

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

**OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO, SOJA E TRIGO:
PROCESSO DE SATURAÇÃO E CINÉTICA DE
DECOMPOSIÇÃO**

ERICA SABINO DA SILVA

BRASÍLIA, DF

DEZEMBRO DE 2014

ERICA SABINO DA SILVA

**OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO, SOJA E TRIGO:
PROCESSO DE SATURAÇÃO E CINÉTICA DE
DECOMPOSIÇÃO**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília – UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Orientador: Prof. Dr. ERNANDES RODRIGUES DE ALENCAR

BRASÍLIA, DF

DEZEMBRO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Erica Sabino

“CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO GÁS DE OZÔNIO EM GRÃOS DE FEIJÃO, SOJA E TRIGO” Orientação: ERNANDES RODRIGUES DE ALENCAR, Brasília, 2014. (26) páginas. Monografia de Graduação (G) – Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013.

1. Ozonização. 2. Saturação. 3. Decomposição

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, E.S. OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO, SOJA E TRIGO: PROCESSO DE SATURAÇÃO E CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2014, (26) páginas. Monografia.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: ERICA SABINO DA SILVA

Título da Monografia de Conclusão de Curso: OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE FEIJÃO, SOJA E TRIGO: PROCESSO DE SATURAÇÃO E CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO.

Grau: 3º **Ano:** 2014

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta monografia de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

ERICA SABINO DA SILVA

CPF: 085.305.524-66

Matrícula: 09/51498

email: ericasabino85@gmail.com

Cel: (61) 81722572

*Dedico, ao meu esposo Gilles, aos meus filhos Jonathan,
Cauã e Nyara e em especial a minha mãe Lenice.*

Agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada;

Agradeço imensamente ao meu esposo, Gilles Munch que nos momentos de angústias e alegrias sempre esteve ao meu lado me apoiando, obrigada pela paciência, pelo incentivo, pela força e principalmente pelo carinho e amor;

Agradeço aos meus filhos, Jonathan, Cauã e Nyara, que embora não tivessem conhecimento disto, mas iluminaram de maneira especial os meus pensamentos me levando a buscar mais conhecimentos;

Quero agradecer de forma grandiosa a pessoa mais importante de minha vida, minha mãe Lenice Neci, a quem eu agradeço todos os dias pela existência;

Agradeço ao professor Ernandes Alencar, pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta monografia;

Um agradecimento especial a minha querida amiga Jessica Fialho, ao meu grande amigo Antônio Macedo, ao meu querido irmão Elenildo Sabino, a todos familiares e amigos que permaneceram sempre ao meu lado, nos bons e maus momentos e que foram fundamentais para que durante toda minha caminhada eu me mantivesse de pé para seguir em frente.

RESUMO

Os consumidores cada vez mais buscando produtos livres de resíduos de agroquímicos vêm criando a demanda por meios de produção menos prejudiciais, fazendo do uso do ozônio uma alternativa em substituição a esses agroquímicos. Porém é necessário quantificar a concentração e o tempo de saturação e a cinética de decomposição do ozônio em meio poroso em diferentes grãos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de decomposição do ozônio em meio contendo grãos de feijão, soja e trigo. Para avaliar a cinética de decomposição do ozônio utilizaram-se amostras de 1 kg de grãos, com teor de água de 13,0% (b.u.), acondicionadas em recipientes de vidro com capacidade de 3 L. Os grãos foram ozonizados na concentração de 630 ppm, na temperatura de 25 °C e vazão de 5,0 L min⁻¹. Determinou-se o tempo de saturação, quantificando-se a concentração residual do ozônio após a passagem do gás pela massa de grãos, até que a mesma se mantivesse constante. A cinética de decomposição do ozônio foi avaliada depois da saturação da massa de grãos. Modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos dados da concentração residual de ozônio em função do tempo, após linearização. Para os grãos de feijão, o valor obtido de tempo de saturação do ozônio foi de 12,4 min, com concentração de saturação de aproximadamente 527 ppm e tempo de meia-vida equivalente a 10,5 min. Para os grãos de soja, o valor obtido de tempo de saturação do ozônio foi de 6,6 min, com concentração de saturação de aproximadamente 492 ppm e tempo de meia-vida equivalente a 9,6 min. Para os grãos de trigo a concentração de saturação de aproximadamente 610 ppm e tempo de meia-vida de 10,7 minutos.

Palavras-chave: Ozonização, saturação, decomposição.

ABSTRACT

Consumers increasingly seeking products free of pesticides residues are creating demand for less harmful means of production, making the ozone use an alternative to replace these pesticides. However, it is necessary to quantify the concentration and time of ozone saturation and kinetic decomposition in porous media in different grains. The objective of this study was to evaluate the kinetics of decomposition of ozone on beans, soybeans and wheat. To evaluate decomposition kinetics, 1 kg of grains was used with moisture contents of 13.0% (w.b.), stored in a glass recipient with volume of 3 L. The grains were ozonized at a concentration of 635 ppm; at temperature of 25 °C and gas flow rate of 5.0 L min⁻¹. Saturation time was determined and residual concentration of ozone was quantified after passing the gas through the grain mass until becoming constant. Decomposition kinetics of the ozone was evaluated after saturation of the grain mass. First order kinetic model was adjusted to the residual ozone concentration data in function of time, after linearization. For the beans, the value of the ozone saturation time was 12.4 min with saturating concentration of about 527 ppm, and the half-life equivalent to 10.5 min. For soybean, the value of the ozone saturation time was 6.6 min with saturating concentration of about 492 ppm, and the half-life equal to 9.6 min. For the wheat, the concentration of saturation was determined at 610 ppm and half-life time of 10.7 minutes.

Keywords: Ozonation, saturation, decomposition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Importância Econômica dos Grãos de Feijão, Soja e Trigo.....	3
2.2 Ozônio.....	5
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	8
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
5. CONCLUSÕES.....	14
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15

1. INTRODUÇÃO

Os grãos são de importância econômica no mercado mundial. Em especial o Brasil tem grande representação na produção de grão de feijão, soja e trigo sendo 3º maior produtor de feijão, 2º maior produtor de soja e o trigo com pouca produção (FAO, 2012). Na produção nacional de grãos o feijão (*Phaseolus vulgaris*), a soja (*Glycine max*) e o trigo (*Triticum aestivum*) se destacam com 3.444,1 mil toneladas na 1ª safra, 86.120,8 mil toneladas e 7.667,2 mil toneladas respectivamente na safra de 2013/2014 (CONAB, 2014).

Esses grãos também tem grande importância nutricional, fornecendo vários nutrientes essenciais para o corpo humano e animal, sendo uns dos principais alimentos que diariamente se consome. Porém no processo de armazenamento ainda é usados agroquímicos no tratamento desses grãos para prolongar a vida útil dos mesmos e também para o controle de insetos e micro-organismos, mas crescente demanda por parte dos consumidores por produtos livres de agroquímicos tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas com enfoque no desenvolvimento de novas tecnologias de processamentos e armazenamentos de produtos agropecuários.

Ressalta-se que a aplicação de ozônio em grãos é uma tecnologia que vem com uma proposta de substituir o uso desses agentes químicos. Porém, seu uso deve ser extremamente estudado, analisado e quantificado para não trazer riscos à saúde dos seres humanos e do ambiente.

São encontrados na literatura, diversos relatos que demonstram a eficácia do ozônio no controle de insetos-praga de grãos armazenados. KELLS et al. (2001) fumigaram grãos de milho com ozônio - na concentração de 50 ppm por três dias - obtendo mortalidade de 92-100% para insetos adultos das espécies *Tribolium castaneum*, *Sitophilus zeamais*, e larvas de *Plodia interpunctella*. ROZADO et al. (2008) avaliaram o efeito da fumigação de grãos de milho com gás ozônio, na concentração de 50 ppm, sobre adultos das espécies *T. castaneum* e *S. zeamais*.

Nesse contexto, o ozônio pode ser uma alternativa para controle de insetos-praga em grãos como de feijão, uma vez que as principais espécies de insetos que atacam esses grãos armazenados são *Zabrotes subfasciatus* e *Acanthoscelides obtectus* (PEREIRA et al., 1995). A ozonização também tem sido proposta como alternativa no controle de microrganismos em alimentos. 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).

Diante da expressiva aplicabilidade do ozônio como agente protetor de produtos armazenados, faz-se necessário o estudo dos parâmetros relacionados à distribuição do ozônio durante o processo de fumigação dos grãos. Têm-se três variáveis que são extremamente importantes e que precisam ser determinadas para os diferentes tipos de grãos agrícolas: o tempo e a concentração de saturação e a constante da taxa de decomposição (k). Destaca-se que há na literatura alguns relatos referentes à cinética de decomposição do gás ozônio em grãos. SANTOS et al. (2007) e ALENCAR et al. (2011) determinaram as variáveis tempo e concentração de saturação e constante da taxa de decomposição para milho e amendoim, respectivamente.

Diante do exposto, faz-se necessária a avaliação dos parâmetros relacionados à saturação e à cinética de decomposição do ozônio para outros tipos de grãos, uma vez que são fundamentais na predição da distribuição do gás ozônio no meio poroso, também na avaliação da viabilidade técnica do processo de ozonização e para dimensionar sistemas industriais.

Em vista do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar o tempo e a concentração de saturação e avaliar a cinética de decomposição do gás ozônio diferentes concentrações para os grãos de feijão, soja e trigo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância econômica dos grãos de feijão, soja e trigo

Os grãos são de grande importância no mundo todo, sendo seu tratamento e armazenamento um fator muito relevante para a garantia de sua longevidade e qualidade. Dentre os grãos, se destacam o trigo e o feijão para o consumo humano, e a soja, também é utilizada na alimentação animal. Então esses grãos necessitam de tratamento que garanta a sanidade dos grãos sem causar prejuízos ao ser humano e também ao ambiente. Tendo em vista o exposto faz-se necessário o entendimento desses grãos, assim como a sua importância e uma nova proposta de tratamento livre de poluentes.

A soja é um alimento de grande importância econômica no mundo. O Brasil ocupa o segundo lugar no ranque de produção de soja no mundo, ficando atrás, somente, dos Estados Unidos da América (EUA) que lidera nesse ramo (FAO, 2012). O maior produtor nacional de soja é o estado de Mato Grosso, que atingiu 23.532,8 mil toneladas no ano de 2013 e estimado em uma produção de 26.441,6 mil toneladas para 2014 (CONAB, 2014). Soja (*Glycine max*), é uma planta anual, família das leguminosas, de hábito de crescimento determinado, indeterminado ou semi-determinado e de ciclo 75 a 200 dias. É basicamente cultivada por grandes produtores com grande domínio tecnológico. (EMBRAPA, 2007).

É imprescindível ressaltar que a soja é um alimento largamente utilizado e dá origem a diversos produtos e subprodutos. Também compõe produtos como temperos para saladas, embutidos e muito usado na alimentação animal e na fabricação de fibras, entre outros produtos (EMBRAPA, 2014). O segredo de conquistar tantos mercados está em sua composição química na alta quantidade de proteínas que ela tem que é base para fabricação de diversos alimentos.

O trigo é o segundo cereal mais produzido no mundo (MAPA, 2014). Sua produção mundial foi de 657,3 milhões de toneladas na safra 2013, sendo a China a maior produtora seguida pela Índia (FAO, 2012) no Brasil a cultura ainda está em expansão, porém, com pouca produção quando comparadas a outros países produtores. As regiões onde o trigo é mais cultivado no Brasil são: sul, sudeste e centro oeste (MAPA, 2014), sendo o maior produtor o estado do Rio Grande do Sul em 2013, com uma produção de 3.178,4 mil toneladas, porém, para o ano de 2014, o estado do Paraná lidera com estimativa de produção de 3.978,6 mil toneladas (CONAB, 2014). Trigo (*Triticum aestivum*), da família gramíneas, é

uma planta anual de hábito de crescimento indeterminado, de ciclo entre 100 e 160 dias e produzida por grandes e pequenos produtores (EMPRAPA, 2014).

Cabe salientar que trigo é muito usado no mundo inteiro, em especial sua farinha, usada principalmente na fabricação de massas, bolos, pães e biscoitos (EMBRAPA, 2014), sua qualidade é determinada pelo teor de glúten presente no trigo, pois ele fornece a elasticidade necessária pra a farinha de trigo. Essa classificação é feita pela indústria (EMBRAPA, 2014).

A cultura do feijão é de suma importância e seu cultivo existe em algumas partes do mundo, mas, principalmente na República da União do Myanmar, que é o maior produtor do feijão do mundo, seguido pela Índia e pelo Brasil, que ocupa o 3º lugar no ranque mundial de produção desse grão na safra de 2013 (FAO, 2012). No Brasil, o feijão é produzido em todas as regiões, sendo a região mais produtora, o estado do Paraná, que foi o líder em 2013, com produção de 658,4 mil toneladas e com estimativa de produção em 2014 de 808,9 mil toneladas (CONAB, 2014). O feijão (*Phaseolus vulgaris*) é uma leguminosa, planta anual, de hábito de crescimento determinado, indeterminado arbustivo ou indeterminado prostrado com ciclo que varia de 65 a 100 dias. É uma cultura de pequenos e grandes produtores, mas, basicamente de agricultura para subsistência (EMPRAPA, 2003).

Vale ressaltar que o feijão é um excelente alimento, fonte de nutrientes essenciais ao corpo humano, tais como: proteínas, ferro, magnésio, cálcio zinco, vitaminas (especialmente do complexo B), carboidratos e fibras (MESQUITA et al., 2007). É uma cultura essencial no combate à fome no que se refere aos países em desenvolvimento (EMBRAPA 2003).

Note-se que essas culturas estão em crescente expansão de área plantada em produtividade na safra 2013/14. Fica evidente uma expectativa de crescimento bem elevado desses grãos 8,8% na cultura da soja (2.437 mil hectares), feijão 8,4% (258,1 mil hectares) e 21,4% (472,2 mil hectares) no trigo (CONAB, 2014).

No que concerne à sua produtividade, é estimado, em grãos de soja: 5,7% (86.120,8 mil toneladas); no feijão: 22,7% (3.444,1 mil toneladas na 1º safra); e no trigo: 38,7% (7.667,2 mil toneladas), na safra 2013/2014 (CONAB, 2014). Evidencia-se a expansão e relevância no mercado nacional, visto que esses grãos são extremamente importantes na alimentação humana e animal.

Embora se tenha uma alta produtividade desses grãos, os problemas com insetos-praga durante o armazenamento são expressivos. Dentre os insetos que atacam grãos durante o armazenamento, destacam-se *Sitophilus zeamais*, *S. oryzae*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Lasioderma serricorne*, *Sitotroga cerealell* e *Ephestia kuehniella*, que são capazes de deteriorar todo o lote do grão armazenado (EMBRAPA, 2010). Os métodos normalmente utilizados referem-se ao uso de inseticidas químicos, inseticida natural à base de terra de diatomáceas, e fumigação ou expurgo das sementes com fosfina (EMBRAPA, 2010).

Importante salientar que o uso desses inseticidas químicos pode ser extremamente perigoso e é exigido muito cuidado em seu manuseio. O uso inadequado dos inseticidas e, muitas vezes, acidentes durante o uso, causam diversos problemas ambientais, causando desequilíbrio ambiental, provocando a resistência de insetos. Por consequência, acarreta o aparecimento de novas pragas, contaminação de água e solo, além interferência na saúde humana, com vários tipos de intoxicações que podem levar à morte (LONDRES, 2011).

Nesse sentido a aplicação do gás ozônio tem sido proposta como alternativa no controle de insetos-praga de grãos armazenados, tendo em vista o aumento da resistência dos insetos, principalmente no que se refere ao fumegante fosfina e a demanda por parte dos consumidores, de produtos livres de resíduos de pesticidas (TIWARI et al, 2010).

2.2 Ozônio

O gás de ozônio foi percebido em 1781, devido ao seu peculiar odor. Entretanto, seu reconhecimento como uma substância química se deu somente em 1837 (OKTE, 2009). Nessa linha, em 1867 foi descrita a fórmula triatômica do ozônio (OKTE, 2009).

A primeira vez que o ozônio foi usado como uma forma de tratamento, foi em 1886, na desinfecção de água e os primeiros testes com ele começaram em Martinkensfelde, na Alemanha. Em 1893, ocorreu a instalação em escala industrial e, posteriormente, usados para tratamento de esgoto em várias partes da Europa, sendo 100 na França e 140 no mundo no ano de 1936 (OKTE, 2009).

O ozônio é amplamente utilizado em tratamento de esgoto, efluentes industriais com alto teor de orgânicos, indústria química, alimentícia, farmacêutica, celulose e papel, têxtil, entre outros (OKTE, 2009). Já faz mais de um século que se tem aplicado o ozônio como

tratamento contra patógenos. No entanto, é mais comum ser utilizado o cloro, vez que é mais barato, viabilizando mais seu uso (OKTE, 2009). Em 1975, foram descobertos compostos organoclorados, uma substância cancerígena no cloro, substância que estava sendo amplamente utilizada. Esses compostos eram subprodutos das reações do cloro com a matéria orgânica (OKTE, 2009).

Após a descoberta das substâncias cancerígenas no cloro, seu uso começou a ficar escasso, uma vez que ficou limitada sua aplicação em tratamentos contra patógenos, pois se temia que na fase de pré-oxidação da água bruta com cloro antes do processo físico-químico de tratamento de água, surgissem potenciais formações de trihalometanos (THM). Nesse sentido, o cloro entrou aos poucos em desuso, o que acarretou no eventual uso do ozônio como meio de substituir o cloro. Portanto o uso do ozônio foi incorporado não somente para tratamentos de águas, como também no tratamento de esgoto (OKTE, 2009).

O gás ozônio (O_3), ou oxigênio triatômico, é uma forma alotrópica do oxigênio, que pode ser produzida sinteticamente, por método de descarga por efeito corona. Durante a geração do ozônio, moléculas de oxigênio (O_2) são dissociadas, produzindo radicais livres altamente reativos, que reagem com outras moléculas de oxigênio, formando o O_3 (KIM et al., 1999a).

Ozônio é um gás muito instável nas condições normais do ambiente, por isso deve ser gerado para uso imediato, onde na sua geração os átomos que sofreram dissociação ligam-se com as moléculas de oxigênio formando um triângulo por meio de uma ligação dupla e duas ligações simples (LANGLAIS, 1991), mas essas ligações podem ser facilmente revertidas retornando para sua forma inicial O_2 (GLAZE, 1987, BALAKRISHNAN et al., 2002, HARRISON, 2000), podendo ser gerado a partir do água altamente pura, do ar ou do oxigênio puro.

Faz-se necessário a imersão do ozônio em água ou efluente para que haja o contato líquido com o gás para o processo de ozonização visto que o ozônio é parcialmente solúvel em água (BILA, 2005). Além do que é o mais poderoso oxidante utilizável, sendo 1,5 vezes mais forte do que o cloro, e 3.125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias (OKTE, 2009).

Ozônio gasoso é usado como fumigante e muito eficiente na eliminação de aromas indesejáveis causados por bactérias e controla bem o desenvolvimento de fungos em silos graneleiros (INTEROZONE, 2009). São encontrados na literatura, diversos relatos que

demonstram a eficácia do ozônio no controle de insetos-praga de grãos armazenados. KELLS et al. (2001) fumigaram grãos de milho com ozônio - na concentração de 50 ppm por três dias - obtendo mortalidade de 92-100% para insetos adultos das espécies *Tribolium castaneum*, *Sitophilus zeamais*, e larvas de *Plodia interpunctella*. ROZADO et al. (2008) avaliaram o efeito da fumigação de grãos de milho com gás ozônio, na concentração de 50 ppm, sobre adultos das espécies *T. castaneum* e *S. zeamais*.

3. 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 experimento foram utilizados grãos de feijão, soja e trigo, com teor de água em torno de 13,0% (b.u.). O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio baseado no método de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD). A avaliação da cinética de decomposição do gás ozônio na massa de grãos de feijão, soja e trigo foi realizada determinando-se, inicialmente, a concentração e o respectivo tempo de saturação, e em seguida a constante da taxa de decomposição. Para determinar a concentração e o tempo de saturação do ozônio em meio contendo os grãos, foi feita a injeção do gás, na concentração de 630 ppm para feijão, soja e trigo, em recipientes de vidro, com capacidade de 3,0 L, com 1 kg de grãos. A vazão de entrada do gás foi de 5,0 L min⁻¹ na temperatura de 25 °C. A concentração residual do ozônio foi determinada após a passagem do gás pelos grãos, em intervalos de tempos regulares, até que ela se mantenha constante.

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).

A cinética de decomposição foi avaliada depois da saturação do meio poroso com o ozônio, quantificando-se a concentração residual do gás, após intervalos de tempo de 5 minutos durante 45 minutos onde aconteceu a decomposição do ozônio. Esse procedimento foi repetido até que não foi possível a quantificação do ozônio residual pelo método iodométrico. O modelo cinético de primeira ordem, Equação 3, foi ajustado aos dados da concentração de ozônio em função do tempo (WRIGHT, 2004). O ajuste do modelo de cinética de decomposição após linearização, Equação 4, foi realizado por meio de análise de regressão. A constante da taxa de decomposição (k) é dada pela inclinação da reta depois do ajuste dos modelos integrados e linearizados.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Equação 3}$$

$$\ln C = \ln C_o - kt \quad \text{Equação 4}$$

em que

C = concentração do gás ozônio (ppm);

t = tempo (min);

k = constante de reação de decomposição (min^{-1}).

C_o = ozônio injetado na massa de produto no tempo inicial (ppm).

A partir dos valores da constante da taxa de decomposição, foi possível obter o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do ozônio em meio poroso contendo grãos, que, para o modelo cinético de primeira ordem, é definido pela Equação 5 (WRIGHT, 2004):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação 5}$$

O experimento foi realizado 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.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1, são apresentadas, para meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo as curvas referentes à concentração de ozônio em função do tempo de exposição, quando adotada concentração inicial do gás de 630 ppm para feijão, soja e trigo, 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.

A concentração do gás ozônio no meio poroso contendo os grãos aumentou a medida que se elevou o tempo de exposição. Tal comportamento está de acordo com STRAIT (1998), KELLS et al (2001) e MENDEZ et al. (2003). De acordo com esses autores, o movimento do gás ozônio em meio poroso contendo grãos se destaca por apresentar duas fases distintas. 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. Tendência semelhante também foi observada por SANTOS et al. (2007) e ALENCAR et al. (2011), em meios porosos contendo grãos de milho e amendoim, respectivamente.

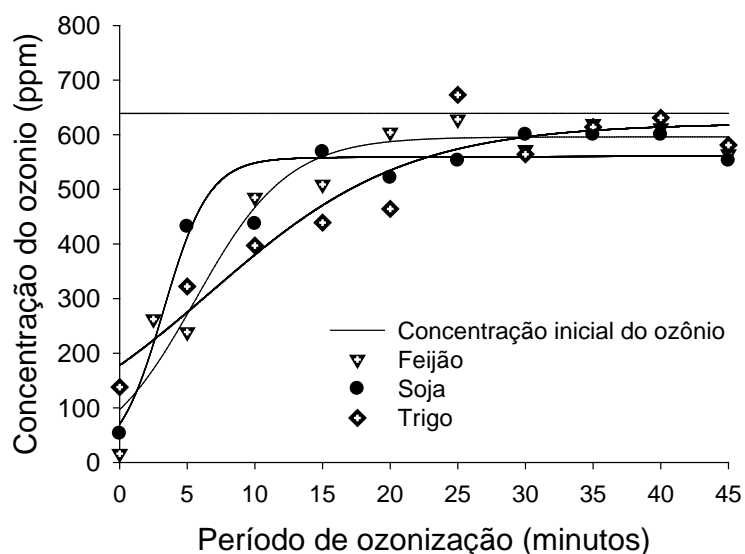


Figura 1. Concentração residual do ozônio (ppm) em função do tempo durante o processo de saturação de meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo com 13,0% (b.u.) de teor de água, na temperatura de 25 °C, vazão de 5,0 L min⁻¹.

Tabela 1. Equações de regressão ajustadas e respectivos coeficientes de determinação (R²) para concentração residual do ozônio durante o processo de saturação de meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo com 13,0% (b.u.) de teor de água, para concentrações iniciais do gás de 630 (ppm).

Produto	Equações ajustadas	R ²	t _{Sat} (min)	C _{Sat} (ppm)	C _{Sat} /C ₀
Feijão	$\hat{y} = \frac{595,94}{1 + e^{-\left(\frac{x - 5,60}{3,41}\right)}}$	0,94	12,4	527	0,83
Soja	$\hat{y} = \frac{557,07}{1 + e^{-\left(\frac{x - 3,25}{1,67}\right)}}$	0,92	6,6	492	0,78
Trigo	$\hat{y} = \frac{612,58}{1 + e^{-\left(\frac{x - 6,68}{7,21}\right)}}$	0,90	21	610	0,97

t_{Sat} = Tempo de saturação

C_{Sat} = Concentração de saturação

C_{Sat}/C₀ = Relação entre a concentração de saturação (C_{Sat}) e a concentração inicial (C₀)

Para grão de feijão, obteve-se concentração e tempo de saturação iguais a 527 ppm e 12,4 minutos. Com relação ao meio poroso contendo grãos de soja, a concentração foi de saturação de 492 ppm, com respectivo tempo de saturação de 6,6 min. Obteve-se concentração de 610 ppm e tempo de saturação de 21 minutos em meio poroso contendo grãos de trigo. Verifica-se maior valor de concentração de saturação para os grãos de trigo e menor valor para os grãos de soja. Esse comportamento pode estar associado a composição dos grãos. Grãos de trigo possuem elevado teor de carboidrato, enquanto grãos de soja possuem expressivo teor de lipídios. Entretanto, para grão de trigo foi obtido maior tempo de saturação.

No que tange aos valores obtidas de relação C_{Sat}/C_0 , foram obtidos valores equivalente a 0,83, 0,78 e 0,97, para os grãos de feijão, soja e trigo, respectivamente. Destaca-se que os valores de feijão e soja são inferiores e o de trigo superior ao obtido por SANTOS et al. (2007) para milho, ozonizados na concentração de 100 ppm e vazão de $4,6 \text{ L min}^{-1}$. Por outro lado, ALENCAR et al. (2011) obtiveram relação C_{Sat}/C_0 equivalente a 0,57, para grãos de amendoim com 7,1% de teor de água, depois de 192 min de ozonização e vazão do gás de $3,0 \text{ L min}^{-1}$.

Com relação ao modelo cinético de primeira ordem na forma linearizada, verifica-se que representou adequadamente a decomposição do ozônio em grãos de feijão, soja e trigo em função do tempo (Figura 2). Os tempos de meia-vida (Tabela 2) para os grãos de feijão, soja e trigo foram de 10,5, 9,3 e 10,7 minutos, respectivamente. Esses valores referentes ao tempo de meia-vida do ozônio no meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo são superiores aos encontrados na literatura para milho e amendoim que são de 5,57 e 7,7 min, respectivamente (SANTOS et al., 2007; ALENCAR et al., 2011).

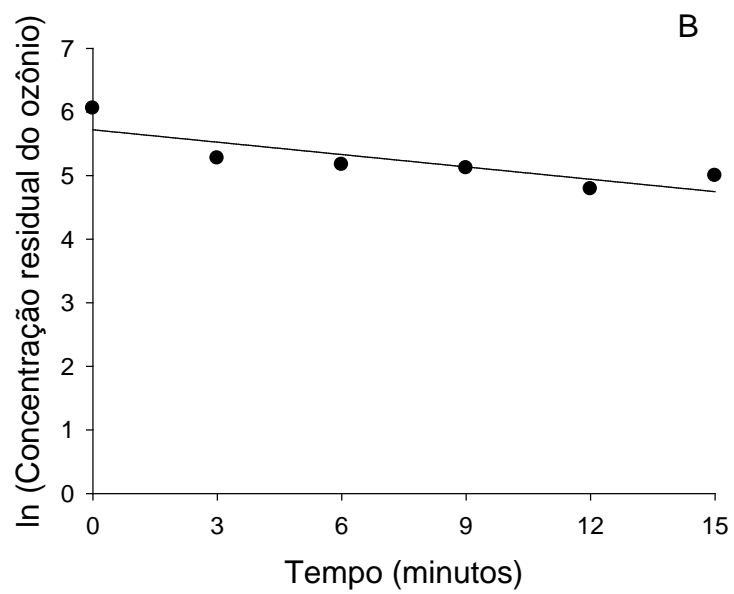
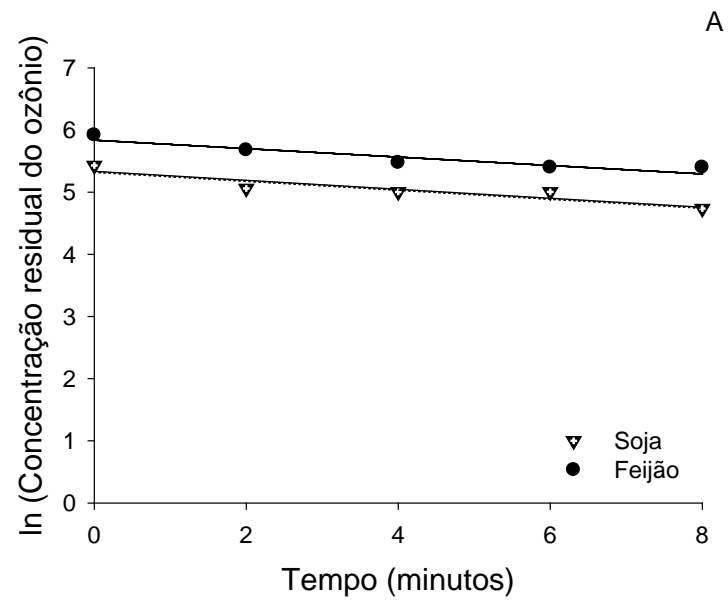


Figura 2. Modelo cinético de primeira ordem ajustado aos dados observados de concentração residual em ozônio de meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo com 13,0% (b.u.) de teor de água na temperatura de 25°C.

Tabela 2. Equações de regressão ajustadas em função do tempo para a concentração residual do gás ozônio em meio poroso contendo grãos de feijão, soja e trigo com 13,0% (b.u.) de teor de água na temperatura de 25°C e seus respectivos coeficientes de determinação (r^2).

Produto	Equações ajustadas	r^2	Tempo de meia vida (min)
Feijão	$\hat{y} = 5,8370 - 0,0658^* x$	0,87	10,5
Soja	$\hat{y} = 5,3360 - 0,0722^* x$	0,93	9,6
Trigo	$\hat{y} = 5,7200 - 0,0648^* x$	0,70	10,7

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

5. CONCLUSÕES

Concluiu-se que meio contendo grãos soja satura mais rapidamente e com menor concentração de saturação em relação aos grãos de feijão e trigo. Meio poroso contendo grãos de trigo foi o que necessitou de maior tempo de saturação, para maior concentração de saturação.

A concentração e tempo de saturação do ozônio em meio contendo grãos de feijão, nas condições adotadas no trabalho, são de 527 ppm e 12,4 min, respectivamente, com tempo de meia vida de 10,5 min. Para meio poroso contendo grãos de soja, a concentração e o respectivo tempo de saturação são iguais a 492 ppm e 6,6 min, respectivamente com tempo de meia vida de 9,6 minutos. E para meio poroso contendo grãos de trigo a concentração e tempo de saturação são 610 ppm e 21 minutos, respectivamente, com tempo de meia vida de 10,7 minutos.

As diferenças no tempo e na concentração de ozônio necessário para o processo de saturação e decomposição com seus respectivos tempos de meia-vida, pode estar relacionados a fatores não analisados no experimento, como características químicas e físicas de cada tipo grão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

BALAKRISHNANA, P. A., ARUNAGIRIA, A., RAO, P. G., 2002 “Ozone Generation by Silent Electric Discharge and its Application in Tertiary Treatment of Tannery Effluent” **Journal of Electrostatics**, v. 56, pp. 77–86.

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17β-estradiol pelo processo de ozonização**. Tese de Pós-Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. julho de 2005.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **2º Levantamento Grãos - Safra 2014/15**. Novembro de 2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_14_35_09_boletim_graos_setembro_2014.pdf>. Acessado dia 19/09/2014.

EMBRAPA ARROZ E FEIJAO. **Cultivo do Feijoeiro Comum**. Sistemas de Produção n° 02 ISSN 1679-8869 Versão Eletrônica. Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/CultivodoFeijoeiro/index.htm>>. Acessado dia 17/09/2014.

EMBRAPA SOJA. **O Complexo Agroindustrial da Soja Brasileira**. n° 43 ISSN 1516-7860 Versão Eletrônica. Setembro, 2007. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/busca-de-publicacoes/-/publicacao/470318/o-complexo-agroindustrial-da-soja-brasileira>>. Acessado dia 18/11/2014.

EMBRAPA SOJA. **Principais Pragas e Métodos de Controle em Sementes durante o Armazenamento – Série Sementes**. n° 73 ISSN 1516-7860 Versão Eletrônica. Janeiro, 2010. Disponível em: <www.cnpso.embrapa.br/download/CT73.pdf>. Acessado dia 19/09/2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Top Production – World (total) – 2012**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acessado dia 19/09/2014.

EMBRAPA SOJA. **Soja na Alimentação**. 2014 Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/soja-na-alimentacao>>. Acessado dia 19/09/2014.

GLAZE, W. H., KANG, J.-W., CHAPIN, D. H. “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation” **Ozone Science & Engineering**, v. 9, pp. 335-352, 1987.

HARRISSON, J. F. “Ozone for Point-of Use, Point-of-Entry, and Small Water System Water Treatment Applications – A Reference Manual, **Water Quality Association**, 86pp, 2000.

INTEROZONE BRASIL LTDA. **Geradores de Ozônio** (2014). Disponível em: <<http://www.interozone.com.br/tecnologia-2/>>. Acessado dia 20/09/2014.

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.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. **Journal of Food Protection**. v.62, n.9, p.1071-1087, 1999a.

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, 1999b.

LANGAIS, B.; ROCKHOW, D.A.; BRINK, D.R. Practical application of ozone: Principle and case study. In: **OZONE in Water Treatment**., Chelsea: Lewis Publishers, 1991.

LONDRES, F. **Agrotoxico no Brasil: um guia a ação e defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA. Assessoria e serviços a projetos em agricultura alternativa,2010.190 p.: il., 23cm.

MINISTERIO DA AGRICULTURA. **Cultura Trigo** (2014). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/trigo>>. Acessado dia 19/09/2014.

MENDEZ, F.; MAIER, D.E.; MASON, L.J.; WOLOSOSHUK, 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.

MESQUITA, F. R. “Linhagens de Feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): Composição Química e digestibilidade protéica” **Ciênc. agrotec., Lavras**, v. 31, n. 4, p. 1114-1121, jul./ago., 2007.

OKTE ENGENHARIA E CONSULTORIA LTDA. **Tecnologias com Ozônio** (2009). Disponível em: <http://www.okte.com.br/Tecnologias/Ozonio_Hist.htm>. Acessado dia 20/09/2014.

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.

PEREIRA, P.A.; YOKOYAMA, M.; QUINTELA, E.D.; BLISS, F.A. Controle do caruncho *Zabrotes subfasciatus* (Bohemann, 1833) (Coleoptera-Bruchidae) pelo uso de proteína da semente em linhagens quase-isogênicas do feijoeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, n.8, p.1031-1034, 1995.

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.

ROZADO, A. F. ; FARONI, L.R.D.; URRUCHI, W.M.I.; GUEDES, R.N.C.; PAES, J. L. Aplicação de ozônio contra *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum* em milho armazenado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, p. 282-285, 2008.

SANTOS, J.E.; MARTINS, M.A.; FARONI, L.R.A.; ANDRADE, M.P.; CARVALHO, M.C.S. Ozonization process: saturation time, decomposition kinetics and quality of maize grains (*Zea mays* L.). In: IOA Conference and Exhibition, 2007, Valência, Espanha, **Proceedings...** 2007. Valência: International Ozone Association.

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

TIWARI, B.K.; BRENNAN, C.S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P.J.; DONNELL, C.P.O. Application of ozone in grain processing. **Journal of Cereal Science**, v.51, p.248-255, 2010.

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.

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

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.