

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA
VETERINÁRIA

PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM COLUNA
DE GRÃOS DE AMENDOIM

Matheus de Almeida Roberto

BRASÍLIA, DF
DEZEMBRO/2013

MATHEUS DE ALMEIDA ROBERTO

**PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM
COLUNA DE GRÃOS DE AMENDOIM**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção de grau de Engenheiro Agrônomo no curso de graduação em Agronomia.

Professor Orientador: Dr. Ernandes Rodrigues de Alencar

BRASÍLIA, DF

DEZEMBRO/2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA – FAV

PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM COLUNA DE GRÃOS DE
AMENDOIM.

Matheus de Almeida Roberto
Matrícula: 09/0125797

Profº. Orientador: Dr. Ernandes
Rodrigues de Alencar

Projeto final de Estágio Supervisionado, submetido à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do grau de Engenheiro Agrônomo.

Aprovada Por:

Dr. Ernandes Rodrigues de Alencar

(Universidade de Brasília – FAV)

(Orientador)

MSc. Marcio Antonio Mendonça

(Universidade de Brasília – Laboratório de Análise de Alimentos)

(Examinador Interno)

(MSc. Rosa Maria de Deus de Sousa)

(Faculdade de Ciências e Educação Sena Aires, FACESA, Brasil)

(Examinador Externo)

FICHA CATALOGRÁFICA

ROBERTO, M. de A.

PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM COLUNA DE GRÃOS DE AMENDOIM.

Monografia (Graduação em Agronomia) – Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013.

Orientação: Profº. Dr. Ernandes Rodrigues de Alencar

1. Tratamento com Ozônio. 2. Amendoim.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ROBERTO, M. de A.; **PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM COLUNA DE GRÃOS DE AMENDOIM.** 2013. 29f. Monografia (Graduação em Agronomia) – Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2013

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: Matheus de Almeida Roberto

Título da Monografia de Conclusão de Curso: PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO EM COLUNA DE GRÃOS DE AMENDOIM

Grau: 3º **Ano:** 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta monografia 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 pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Matheus de Almeida Roberto

Matrícula: 09/0125797

AGRADECIMENTOS:

Agradeço imensamente aos meus pais, Richard e Edna, que me deram a vida, amor e carinho, dedicaram seu tempo a mim, me deram a oportunidade de seguir os melhores caminhos possíveis, e me fizeram ser quem sou hoje. Aos meus irmãos, Richard e Caroline, que sempre estiveram presentes na minha vida, me ajudando, e contribuindo no meu crescimento pessoal.

Ao meu orientador, Ernandes, pela amizade, pelas oportunidades, pelas experiências, pela disponibilidade, que foram fundamentais nesse processo acadêmico. Ao colaborador, Márcio, que forneceu material necessário a condução do experimento.

A minha namorada, Bianca, que tem sido a minha maior fonte de motivação.

Aos meus amigos, Vitor, Thiago, Carlos, Arthur, Sérgio, pela amizade, por proporcionarem momentos inesquecíveis durante a graduação, e pelo apoio em trabalhos, provas, estudos, e etc., ajudando sempre a conclusão dessa etapa da minha vida. Aos meus colegas de laboratório pela parceria na realização dos trabalhos de laboratório.

Dedicatória: A todos meus familiares e amigos, especialmente ao meu pai Richard, minha mãe Edna, e meus irmãos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
SOBRE A CULTURA (<i>Arachis hypogaea L.</i>).....	3
OZÔNIO.....	4
MATERIAL E MÉTODOS.....	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
CONCLUSÕES.....	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	14

RESUMO

Analisou-se neste trabalho o tempo e a concentração de saturação do ozônio injetado em coluna de grãos de amendoim. Utilizaram-se grãos com teor de água em torno de 6,8% (b.u.), acondicionados em recipientes cilíndricos de PVC, com 1,10 m de altura e 15 cm de diâmetro. O gás 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. 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, quantificando-se a concentração residual do ozônio após a passagem do gás pelo produto, até que a mesma se mantivesse constante. Para os grãos ozonizados na concentração de 744 ppm, obteve-se tempo de saturação na faixa entre 222 e 449 min. No que tange à relação C_{Sat}/C_0 , obteve-se valores entre 0,33 e 0,47. Com relação aos grãos de amendoim submetidos à 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 , para a concentração inicial do gás de 1.300 ppm, os valores permaneceram entre 0,46 e 0,82. 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.

Palavras-chave: Ozônio; Tratamento de amendoim; Concentração de saturação.

ABSTRACT

This work evaluated the saturation time and saturation concentration of ozone and the effect on grain quality peanut and crude oil extracted from these nuts. 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 after passing the gas through the product until becoming constant. For peanut kernels that were ozonized 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 ozonized 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 1300 ppm values remained between 0.46 and 0.82. It is still possible to conclude that the conditions adopted in the work, the values of saturation concentration are suitable for application in the control of insect pests and microorganisms, such as fungi potentially aflatoxigenic.

Keywords: Ozone; Peanut's treatment; Saturation concentration.

1 – INTRODUÇÃO

O Amendoim (*Arachis hypogaea L.*) é uma cultura difundida pelo país inteiro. Sua presença é vista nos mais diversos ambientes, e sua importância é indiscutível. Um dos principais problemas para a cultura é o armazenamento, que é dificultado pelas condições ótimas que o amendoim oferece ao desenvolvimento de fungos. Nesse contexto é fundamental encontrar alternativas de tratamento para minimizar esse problema. O ozônio é uma alternativa que pode ser viável, e para isso demanda estudos que relacionem o maior número de variáveis sobre seu uso no tratamento de grãos. Uma dessas variáveis é a mudança da concentração do ozônio no meio poroso contendo os grãos.

O Brasil ocupa uma modesta posição entre os países produtores de grãos de amendoim, com produção na safra 2011/12 de cerca de 260 mil toneladas. O consumo anual de amendoim gira em torno de 100 mil toneladas de grãos. O amendoim já teve maior importância econômica no país, mas devido ao aumento do uso de óleo de soja e, principalmente, aos problemas causados por contaminação por aflatoxinas, o preço pago pelo produto caiu no mercado, desestimulando assim o plantio. A região Sudeste é a região onde o amendoim tem maior produção no Brasil, seguida pelas regiões Centro-Oeste e Nordeste. A região Nordeste é mais suscetível a problemas de contaminação por aflatoxinas, devido aos períodos de estiagem no final dos ciclos da cultura. A criação do Programa Pró-Amendoim, em 2001 pela ABICAB - Associação Brasileira da Indústria de chocolate, cacau, balas e derivados, foi um estímulo fundamental para o aumento do consumo de amendoim no Brasil. Com o programa, os produtores puderam estruturar suas produções com bases sólidas, inclusive com implantação dos mais diversos processos de modernização do sistema produtivo (FACCA e DALZOTTO, 2010; ABICAB, 2013; EMBRAPA, 2013).

O amendoim pode ser contaminado por diversos microorganismos, e um dos mais importantes é o *Aspergillus flavus*. É fundamental que seja feito o controle deste tipo de agente tóxico. O episódio mais ilustrativo sobre a importância do controle desse tipo de fungo é conhecido como “turkey-X disease”, que aconteceu na Inglaterra, e onde mais de 100.000 perus morreram após o consumo de torta de amendoim contaminada. A tendência mundial, desde os anos 60, é que as nações estabeleçam regulamentações rígidas sobre a presença de micotoxinas para alimentação humana e animal. O número de países que possuem esse tipo de regulamentação cresce continuamente e em 2004

cerca de 100 países apresentavam limites específicos para várias combinações de micotoxinas e commodities (EGMOND e JONKER, 2006).

As aflatoxinas destacam-se por apresentarem alta toxidez em animais, incluindo o homem, além de efeitos mutagênicos e teratogênicos (ABDULKADAR et al., 2000). O *Aspergillus* é onipresente, cresce em uma ampla variedade de substratos e sob as mais variadas condições, e tem uma esporulação profusa (BHATNAGAR AND GARCÍA 2001).

A prevenção e controle dos diversos tipos de micotoxinas, após mais de 40 anos da sua descoberta, ainda não apresentou um modelo seguro, eficaz e de solução definitiva (PRADO et al., 2006). Uma alternativa que vem sendo apresentada para a prevenção e o controle de contaminação de alimentos por aflatoxinas é o gás ozônio. A descoberta do ozônio foi feita por Schonbein, em 1840. O gás é altamente reativo, apresenta alta solubilidade em água em baixa temperatura e ph, e tem como produto final de sua decomposição o oxigênio. 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. Diversos estudos mostram que o ozônio é eficiente contra diversos gêneros de fungos, e microorganismos. O gás ozônio pode ainda ser agente capaz de degradar micotoxinas.

São encontrados na literatura muitos relatos referente à degradação do ozônio em água e também ao efeito da aplicação dessa tecnologia na preservação de alimentos, por exemplo, o estudo feito por Mckenzie et al. (1998) que mostrou a capacidade do ozônio em eliminar aflatoxinas em grãos de milho. Apesar desses estudos, o uso de ozônio em escala comercial ainda é incomum, devido a pouca quantidade de informações que permitam maior conhecimento relacionado ao seu uso na indústria. Portanto, há necessidade de realizar-se outros estudos. Entre eles, é importante que se determine 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 de 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.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Sobre a cultura (*Arachis hypogaea* L.)

A maior diversidade de variedades de plantas do gênero *Arachis* é encontrada no Paraguai e na Bolívia central, além de existirem registros arqueológicos que indicam seu cultivo nesses países (WEISS, 2000; SMITH, 2002). O amendoim apresenta grande importância mundial e é distribuído globalmente, principalmente na China, Índia e EUA (USDA, 2010). A produção mundial 2011/12 de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) foi estimada em aproximadamente 35 milhões de toneladas (USDA, 2012).

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). O consumo do amendoim, *in natura* ou em forma de derivados, pode minimizar a carência que existe de alimentos protéicos nos países em desenvolvimento, além de enriquecer a dieta. Ele é um alimento altamente calórico, protéico e rico em vitaminas dos complexos B e E (FREIRE et al., 1999).

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). Dentre os fatores que afetam a contaminação de amendoim e derivados por aflatoxinas destacam-se as práticas agrícolas durante as etapas de plantio, colheita, secagem, transporte e armazenamento (OLIVEIRA et al., 2009). Os principais fatores que afetam a produção de aflatoxinas em amendoim são temperaturas e estresse hídrico. Temperaturas na faixa de 28 a 34 °C associadas a estresse hídrico durante a formação de vagens do amendoim são favoráveis à infecção e à produção de aflatoxinas (CRAUFURD et al., 2006; BATTILANI et al., 2008). Diversos estudos mostram que existem inúmeras variáveis que afetam a qualidade dos grãos de amendoim. (MARIOTTO et al., 1982; USBERTI, 1983; ANGELINE e MARTINS, 1986; PRETE e CÍCERO, 1987).

A contaminação dos grãos pode acontecer no pós-colheita, ou seja, durante os tratamentos de secagem e no processo de armazenamento. A contaminação ocorre geralmente em maior frequência pelas espécies de *Aspergillus*. A contaminação pode reduzir a germinação e causar a morte do embrião, dificultando o uso do material como semente

(USBERTI e AMARAL, 1999; LIMA e ARAUJO, 1999; BRHATTACHARYA e RAHA, 2002). É fundamental que o processo de armazenamento garanta as propriedades de grãos e sementes, para qualquer finalidade que venha a ser requerida do amendoim cultivado (CARVALHO e NAKAWAGA, 2000).

O amendoim é uma cultura que apresenta alta susceptibilidade a contaminação por fungos produtores de aflatoxinas, por ter o hábito de crescimento subterrâneo. 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; BLESÁ et al., 2003). As condições climáticas presentes no território brasileiro são ideais para o desenvolvimento de fungos, que apresentam potencial tóxico devido à produção de metabólitos secundários, particularmente em amendoim e derivados (RODRÍGUEZ-AMAYA e SABINO, 2002; OLIVEIRA et al., 2009). A síntese de aflatoxinas por *Aspergillus flavus* acontece na temperatura ótima de 30 °C, e com atividade de água de 0,996 (GQALENI et al., 1997).

O efeito das aflatoxinas pode variar de espécie para espécie, com grande amplitude. A variação depende de fatores diversos, como sexo, idade, condições nutricionais do animal, e principalmente de acordo com quantidades ingeridas e períodos de tempo em que se ingere esses compostos (BUTLER, 1974).

O Ministério da Saúde, por meio da Resolução - RDC nº 274, de 15 de outubro de 2002, estabeleceu como limite máximo 20 ppb de aflatoxinas totais (AFB1 + AFB2 + AFG1 + AFG2) em amendoim (com casca, descascado, cru ou tostado), pasta de amendoim, milho em grão (inteiro, partido, amassado, moído), farinhas ou sêmolos de milho, destinados ao consumo (BRASIL, 2002).

2.2 – Ozônio

O gás ozônio (O₃), ou oxigênio triatômico, é uma forma alotrópica do oxigênio, que pode ser produzida naturalmente como resultado de relâmpagos ou radiação ultravioleta (KIM et al., 1999a). Apesar do ozônio ser um alotropo de oxigênio relativamente instável, ele tem sido sugerido como sanitizante antimicrobiano efetivo para água, comida, e equipamentos de processamento de alimentos (NOVAK e YUAN, 2007). A primeira desinfecção em escala comercial com ozônio foi feita em água potável na França, em 1906 (GRAHAM 1997). Embora a tecnologia em torno do ozônio exista a mais de cem anos, apenas recentemente o seu uso ganhou evidência,

como uma possível alternativa para as preocupações ambientais e problemas de saúde humana, com um futuro promissor e de provável aumento de sua participação em sistemas industriais (NOVAK e YUAN, 2007).

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 (O₂) (MENDEZ et al., 2003). A alta reatividade do ozônio é gerada pela instabilidade de sua molécula, que apresenta meia-vida de menos de 20 minutos em água a 20 °C (MEDDOWS-TAYLOR 1947). Outro aspecto da natureza instável do ozônio é que ele não pode ser armazenado em cilindros de gás, como a maioria dos outros gases. O ozônio deve ser gerado *in loco*, e o sistema de aplicação deve ser ajustado para o uso específico. Esse processo de geração *in loco* elimina o armazenamento e problemas com resíduos químicos, e possibilita o uso otimizado em cada aplicação, sendo um sanitizador de superfícies, purificador de ar, condicionador em tratamento de água potável, ou agente antimicrobiano para produtos alimentícios (NOVAK e YUAN, 2007).

Na literatura encontram-se relatos que mencionam o gás ozônio como agente capaz de degradar micotoxinas, que são metabólitos secundários produzidos por fungos, como as aflatoxinas, fumonisina, ocratoxina, patulina, deoxinivalenol e zearalenona (MCKENZIE et al., 1997; YOUNG et al., 2006). Ozônio nas concentrações de 0.15–5.0 ppm mostrou-se capaz de inibir degradação por bactérias, assim como possíveis fermentações (JAY et al. 2005). Já foi provado que o ozônio é um potente agente oxidante que inativa prontamente microorganismos em soluções aquosas. (BROADWATER et al. 1973). A ação do ozônio nas células de microorganismos pode acontecer de formas diferentes, sendo notado o ataque do ozônio a vários componentes celulares, incluindo proteínas, lipídios insaturados, peptidoglicanos, enzimas, e ácidos nucleicos (KHADRE et al. 2001).

O uso do ozônio é interessante, pois ele não forma metabólitos que sejam nocivos à saúde humana e animal, além de não alterar a composição nutricional de alimentos (KIM et al., 2003; MENDEZ et al., 2003; YOUNG et al., 2006). Apesar de não poder ser embalado, ou armazenado, o ozônio é tido como um sistema apropriado e pode ser utilizado como um desinfetante microbiológico de uso agrícola em pós-colheita (NOVAK e YUAN, 2007). 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 microorganismos, como vírus e bactérias (KIM et al., 1999b; KHADRE et al., 2001; AGUAYO et al., 2006; ÖZTEKIN et al., 2006; WHANGCHAI et al., 2006). Já existem estudos que provam que a fumigação com ozônio não gera alterações na concentração de aminoácidos e ácidos graxos nos grãos e cereais mais importantes (MENDEZ et al., 2003).

Um dos problemas que pode ser citado sobre o ozônio, é que ele pode reagir com muitos compostos orgânicos presentes em alimentos, resultando na sua auto-degradação e reduzindo o seu efeito biocida (KHADRE et al. 2001). Infelizmente, o ozônio não apresenta especificidade para animais, plantas, ou microorganismos, e isso gera um decréscimo na eficiência de sistemas que contenham grande quantidade de compostos orgânicos, como os alimentos. Por esse motivo, o ozônio pode ser melhor aplicado como um estágio final em uma combinação de processos que tenham redução de compostos orgânicos por outros métodos, como filtração (NOVAK e YUAN, 2007). É fundamental a determinação correta da concentração ideal necessária no uso do ozônio, para que se reduza os problemas causados por microorganismos e ao mesmo tempo minimize possíveis danos aos alimentos tratados (RICE et al. 2002). O armazenamento após fumigação com ozônio apresenta boa rentabilidade, por variáveis períodos de tempo e de temperatura, em grãos de milho, apresentando-se como importante alternativa de armazenamento (PEREIRA et al., 2008a).

3 - MATERIAIS 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 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 permanecesse 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):

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

em que

t_{sat} = tempo de saturação (min).

Para cada altura da coluna de grãos, determinou-se a relação entre a concentração de saturação (C_{sat}) e a concentração injetada na base da coluna (C_0).

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.

4 - 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 0,25, 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 os resultados obtidos por 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 a 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.

Para os grãos ozonizados na concentração de 744 ppm (Tabela 1), 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 à relação C_{Sat}/C_0 , obteve-se valores entre 0,33 e 0,47. Com relação aos grãos de amendoim submetidos à 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.

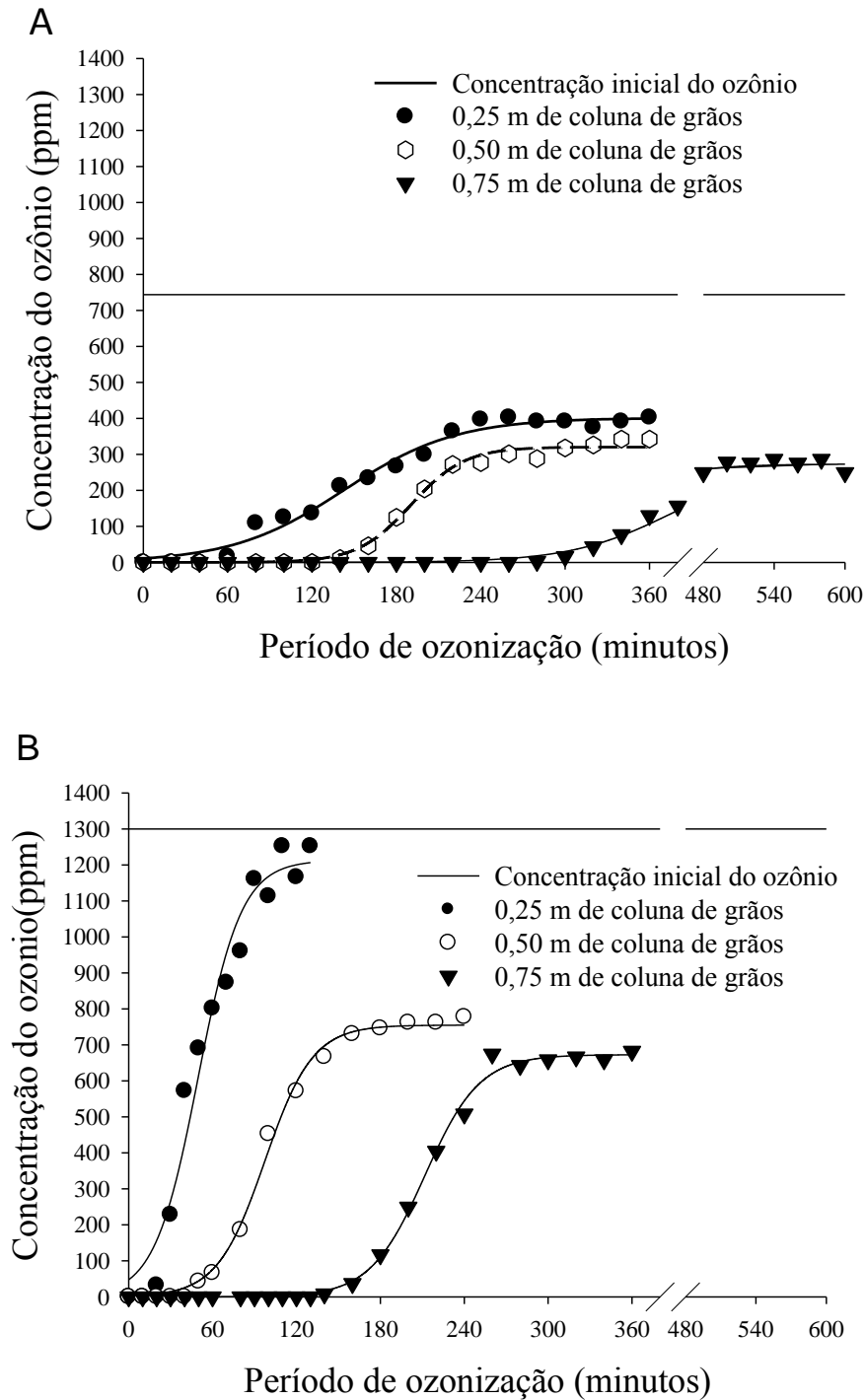


Figura 1. Concentração residual do ozônio (ppm) em função do tempo durante o processo de saturação de amendoim com 6,8% (b.u.) de teor de água, alturas da coluna de grão equivalente a 0,25, 0,50 e 0,75 m, vazão de $5,0 \text{ L min}^{-1}$, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e concentrações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

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	245,42	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	1.068,81	0,82
	0,50	$\hat{y} = \frac{754,98}{1 + e^{-\left(\frac{x - 97,41}{17,09}\right)}}$	0,99	131,59	665,20	0,51
	0,75	$\hat{y} = \frac{672,70}{1 + e^{-\left(\frac{x - 211,77}{19,54}\right)}}$	0,99	250,85	592,69	0,46

t_{Sat} = Tempo de saturação

C_{Sat} = Concentração de saturação

Dessa forma, tem-se que 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., 2008b). 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*.

5 - 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.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULKADAR, A.H.W.; AL-ALI, A., AL-JEDAH, J. Aflatoxin contamination in edible nuts imported in Qatar. *Food Control*, v.11, p.157-160, 2000).

ABICAB. ABICAB: 54 anos de História. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/institucional/historia-abicab/>>. Acesso em: 15 dez 2013.

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. **Processo de Ozonização de Amendoim (*Arachis hypogea* L.): cinética de decomposição, efeito fungicida e detoxificante de aflatoxinas e aspectos qualitativos.**2009. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 2009

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.

ANGELINI, A.C.; MARTINS, L. Avaliação de diversas formulações disponíveis para proteção do tegumento e aplicação de corante em sementes de amendoim. *Informações Técnicas do Serviço de Controle de Qualidade, D.S.M.M. - CATI*, 1986. 5p.

ANVISA. *Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais*. Resolução nº 482, de 23.09.1999.

BATTILANI, P.; BARBANO, C.; LOGRIECO, A. Risk assessment and safety evaluation of mycotoxins in fruits .In: BARKAI-GOLAN, R.; PASTER, N. **Mycotoxins in Fruits and Vegetables**. London: Academic Press, 2008, p.1-26.

BHATNAGAR, D.; GARCÍA, S. *Aspergillus*. In: **Foodborne infections and intoxications**, 2nd ed. H. Reimann and F.L. Bryan (eds.). Academic Press, New York. 2001. p. 35–50.

BLESA, J.; SORIANO, J.M.; MOLTO, J.C.; MARIN, R.; MANES, J. Determination of aflatoxins in peanuts by matrix solid-phase q dispersion and liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v.1011, p.49-54, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Resolução - RDC nº 274 de 15 de outubro de 2002, Diário Oficial da União. 16.10.2002, Brasília, DF.

BRHATTACHARYA, K.; RAHA, S. Deteriorative changes of maize, groundnut and soybean seeds by fungi in storage. **Mycopathologia**, Dordrecht, v.155, n.2, p.135-141, 2002.

BROADWATER, W.T., HOEHN, R.C., AND KING, P.H. Sensitivity of three selected bacterial species to ozone. *Appl. Microbiol.* 26:391–393.1973.

BUTLER, W. H. - Aflatoxin, Mycotoxin, I.F.H.Purchase (Ed), New York: Elsevier Scientific Publishing CO., 1974.

CARVALHO, N. M. & J. NAKAGAWA. 2000. Sementes: ciência, tecnologia e produção. Jaboticabal, SP, Funep, 588 p.

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.

CRAUFURD, P.Q.; PRASAD, P.V.V.; WALIYAR, F.; TAHERI, A. Drought, pod yield, pre-harvest *Aspergillus* infection and aflatoxin contamination on peanut in Niger. **Field Crops Research**, v.98, p.20-29, 2006.

EGMOND, H.P.V.; JONKER, M.A. Regulations for Mycotoxins in Food: Focus on the European Union and Turkey. **The Bulletin of the Istanbul Technical University**. V.54, n.4, p. 1-17, 2006.

EMBRAPA. **Cultivo do Amendoim**, Sistemas de Produção, Nº 7, ISSN 1678-8710, Dez/2006. Versão Eletrônica. Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Amendoim/CultivodoAmeCulti/>>. Acesso em: 07 dez 2013.

FACCA, M.C.L.; DALZOTO, P.R. Aflatoxinas: um perfil da situação do amendoim e derivados no cenário brasileiro. **O Biológico**, v. 72, n. 1, p. 25-29, 2010.

GQALENI, N. SMITH, J.E.; LACEY, J.; GETTINBY, G. Effects of temperature, water activity, and incubation time on production of aflatoxins and cyclopiazonic acid by an isolate *Aspergillus flavus* in surface agar culture. **Applied and Environmental Microbiology**, v.63, n.3, p.1048-1053, 1997.

GRAHAM, D.M. 1997. Use of ozone for food processing. *Food Technol.* 51(6):72–75.

JAY, J.M., LOESSNER, M.J., AND GOLDEN, D.A. 2005. *Modern food microbiology*, 7th ed. Springer, New York. Jespersen, L., and Jakobsen, M. 1996. Specific spoilage organisms in breweries and laboratory media for their detection. *Int. J. Food Microbiol.* 33:139–155.

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.

KIM, J.G.; YOUSEF, A.E.; KHADRE, M.A. Ozone and its current and future application in the food industry. In: TAYLOR, S.L (Ed.) **Advances in Food and Nutrition Research**. New York: Academic Press, v.45, pp. 167-218, 2003.

LIMA, E.F.; ARAÚJO, A.E. de. Fungos causadores de tombamento, transportados e transmitidos através da semente de amendoim. *Revista Oleaginosas e Fibrosas, Campina Grande*, v.3, n.2, p.71-76, 1999.

MARIOTTO, P.R.; SILVEIRA, A.P. da; FIGUEIREDO, P.; OLIVEIRA, D.A.; ARAUJO, J.B.M. Efeito do tratamento de sementes de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) com fungicidas. **O Biológico**, 48(3):53-60,1982.

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.

MCKENZIE, K.S.; KUBENA, L.F.; DENVER, A.J.; ROGERS, T.D.; HITCHENS, G.D.; BAILEY, R.H.; HARVEY, R.B.; BUCKLEY, S.A.; PHILLIPS, T.D. Aflatoxicosis in Turkey Poults is Prevented by Treatment of Naturally Contaminated Corn with Ozone Generated by Electrolysis. **Poultry Science**, v.77, p. 1094-1102, 1998.

MEDDOWS-TAYLOR, J. Some characteristics of ozone in relation to water treatment. *J. Inst. Water Eng.* 1:187–201, 1947.

MEDINA, P.F.; RAZERA, L.F.; ROSSETO, C.J. Armazenamento de Sementes de Amendoim Tratadas com Inseticidas e Fungicidas. *Revista Brasileira de Sementes*, vol. 17, no 2, p. 236-242, 1995.

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.

NOVAK, J.S.; YUAN, J.T.C. The Ozonation Concept: Advantages of ozone Treatment and Commercial Developments. In :Tewari, G.; Juneja, V.K. (Eds.) **Advances in Thermal and Non-Thermal Food Preservation**. Ames: Blackwell Publishing, 2007, p. 185-193.

OLIVEIRA, C.A.F.; GONÇALVES, N.B.; ROSIM, R.E.; FERNANDES, A.M. Determination of aflatoxins in peanut products in the northeast region of São Paulo, Brazil. **Internacional Journal of Molecular Sciences**, v.10, p. 174-183, 2009.

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.; SILVA JUNIOR, A.G.; PAES, J.L. Viabilidade econômica do gás ozônio como fumigante em grãos de milho armazenados. **Engenharia na Agricultura**, v.16, n.2, p.144-154 2008a.

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, 2008b.

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

PRADO, G.; CARVALHO, E.P.; MADEIRA, J.E.C.G.; MORAIS, V.A.D.; OLIVEIRA, M.S.; CORREA, R.F.; CARDOSO, V.N. Efeito da irradiação gama (60Co) na frequência fúngica de amendoim in natura em função do tempo de prateleira. **Ciência e Agrotecnologia**, v.30, n.5, p. 930-936, 2006.

PRETE, C.E.C.; CÍCERO, S.M. Escolha manual, seleção eletrônica pela cor, tratamento fungicida e qualidade de sementes de amendoim. In: E.S.A. "LUIZ DE QUEIROZ". **Anais...** Piracicaba, XLIV:37-56, 1987.

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.

RICE, R.G., GRAHAM, D.M., AND LOWE, M.T. Recent ozone applications in food processing and sanitation. **Food Safety Magazine** 8(5):10–17.2002.

RODRÍGUEZ-AMAYA, D.B.; SABINO, M. Mycotoxin research in Brazil: the last decade in review. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.33, p. 1-11, 2002.

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.

SANTOS, R. C. Utilização de recursos genéticos e melhoramento de *Arachis hypogaea* L. no Nordeste brasileiro. In.: QUEIROZ, M. A.; GOEDERT, C. O.; RAMOS, S.R.R. (Ed.) Recursos genéticos e melhoramento de plantas para o Nordeste brasileiro: Versão 1.0. Petrolina-PE: Embrapa Semi-árido/Brasília-DF: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 1999. Disponível em:<<http://www.cpatsa.embrapa.br> >. Acesso em: 02 dez 2013.

SMITH, A.F. **Peanuts: The Illustrious History of the Goober Pea**, Chicago: University of Illinois Press, 2002.

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).

USBERTI, R. Efeitos da época de aplicação de fungicida, tamanho e origem de sementes na germinação e potencial de armazenamento de amendoim (*Arachis hypogaea* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SEMENTES, 3., Campinas, 83. **Resumos...** Brasília: Associação Brasileira de Sementes, 1983. 189p.

USBERTI, R.; AMARAL, H.M. Fungicide dressing timing, seed size, seed origin and fungal incidence effects on groundnut (*Arachis hypogaea* L.) storability. **Seed Science and Technology**, Zurich, v.24, n.2, p.699- 706, 1999.

USDA. **Production, Supply and Distribution**. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdResult.aspx>>. Acesso em: 21 out 2013.

USDA. **Table 13 Peanut Area, Yield, and Production**. Disponível em:<<http://www.fas.usda.gov>>. Acesso em: 18 out 2013.

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.

WEISS, E.A. **Oilseed crops**. London: Blackwell Science, 2000. 364p.

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 trichothecenmycotoxins by aqueous ozone. **Food and Chemical Toxicology**, v.44, p.417-424, 2006.

ZORZETE, P. **Fungos, micotoxinas e fitoalexina em variedades de amendoim do plantio ao armazenamento**. 2010. 188f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.