

PROCESSO DE SATURAÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM COLUNA CONTENDO GRÃOS DE AMENDOIM

**ERNANDES RODRIGUES DE ALENCAR¹; MATHEUS DE ALMEIDA ROBERTO²;
MARCIO ANTONIO MENDONÇA³; WALLAS FELIPPE SOUZA FERREIRA⁴**

¹ Eng. Agrícola, Prof. Dr., Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV/UnB), Fone: (0XX61) 31077560, ernandesalencar@unb.br

² Engenheiro Agrônomo, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV/UnB), Fone: (0XX61) 31077560, matheus.ar@hotmail.com.br

³ Tecnólogo de Laticínios, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV/UnB), Fone: (0XX61) 31077560, marcioamen@gmail.com

⁴ Mestrando em Agronomia, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV/UnB), Fone: (0XX61) 31077560, wallasfelippe@gmail.com

Apresentado no
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

RESUMO: Analisou-se neste trabalho o tempo e a concentração de saturação do ozônio injetado em coluna de amendoim. Utilizaram-se grãos com teor de água em torno de 6,8% (b.u.), acondicionados em recipientes cilíndricos de PVC, como 1,10 m de altura e 15 cm de diâmetro. O gás foi injetado na base da coluna e os valores adotados de altura da coluna de grãos foram de 0,25, 0,50 e 0,75 m. Os grãos foram ozonizados nas concentrações de 744 e de 1.300 ppm, na temperatura de 25 °C e vazão de 5,0 L min⁻¹. Determinaram-se os tempos de saturação e as concentrações de saturação. Para os grãos ozonizados na concentração de 744 ppm, obteve-se tempo de saturação na faixa entre 222 e 449 min. No que tange a relação C_{Sat}/C_0 , obteve-se valores entre 0,33 e 0,47. Com relação aos grãos ozonizados na concentração de 1.300 ppm, obteve-se tempo de saturação na faixa entre 80 e 251 min. No que se refere à relação C_{Sat}/C_0 , para a concentração inicial do gás de 1.300 ppm, os valores permaneceram entre 0,46 e 0,82. Os valores de concentração de saturação são adequados para aplicação no controle de insetos-praga e de microrganismos, como fungos potencialmente aflatoxigênicos.

PALAVRAS-CHAVE: Ozonização, Concentração de saturação, Tempo de Saturação

OZONE SATURATION PROCESS IN COLUMN CONTAINING PEANUT KERNELS

ABSTRACT: In this work evaluated the saturation time and saturation concentration of ozone. Peanuts were used with moisture content about 6.8% (w.b.), packed in cylindrical containers of PVC as 1.10 m in height and 15 cm diameter. Ozone was injected into the base of the cylindrical column and the corresponding values adopted column height grain were 0.25, 0.50 and 0.75 m. Peanuts were ozonized at a concentration of 774 and 1,300 ppm, at temperature of 25 °C and gas flow rate of 5.0 L min⁻¹. Saturation time determined and residual concentration of ozone was quantified. For peanut kernels that were ozonated at concentration of 744 ppm, was obtained at saturation time range between 222 and 449 min. Regarding the relationship C_{Sat}/C_0 were obtained values between 0.33 and 0.47. For peanut kernels that were

ozonated at concentration of 1,300 ppm, the values obtained for ozone gas saturation time remained between 80 and 251 min. With regard to the relationship C_{Sat}/C_0 to the initial concentration of 1,300 ppm values remained between 0.46 and 0.82. The values of saturation concentration are suitable for application in the control of insect pests and microorganisms, such as fungi potentially aflatoxigenic.

KEYWORDS: Ozonation, Concentration of saturation, Time of saturation

INTRODUÇÃO

Uma das principais características do amendoim é seu alto valor nutricional, e é uma importante fonte de óleo e proteína vegetal, com destaque para os elementos folato, niacina, vitamina e ácidos graxos essenciais (YEH et al., 2002). Entretanto, os grãos de amendoim são substratos ideais para o desenvolvimento de fungos, que, além de causar degradação dos nutrientes, podem produzir as aflatoxinas, metabólitos secundários tóxicos aos homens e animais (SABINO et al., 1989). A síntese das aflatoxinas ocorre naturalmente e é atribuída aos fungos das espécies *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* e também por *Aspergillus nomius* em outras matérias-primas, como milho e algodão (PITT, 2000; BLESA et al., 2003).

Uma alternativa que vem sendo apresentada para a prevenção e o controle de contaminação de alimentos por aflatoxinas é o gás ozônio. O ozônio é um potente agente oxidante e sua utilização na agricultura se torna atraente pelo fato de poder ser gerado no próprio local de aplicação e o produto de sua degradação é o oxigênio (O_2) (MENDEZ et al., 2003). O ozônio pode evitar e/ou inibir o desenvolvimento dos fungos potencialmente aflatoxigênicos e, conseqüentemente, diminuir o risco de produção de aflatoxinas durante as etapas pós-colheita. Sabe-se que em produtos agrícolas o gás ozônio inibe ou retarda o desenvolvimento de fungos dos gêneros *Fusarium*, *Geotrichum*, *Myrothecium* e *Mucor*, dentre outros (RAILA et al., 2006; WU et al., 2006), além de outros microrganismos, como vírus e bactérias (KIM et al., 1999b; KHADRE et al., 2001; AGUAYO et al., 2006; ÖZTEKIN et al., 2006; WHANGCHAI et al., 2006). Na literatura encontram-se ainda relatos que mencionam o gás ozônio como agente capaz de degradar as aflatoxinas, fumonisina, ochratoxina, patulina, deoxinivalenol e zearalenona (MCKENZIE et al., 1997; YOUNG et al., 2006).

Apesar de serem encontrados na literatura muitos relatos referente à degradação do ozônio em água e também ao efeito da aplicação dessa tecnologia na preservação de alimentos, há necessidade de se realizar estudos relacionados à altura da coluna utilizada na contenção dos grãos, de tal forma que torne o processo de ozonização viável tecnicamente e economicamente. Esse parâmetro otimizado poderá ser utilizado no dimensionamento de sistemas industriais de ozonização de grãos amendoim e outros tipos de grãos com características similares.

Em vista do exposto, objetivou-se com este trabalho determinar o tempo e a concentração de saturação do ozônio, adotando-se diferentes combinações de concentração do gás e altura da coluna de grãos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, da Universidade de Brasília.

No processo de ozonização foram utilizados grãos de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) com teor de água de 6,8% (b.u.). Na geração do ozônio, foi utilizado como insumo oxigênio com grau de pureza de aproximadamente 90%, obtido de concentrador de oxigênio

acoplado ao gerador de ozônio. O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio baseado no método de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD).

Inicialmente os grãos foram acondicionados em coluna cilíndrica de 15 cm de diâmetro e 110 cm de altura. Na sua base da coluna cilíndrica foi instalada chapa metálica perfurada para a sustentação dos grãos e a formação de um *plenum*, para a melhor distribuição do gás. O gás ozônio, nas concentrações de 744 e 1.300 ppm, foi injetado na base da coluna cilíndrica e os valores adotados de altura da coluna de grãos foram de 0,25, 0,50 e 0,75 m, com vazão do gás de 5,0 L min⁻¹, na temperatura de 25 °C.

Determinou-se a concentração residual do ozônio após a passagem do gás pela coluna cilíndrica contendo os grãos de amendoim. A concentração residual do gás foi obtida até que a mesma permanece constante. A concentração de ozônio foi determinada pelo método iodométrico, descrito por CLESCERI et al. (2000). Para relacionar concentração residual do gás ozônio com o tempo, realizou-se ajuste da equação sigmoideal aos dados obtidos (Equação 1):

$$C = \left[\frac{a}{1 + e^{-(t-b)/c}} \right] \quad \text{Equação 1}$$

em que

C = concentração do gás ozônio (ppm);

t = tempo (min);

a, b e c = são as constantes da equação.

A partir dos valores das constantes b e c, de acordo com VENEGAS et al. (1998), foi possível obter o tempo de saturação para cada combinação de teor de água, temperatura e vazão do gás (Equação 2):

$$t_{Sat} = b + 2c \quad \text{Equação 2}$$

em que

t_{Sat} = tempo de saturação (min).

Obteve-se, para cada altura da coluna de grãos, a relação entre a concentração residual do gás ozônio na saída da coluna (C_{Sat}) e a concentração injetada na base da coluna (C₀).

O experimento foi realizado em esquema fatorial 2 x 3, sendo duas concentrações (744 e 1.300 ppm) e três alturas da coluna de grãos (0,25, 0,50 e 0,75 m), no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Para a obtenção das equações de regressão e plotagem dos gráficos, referentes ao tempo e concentração de saturação, utilizou-se o software SigmaPlot 2001.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, são apresentadas as curvas referentes à concentração de ozônio em função do tempo de exposição, durante o processo de saturação do meio poroso contendo grãos de amendoim, quando adotadas as concentrações de 744 e 1.300 ppm, alturas da coluna de grãos equivalente a 0,24, 0,50 e 0,75 m, vazão de 5,0 L min⁻¹ e temperatura de 25 °C. Apresentam-se, na Tabela 1, as equações de regressão ajustadas e os seus respectivos coeficientes de determinação, que relacionam o ozônio residual e o tempo de exposição ao gás.

O comportamento observado da concentração residual do ozônio nos grãos de amendoim durante o processo de saturação, nas diferentes combinações de concentração inicial e altura da coluna dos grãos, está de acordo com STRAIT (1998), KELLS et al (2001) e MENDEZ et al. (2003). Segundo esses autores, o movimento do ozônio na massa de grãos apresenta duas fases. Na fase 1, o ozônio reage com sítios ativos na superfície do produto no início da ozonização, ocorrendo degradação do ozônio e, conseqüentemente, eliminação desses sítios ativos. Uma vez que esses elementos são eliminados, o gás se move através do

meio poroso, com taxa de degradação reduzida. E quando é atingido esse estado, ocorre a fase 2 do processo. Os resultados também seguem tendência semelhante à observada por ALENCAR et al. (2011), que ozonizaram grãos de amendoim com teores de água de 7,1 e 10,5% (b.u.), nas temperaturas de 25 e 35 °C.

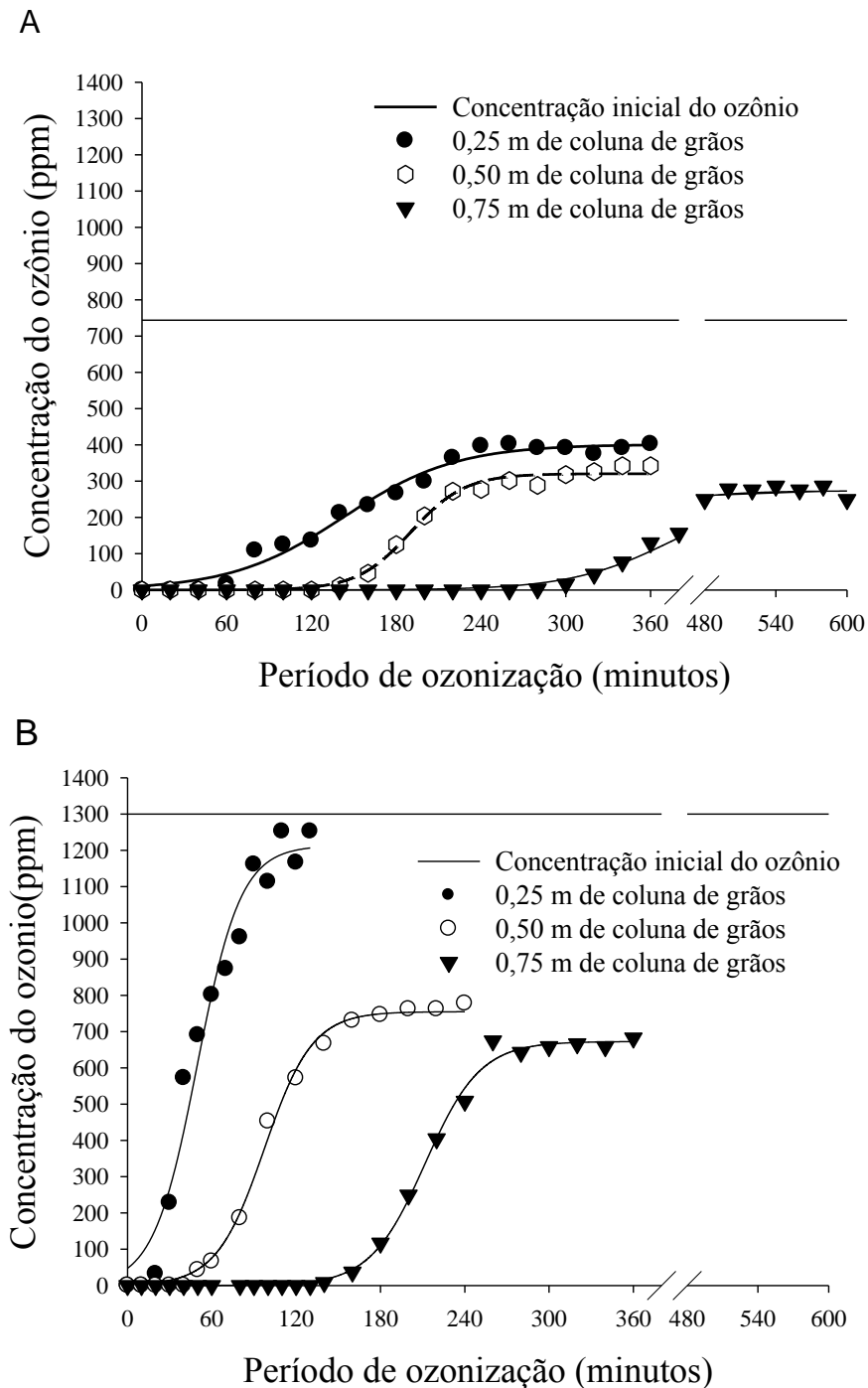


Figura 1. Concentração residual do ozônio (ppm) em função do tempo durante o processo de saturação de amendoim com 6,8% (b.u.) de teor de água, alturas da coluna de grão equivalente a 0,25, 0,50 e 0,75 m, vazão de $5,0 \text{ L min}^{-1}$, na temperatura de 25 °C, e concentrações iniciais de 744 (A) e 1.300 (B) ppm.

Para os grãos ozonizados na concentração de 744 ppm, obteve-se tempo de saturação na faixa entre 222 e 449 min, sendo o maior valor obtido quando se adotou coluna com 0,75 m. No que tange a relação C_{Sat}/C_0 , obteve-se valores entre 0,33 e 0,47. Com relação aos grãos de amendoim submetidos a ozonização na concentração de 1.300 ppm, obteve-se tempo de saturação na faixa entre 80 e 251 min. No que se refere à relação C_{Sat}/C_0 , os valores permaneceram entre 0,46 e 0,82, sendo o maior valor obtido quando se adotou a altura da coluna de grãos de 0,25 m. Verifica-se, então, que à medida que se eleva a concentração inicial do gás, atinge-se a concentração de saturação do meio poroso em menor tempo. Todavia, à medida que se adota maior concentração inicial do gás, é verificada maior diferença na relação C_{Sat}/C_0 entre as camadas inferiores e superiores da coluna de grãos. De acordo com ALENCAR et al. (2011), o processo de saturação é influenciado também, dentre outros fatores, pelo teor de água, pela temperatura e pela vazão do gás.

Tabela 1. Equações de regressão ajustadas e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para concentração residual do ozônio (ppm) durante o processo de saturação de amendoim com 6,8% (b.u.) de teor de água, alturas da coluna de grão equivalente a 0,25, 0,50 e 0,75 m, vazão de 5,0 L min⁻¹, na temperatura de 25 °C, e concentrações iniciais de 744 e 1.300 ppm

Concentração - C_0 ppm)	Altura da coluna de grãos (m)	Equações ajustadas	R^2	t_{Sat} (min)	C_{Sat} (ppm)	C_{Sat}/C_0
744	0,25	$\hat{y} = \frac{401,48}{1 + e^{-\left(\frac{x - 142,64}{39,84}\right)}}$	0,98	222,3	353,5	0,47
	0,50	$\hat{y} = \frac{320,39}{1 + e^{-\left(\frac{x - 190,41}{19,09}\right)}}$	0,99	228,6	282,2	0,38
	0,75	$\hat{y} = \frac{277,33}{1 + e^{-\left(\frac{x - 375,97}{36,38}\right)}}$	0,99	448,73	245,4	0,33
1.300	0,25	$\hat{y} = \frac{1213,11}{1 + e^{-\left(\frac{x - 49,60}{15,50}\right)}}$	0,97	80,60	1.068,8	0,82
	0,50	$\hat{y} = \frac{754,98}{1 + e^{-\left(\frac{x - 97,41}{17,09}\right)}}$	0,99	131,59	665,2	0,51
	0,75	$\hat{y} = \frac{672,70}{1 + e^{-\left(\frac{x - 211,77}{19,54}\right)}}$	0,99	250,85	592,7	0,46

t_{Sat} = Tempo de saturação

C_{Sat} = Concentração de saturação

Dessa forma, tem-se que as os menores tempos de saturação e maiores valores referentes à relação C_{Sat}/C_0 foram obtidos quando se adotou 0,25 m de coluna de grãos, independentemente da concentração inicial do ozônio. Entretanto, para as alturas de coluna de grãos equivalentes a 0,50 e 0,75 m, foram obtidos valores de concentração residual superiores a valores encontrados na literatura e que podem ser eficazes no controle de insetos-praga e de microrganismos. Concentração de 50 ppm de gás ozônio foi suficiente para controlar *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae), importante espécie de inseto-praga de grãos armazenados (PEREIRA et al., 2008). KELLS et al. (2001) adotaram concentração de 50 ppm na ozonização de grãos de milho, por período de três dias, e conseguiram reduzir em 63% a infecção superficial pela espécie potencialmente aflatoxigênica *Aspergillus parasiticus*.

CONCLUSÕES

A análise e interpretação dos dados permitiram concluir que, à medida que se aumenta a altura da coluna de grãos de amendoim têm-se aumento do tempo de saturação e decréscimo da concentração de saturação. Entretanto, quando se eleva a concentração inicial do gás, obtêm-se menores tempos de saturação e maiores valores da relação C_{Sat}/C_0 . É possível concluir ainda que nas condições adotadas no trabalho, os valores de concentração de saturação são adequados para aplicação no controle de insetos-praga e de microrganismos, como fungos potencialmente aflatoxigênicos.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPq e ao DPP/UnB pela concessão de bolsa e auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AGUAYO, E.; ESCALONA, V.H.; ARTES, F. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, v.39, p.169-177, 2006.
- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; MARTINS, M.A.; COSTA, A.R.; CECON, P.R. Decomposition kinetics of gaseous ozone in peanuts. *Engenharia Agrícola*, v.31, n.5, p.930-939, 2011.
- ANVISA. *Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais*. Resolução nº 482, de 23.09.1999.
- BLESA, J.; SORIANO, J.M.; MOLTO, J.C.; MARIN, R.; MANES, J. Determination of aflatoxins in peanuts by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, v.1011, p.49-54, 2003.
- CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. EATON, A.D. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Denver: American Water Works Association, 1220p, 2000.
- KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. *Journal of Stored Products Research*, v.37, n.4, p.371-383, 2001.
- KHADRE, M.A.; YOUSEF, A.E.; KIM, J.G. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*, v.66, n.9, p.1242-1252, 2001.
- KIM, J.G.; YOUSEF, A.E.; CHISM, G.W. Use of ozone to inactivate microorganisms on lettuce. *Journal of Food Safety*, v.19, p.17-34, 1999.
- MCKENZIE, K.S.; SARR, A.B.; MAYURA, K.; BAILEY, R.H.; MILLER, D.R.; ROGERS, T.D.; NORRED, W.P.; VOSS, K.A.; PLATTNER, R.D.; KUBENA, L.F.; PHILLIPS, T.D.

Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. *Food and Chemical Toxicology*, v.35, p.807–820, 1997.

MENDEZ, F.; MAIER, D.E.; MASON, L.J.; WOLOSHUK, C.P. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and performance. *Journal of Stored Products Research*, v.39, n.1, p.33-44, 2003.

ÖZTEKIN, S.; ZORLUGENC, B.; ZORLUGENC, F.K. Effects of ozone treatment on microflora of dried figs. *Journal of Food Engineering*, v.75, p.396–399, 2006.

pathogenic fungi by ozone. *Plant Pathology Bulletin*, v.7, p.105-112, 1998.

PEREIRA, A.M. ; FARONI, L.R.D.; SOUSA, A.H.; URRUCHI, W.I.; PAES, J.L. Influência da temperatura da massa de grãos sobre a toxicidade do ozônio a *Tribolium castaneum*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, p.493-497, 2008.

PITT, J.I. Toxigenic fungi: which are important? *Medical Mycology*, v.38, Supplement 1, p.17–22, 2000.

RAILA, A.; LUGAUSKAS, A.; STEPONAVIČIUS, D.; RAILIENĖ, M.; STEPONAVIČIENĖ, A.; ZVICEVIČIUS, E. Application of ozone for reduction of mycological infection in wheat grain. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, v.13, n.2, p.287-294, 2006.

SABINO, M.; ZORBETT, M.A. P.; PEDROSO, M.O.; MILANEZ, T.V. Incidência de aflatoxinas em amendoim e produtos derivados consumidos na cidade de São Paulo, no período de 1980 a 1987. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.49, n.1, p.41-44, 1989.

STRAIT, C.A. *Efficacy of ozone to control insects and fungi in stored grain*. Purdue University, West Lafayette, IN, 1998, 59 p. (M.S. thesis).

VENEGAS, J.G.; HARRIS, R.S.; SIMON, B.A. A comprehensive equation for the pulmonary pressure-volume curve. *American Physiological Society*, v.84, n.1, p.389-395, 1998.

WHANGCHAI, K.; SAENGNIL, K.; UTHAIBUTRA, J. Effect of ozone in combination with some organic acids on the control of postharvest decay and pericarp browning of longan fruit. *Crop Protection*, v.25, p.821–825, 2006.

WU, J.; DOAN, H.; CUENCA, M.A. Investigation of gaseous ozone as an anti-fungal fumigant for stored wheat. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.81, n.7, p.1288-1293, 2006.

YEH, J.; PHILLIPS, R.D.; RESURRECCION, A.V.A; HUNG, Y. Physicochemical and sensory characteristic changes in fortified peanut spreads after 3 months of storage at different temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.50, p.2377-2384, 2002.

YOUNG, J.C.; ZHU, H.; ZHOU, T. Degradation of trichothecene mycotoxins by aqueous ozone. *Food and Chemical Toxicology*, v.44, p.417-424, 2006.