTEIN, L.; GOLUMBIC, C. Oven methods for precise measurement of moisture content of seeds. Washington, USDA/Agricultural Marketing Service, 1959. 16p. (USDA. Marketing Research Report, 304).

HARTWING, R.A. & HURBURGH, C.R. A justification of using a wholegrain oven method to determine soybean moisture content. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Champaign, 66(11):1635-6, 1989.

HENDERSON, S. Grinding affects moisture content results. **AgriTrade**, London, p.50, June 1986.

HENDERSON, S. Sources of variation in the determination of moisture content of cereal grains and oilseeds by oven drying methods. **Postharvest News and Information**, Wallingford, 2(5):335-9, 1991.

HENDERSON, S. & WILKIN, R. Measuring moisture content of wheat. **AgriTrade**, London, (60):11-2, 14, Oct. 1985.

HUNT, W.H. & NEUSTADT, M.H. Factors affecting the precision of moisture measurement in grain and related crops. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, Washington, 49(4):757-63, 1966.

HUNT, W.H. & PIXTON, S.W. Moisture, its significance, behavior, and measurement. In: CHRISTENSEN, C.M., ed. Storage of cereal grains and their products. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1974. p.1-55.

INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION. International rules for testing seeds. Seed Science and Technology, Zurich, 13(2):300-520, 1985.

JINDAL, V.K. & SIEBENMORGEN, T.J. Effects of oven drying temperature and drying time on rough rice moisture content determination. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 30(4):1185-92, 1987.

JONES, F.E. & BRICKENKAMP, C.S. Automatic Karl Fischer titration of moisture in grain. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, Washington, 64(6):1277-83, 1981.

KLITGARD, K. Report of the seed moisture and storage committee working group on seed moisture methods for cereals, jodder legumes and grasses. **Seed Science and Technology**, Zurich, 6(1):351-4, 1978.

LASSERAN, J.C. Principios gerais de secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, 3(3):17-45, 1978.

LEOPOLD, A.C. & VERTUCCI, C.W. Moisture as a regulator of physiological reactions in seeds. In: STANWOOD, P.C. & McDONALD, M.B. **Seed moisture**. Madison, Crop Science Society of America, 1989. p.1-67. (CSSA. Special Publication, 14).

MARCOS FILHO, J.; CICERO, S.M.; SILVA, W.R. Avaliação da qualidade das sementes. Piracicaba, FEALQ, 1987. 230p.

MATTHEWS, J. The accuracy of measurement of known changes in moisture content of cereals by typical oven methods. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, 7:185-91, 1962.

MICRONAL. Observações para o tema "Karl Fischer"; treinamento de vendas. São Paulo, s.d. 4p. (Boletim, 26).

MULTON, J.L. International standardized methods and moisture meters for determining moisture content in cereal grains. *Cereal Foods World*, St. Paul, 24(11): 548-58, 1979.

OXLEY, T.A. & PIXTON, S.W. Determination of moisture content in cereals. II. Errors in the determination by oven drying of known changes in moisture content. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 11(6):315-20, 1960.

OXLEY, T.A. & PIXTON, S.W. Sources of variations in moisture content results by oven methods. I. Observed day to day variations. *Milling*, London, 137:218-9, 1961.

OXLEY, T.A.; PIXTON, S.W.; HOME, R.W. Determination of moisture content in cereals. I. Interaction of type of cereal and oven method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 11:18-25, 1960.

PAYNTER, L.E. & HURBURGH, C.R. An evaluation of three reference methods for corn moisture determination. St. Joseph, American Society of Agricultural Engineers, 1982. 14p. (ASAE. Paper, MC 82-116).

- PUZZI, D. **Abastecimento e armazenamento de grãos.**
Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1986.
603p.
- ROBERTSON, J.A. & WINDHAM, W.R. Automatic Karl Fischer titration of moisture in sunflower seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, 60(10):1773-7, 1983.
- SASSERON, J.L. Umidade e temperatura dos grãos armazenados. Viçosa, Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1978. 80p.
- STENNING, B.C. & CHANNA, K.S. Sources of inaccuracy in grain moisture measurement. **Aspects of Applied Biology**, Wellesbourne, 15:457-72, 1987.
- TILLMANN, M.A.A.; PIANA, Z.; CICERO, S.M. Comparação entre a porcentagem do grau de umidade em sementes de soja e milho pelo método de estufa e o Karl Fischer. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SEMENTES, 7., Campo Grande, 1991. Resumos. Informativo ABRATES, Brasília, 1(4):115, 1991.
- VEASEY, D.P. Effect of ambient conditions on oven methods of moisture measurement. **Milling**, London, 153(1):17-8, 20, 1971.

WARNER, M.G.R. & BROWNE, D.A. Investigations into oven methods of moisture content measurement for grain. *Journal of Agricultural Engineering Research*, London, 8(4):289-305, 1963.

WILLIAMS, P.C. & SIGURDSON, J.T. Implications of moisture loss in grains incurred during sample preparation. *Cereal Chemistry*, St. Paul, 55(2):214-29, 1978.

ZELENY, L. Determination of moisture content of seeds. *Proceedings of the International Seed Testing Association*, Wageningen, 18(2):130-1, 1953.

ZELENY, L. Methods for grain moisture measurement. *Agricultural Engineering*, St. Joseph, 35(4):252-6, 1954.

ZELENY, L. A survey of methods and apparatus for moisture measurement in the grain industry. *Cereal Science Today*, St. Paul, 5(5):130-6, 1960.