



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis
hypogaea L.*) EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Hanna Alves

BRASÍLIA – DF
DEZEMBRO, 2013

HANNA ALVES

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis hypogaea L.*) EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Monografia de conclusão de curso apresentada ao Curso de Agronomia, da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília, como requisito parcial à conclusão do curso.

Orientador: Prof. Dr. Ernandes Rodrigues de Alencar

Brasília – DF
Dezembro, 2013

HANNA ALVES

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis hypogaea L.*) EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Hanna Alves, 09/0115881.

Prof. 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. Tecnólogo de Laticínios 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

ALVES, H.

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.) EM DIFERENTES CONDIÇÕES

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

Orientação: Prof^o. Dr. Ernandes Rodrigues de Alencar

1. Ozonização. 2. Concentração de saturação. 3. Tempo de saturação. 4. Tempo de meia vida.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALVES, H.; **CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.) EM DIFERENTES CONDIÇÕES.** 2013. 32f. Monografia (Graduação em Agronomia) – Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2013

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: Hanna Alves

Título da Monografia de Conclusão de Curso: CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.) EM DIFERENTES CONDIÇÕES

Grau: 3^o **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.

Hanna Alves

Dedico este trabalho a minha família, especialmente ao meu pai, José Antônio Alves, minha mãe, Marilda Aparecida Ferreira Alves, e minha irmã, Maria Eduarda, pelo apoio e amor recebidos durante toda minha vida.

Com muito carinho, ao meu namorado, Marcelo Eufrázio Diniz Júnior, que sempre me incentivou para a realização dos meus ideais, encorajando-me a enfrentar todos os momentos difíceis durante o meu curso.

Aos meus amigos que estiveram comigo nos momentos bons e ruins e sempre apoiaram as minhas decisões.

E, ao meu Professor Orientador, Ernandes Rodrigues de Alencar, que muito contribuiu para a minha formação acadêmica e se tornou para mim um exemplo de dedicação e sabedoria no exercício de ensinar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois sem a fé que tenho n'Ele, nada disso seria realidade.

Agradeço imensamente a toda minha família, que não poderia ser melhor. Aos meus pais e irmã que me ajudaram na minha formação e sempre me apoiaram em todas as decisões. A todos os meus tios que direta ou indiretamente me ajudaram de alguma forma. Aos meus primos que amo como se fossem irmãos e sem eles minha vida não seria completa. Meu padrinho, Marcelo Ferreira Peres, que sempre esteve comigo na minha vida escolar, me levando e buscando todas as vezes que eu precisei, e me dando conselhos que me fizeram crescer.

Agradeço também aos meus amigos, em especial à Clarice Bacelar Rezende, Andréia Neiva, Mariana Zartarian e Jefferson Araújo de Oliveira, que são os melhores amigos do mundo e estarão comigo pelo resto da minha vida.

A todos os meus amigos da Faculdade de Agronomia, já que sem eles não sei se conseguiria chegar ao final deste curso. Em especial à Letícia Calazans, Thiago Brandão, Carlos Eduardo Luz, Ismail Mosa, Matheus de Almeida, Sergio Fernandes e Arthur Vieira.

Ao meu namorado, que esteve do meu lado durante todo o curso, e é o maior apoiador, que está comigo em todos os momentos, e sempre faz tudo pra que eu seja mais feliz.

Também aos meus animais de estimação, Nina, Melissa, Carminha, Marie e Nemo, que pra quem me conhece sabe que os estimo como filhos. São deles que eu recebo amor sem precisar dar nada em troca, e isso me faz uma pessoa melhor.

E a todos os professores do meu curso. Em especial, ao meu querido Professor Orientador que esteve comigo durante todo o curso, e me ajudou e me aguentou. Foi e sempre será a maior influência na minha formação profissional, além de ser hoje um exemplo de carreira que quero seguir.

Muito Obrigada!

“Qual é o teu maior medo? O nosso maior medo não é sermos inadequados. O nosso maior medo é sermos infinitamente poderosos. É a nossa própria luz, não a nossa escuridão que nos amedronta. Sermos pequenos não engrandece o mundo. Não há nada de transcendente em sermos pequenos, pois assim os outros não sentirão inseguros ao nosso lado. Todos estamos destinados a brilhar, como as crianças. Não apenas alguns de nós, mas todos. E, enquanto irradiamos a nossa admirável luz interior, inconscientemente estamos a permitir aos outros fazer o mesmo. E, quando nos libertarmos dos nossos próprios medos, a nossa presença automaticamente libertará os medos dos outros”

(Trecho do filme Coach Carter – Treinando para a vida)

RESUMO

O amendoim é um produto cultivado em todo o Brasil, cujo o valor de mercado rende bons lucros ao produtor. Seus grãos são largamente utilizados em escala industrial. Em virtude disso, a obtenção de um produto dentro dos padrões de qualidade é de fundamental importância, pois o amendoim é um substrato ideal para o desenvolvimento de fungos toxigênicos, que, além de causar degradação dos nutrientes, produzem metabólitos secundários tóxicos aos homens e animais. As aflatoxinas afetam diretamente a qualidade do amendoim e seus derivados, tanto para consumo humano como para consumo animal. Nesse sentido, tem-se proposto o ozônio tanto como fungicida, atuando como agente preventivo no processo de produção dessa toxina, ou como agente curativo, atuando na detoxificação do produto. Objetivou-se com esse trabalho determinar o tempo e a concentração de saturação e avaliar a cinética da decomposição do gás ozônio, adotando-se diferentes concentrações iniciais do gás. A concentração de ozônio foi determinada pelo método iodométrico. 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 durante os quais aconteceu a decomposição do ozônio. Para os grãos de amendoim com teor de água de 7,0% (b.u.), na temperatura de 25°C e vazão de 5,0 L min⁻¹, obteve-se valores de tempo de saturação do gás ozônio de 33,3 e 34,4 min, para concentrações iniciais de 640 e 1.150 ppm, respectivamente. No que tange a concentração de saturação do gás ozônio no meio poroso contendo os grãos, obteve-se valores equivalente a 459,6 e 815,8 ppm, para concentrações iniciais de 640 e 1.150 ppm, respectivamente. No que se refere ao tempo de meia vida do ozônio em grãos de amendoim, os valores obtidos na temperatura de 25 °C, foram de 3,5 e 5,2 min, para concentrações iniciais do gás de 640 e 1.150 ppm, respectivamente. Observou-se que apesar de aumento da concentração de saturação do ozônio à medida que se elevou a concentração inicial do gás, não houve alteração na relação C_{sat}/C_o . Com relação ao tempo de meia vida do ozônio em meio poroso contendo grãos de amendoim, verificou-se aumento, à medida que se elevou a concentração inicial do gás. Concluiu-se que além desses parâmetros, a concentração inicial também altera comportamentos como o tempo de meia vida e a concentração de saturação, porém não muda o

tempo de saturação e a relação de concentração de saturação e concentração inicial.

Palavras-chave: Ozonização, concentração de saturação, tempo de saturação, tempo de meia vida.

ABSTRACT

Peanut is a product grown all over Brazil, whose market value yields good profits to the producer. Its grains are widely used on an industrial scale. As a result, obtaining a product within the standards of quality is of fundamental importance because the peanut is an ideal place for the development of toxigenic fungi, which, besides causing degradation of nutrients, produce toxic secondary metabolites to men and animals substrate. Aflatoxins directly affect the quality of peanuts and their derivatives, both for human consumption and for animal consumption. In this sense, it has been proposed ozone both as a fungicide, acting as a preventive agent in the production process of this toxin, or as curative agent, acting in the detoxification product. The objective of this work was to determine the time and the saturation concentration and to evaluate the kinetics of ozone gas composition, adopting different initial concentrations of the gas. The ozone concentration was determined by iodometric method. The kinetics of decomposition was measured after saturation of the porous medium with ozone, by quantifying the residual gas concentration after time intervals which occurred during the decomposition of ozone. For the peanut kernels with a water content of 7.0 % (w.b.) at 25 ° C and a flow rate of 5.0 L min⁻¹ was obtained time values ozone gas saturation of 33.3 to 34 4 min to initial concentrations of 640 and 1150 ppm , respectively. Regarding the saturation concentration of ozone gas in the porous medium containing the grains obtained equivalent to 459.6 and 815.8 ppm for initial concentrations of 640 and 1150 ppm, respectively. With regard to the half-life of ozone in peanut kernels and the values obtained at 25 ° C were 3.5 and 5.2 min for the initial concentrations of 640 and 1150 ppm, respectively, gas. It was found that although increasing the saturation concentration of ozone is increased as the initial gas concentration, there was no change in the ratio C_{Sat} / C_o . Regarding the half-life of ozone in porous media containing peanut kernels, there was an increase, as it increased the initial concentration of the gas. It was concluded that in addition to these parameters, the initial concentration behavior will also change as the half- life and saturation concentration but does not change the saturation time and the ratio of the saturation concentration and initial concentration.

Keywords: Ozonation, saturation concentration, saturation time, half-life.

SUMÁRIO

	RESUMO	v
	ABSTRACT	vii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3	MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1	Tempo de saturação e cinética de decomposição do ozônio em grãos de amendoim	8
4	RESULTADOS	11
5	DISCUSSÃO	14
6	CONCLUSÃO	16
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17

1. INTRODUÇÃO

O amendoim é uma oleaginosa cultivada em todo o Brasil, cujo o valor de mercado rende bons lucros ao produtor (EMBRAPA, 2013). O principal sistema de produção é o de agricultura familiar, onde há pouco uso de mecanização e insumos. O amendoim é rico em óleo, proteínas e vitaminas. Em 2005, a exportação deste grão em casca movimentou cerca de US\$ 753 milhões, um mercado no qual os principais importadores são os países da Europa e o Japão. Cerca de 10% da produção mundial de óleo comestível é composta pelo óleo de amendoim, o quinto mais consumido com uma produção superior a quatro milhões de toneladas (SUASSUNA et al., 2006).

Seus grãos também são largamente utilizados em escala industrial, por exemplo, na fabricação de produtos para consumo *in natura*. Em virtude disso, a obtenção de um produto dentro dos padrões de qualidade é de fundamental importância, pois o amendoim é um substrato ideal para o desenvolvimento de fungos toxigênicos, que, além de causar degradação dos nutrientes, produzem metabólitos secundários tóxicos aos homens e animais (SABINO et al., 1989).

As aflatoxinas afetam diretamente a qualidade do amendoim e seus derivados, tanto para consumo humano como para consumo animal (PRADO et al., 1999). A presença de micotoxinas em alimentos é um sério problema para a saúde pública e para a qualidade dos alimentos. Por muitos anos, os fungos foram conhecidos pela sua capacidade de produzir metabólitos tóxicos, porém os seus efeitos foram largamente ignorados, tornando as micotoxicoses negligenciadas (ROCHA et al., 2008). A exposição às aflatoxinas pode levar a efeitos tóxicos que variam de acordo com a espécie animal, o tempo de exposição, a dose, a dieta, o estado nutricional, o gênero e a idade e estas substâncias apresentam como principal órgão alvo o fígado. Nesse sentido, tem-se proposto o ozônio tanto como fungicida, atuando como agente preventivo no processo de produção dessa toxina, ou como agente curativo, atuando na detoxificação do produto (MCKENZIE et al., 1997; MCKENZIE et al., 1998; HSIEH et al., 1998; PRUDENTE e KING, 2002; GÜZEL-SEYDIM et al., 2004; WU et al., 2006; YOUNG et al., 2006).

O gás ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, é instável, diamagnético, e possui cheiro característico. É um oxidante extremamente forte,

bastante reativo, capaz de oxidar metais como o ferro e o chumbo. Outro importante aspecto a ser mencionado é que o ozônio foi classificado como GRAS (Generally Recognized as Safe) nos Estados Unidos e liberado pelo FDA (Food and Drug Administration) para uso direto em alimentos, tanto na forma gasosa quanto dissolvido em água, como agente antimicrobiano (FDA, 2001).

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 carência de estudos que tratem, por exemplo, do tempo de saturação, e de parâmetros da cinética de decomposição do ozônio em meios porosos, como o tempo de meia vida. O tempo de saturação é aquele necessário para que a concentração do gás ozônio aplicada permaneça constante. Já o tempo de meia-vida é aquele necessário para que a concentração desse gás se reduza à metade. Esses parâmetros são importantes na predição da distribuição do ozônio em um determinado meio poroso, na avaliação da viabilidade técnica do processo de ozonização e para dimensionar sistemas industriais com a utilização do gás ozônio.

Em vista do exposto, objetivou-se com esse trabalho determinar o tempo e a concentração de saturação e avaliar a cinética de decomposição do gás ozônio, adotando-se diferentes concentrações iniciais do gás.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O amendoim é uma das principais oleaginosas cultivadas no Brasil e no mundo, ocupa uma área de aproximadamente 20 milhões de hectares e uma produção superior a 23 milhões de toneladas por ano (SANTOS, 1996). O sistema radicular do amendoim é constituído por uma raiz principal pivotante vigorosa, da qual saem numerosas raízes laterais que se subdividem formando um conjunto bastante ramificado.

O amendoim é um produto mundialmente comercializado e consumido *in natura* ou na forma de confeitos, além de ser fonte de óleo comestível largamente utilizado na culinária em muitos países. No Brasil, sua produção é da ordem de 100.000 toneladas/ano, atendendo à demanda interna, principalmente para a indústria de confeitaria. Essa produção está bastante concentrada no Estado de São Paulo, compreendendo uma área de cultivo de 60.000 hectares distribuídos em várias regiões agrícolas. Nessas regiões, a cultura garante a atividade de milhares de produtores com bom nível de tecnificação (SAACATI - SP, 1997).

No Brasil, a cultura comercial de larga escala utiliza, predominantemente, cultivares do tipo morfológico Valência, de ciclo curto (90 a 110 dias), hábito de crescimento ereto e moderado potencial produtivo. A cultivar Tatu, com essas características, é a mais plantada. Embora suscetível às doenças foliares, a sua precocidade pode ser considerada como um fator de adaptabilidade, propiciando um escape às doenças, principalmente quando a epidemia ocorre a partir dos 60 dias do ciclo (MORAES et al., 1994). Com a abertura dos mercados internacionais, a produção brasileira de amendoim passou a exigir inovações tecnológicas que confirmam maior competitividade em relação aos produtos externos (GODOY, et. al., 1999).

Além disso, o amendoim é um excelente substrato para o desenvolvimento de fungos possíveis sintetizadores de micotoxinas que podem ser prejudiciais à saúde do homem e dos animais. As micotoxinas conhecidas como aflatoxinas são mais comumente encontradas em amendoim. As aflatoxinas são metabólitos secundários, produzidos por algumas cepas de fungos do gênero *Aspergillus*, principalmente das espécies *A. flavus* e *A. parasiticus*, os quais se desenvolvem naturalmente em produtos alimentícios, como amendoim e outros. São conhecidos, atualmente, 17 compostos similares

designados pelo termo aflatoxina, porém, os principais tipos de interesse médico-sanitário são identificados como B1, B2, G1 e G2. Estes compostos caracterizam-se pela elevada toxicidade que apresentam. Em saúde animal várias espécies domésticas e de experimentação são sensíveis aos seus efeitos tóxicos agudos, mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos, sendo o fígado o principal órgão atingido. A aflatoxina B (AFB1) é a que apresenta maior poder toxigênico, seguida de G1, B2 e G2. De modo análogo, em saúde pública, as aflatoxinas têm sido identificadas como fatores envolvidos na etiologia do câncer hepático no homem, conseqüente à ingestão de alimentos contaminados existem evidências de que outras doenças, como a síndrome de Reye e o kwashiorkor, também são associadas às aflatoxinas (OLIVEIRA E GERMANO, 1997).

No Brasil, a avaliação da presença de micotoxinas em alimentos foi realizada principalmente no centro-sul e no sul do país. Como conseqüência das dimensões continentais do país, existe a possibilidade de que a presença e o teor de micotoxinas em alimentos produzidos e consumidos sejam desiguais entre as diversas regiões (KAWASHIMA e SOARES, 2006). A ingestão de alimentos que contenham micotoxinas, assim denominadas por serem produtos tóxicos de fungos que se desenvolvem em alimentos, pode causar graves efeitos sobre a saúde animal e humana. Há muitos séculos se conhece a toxicidade de certos fungos. Entretanto, somente na década de 1850, ao relacionar-se a ingestão de centeio infectado pelo fungo *Claviceps purpurea* com as características clínicas do ergotismo, foi levantada a possibilidade de haver risco à saúde humana e animal pela ingestão de metabólitos tóxicos produzidos por fungos (SANTURIO, 2000).

O descobrimento das propriedades hepatotóxicas e hepatocarcinogênicas de algumas linhagens de *Aspergillus flavus* e *A. parasiticus*, no início da década de 1960, seguida pela elucidação da estrutura de seus metabólitos tóxicos, as aflatoxinas, deu novo enfoque e prioridade para pesquisas sobre micotoxinas. Elas se tornaram importantes pelos problemas causados à saúde animal, principalmente. O motivo do estudo intenso e da descoberta das aflatoxinas foi a mortalidade devastadora de perus na Inglaterra. Essas aves ingeriram aflatoxinas através de torta de amendoim de origem brasileira contaminada com *Aspergillus flavus*. Para melhor ilustrar a magnitude

do problema micotoxinas, um artigo da revista *New Scientist* (MANNON e JONHSON, 1985) afirma que um quarto dos grãos produzidos no mundo estão contaminados por micotoxinas.

Aflatoxinas (AFL) fazem parte de um grupo de toxinas produzidas por fungos como metabólitos secundários, sendo produzidas pelos fungos *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus* e *A. nominus* (KURTZMAN *et al.*, 1987). AFL foram descobertas em 1960, ao provocarem um surto com alta letalidade em perus na Inglaterra conhecido como "*turkey - X disease*". Nesse surto, milhares de aves morreram após consumirem torta de amendoim na ração, proveniente do Brasil (Sargeant, 1961, citado por SANTURIO, 2000). O principal fungo encontrado na torta de amendoim foi *Aspergillus flavus*. Em uma análise química na torta de amendoim, foi encontrada uma série de compostos tóxicos que apresentavam fluorescência sob luz ultravioleta.

Tendo em vista a importância das aflatoxinas para a saúde humana e animal, tem-se pensado em alternativas que tem o poder de desintoxicação dos alimentos. O ozônio vem sendo utilizado como um potencial produto que possa desintoxicar os grãos e tentar eliminar as aflatoxinas dos alimentos. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio ($E_0 \cong 3,0 \text{ V}$). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO_4 ($E_0 \cong 1,7 \text{ V}$) e Cl_2 ($E_0 \cong 1,4 \text{ V}$), costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser inclusive mais tóxicos que os compostos poluentes originais (Atkins, 2002, citado por MAHMOUD e FREIRE, 2007). Aqui se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e que não causará resíduos (Manahan, 2005, citado por MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Ozônio, a forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares. O ozônio é um agente oxidante poderoso ($E_0 = 2,08 \text{ V}$) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como por exemplo H_2O_2 ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) permitindo com que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos (KUNZ, *et. al.* 2002).

O ozônio (O_3) é um poderoso agente oxidante que pode ser gerado no local, através de um processo de descarga elétrica (KIM et al., 1999); desta forma, sua utilização se torna atraente no controle de insetos e fungos em grãos armazenados, pelo fato de descartar a necessidade de manipulação, armazenamento ou eliminação dos recipientes de produtos químicos e, ainda, em virtude de possuir uma meia vida curta e de seu produto de degradação ser o oxigênio (KELLS et al., 2001; MENDEZ et al., 2003).

O ozônio é um gás instável, sob as condições normais de tratamento de água e efluentes, o qual deve ser gerado “in situ” para imediato uso, podendo ser produzido comercialmente pelas técnicas: (1) exposição do oxigênio à radiação UV e (2) descarga elétrica no gás oxigênio, que é a técnica mais usada na geração de ozônio (GLAZE, 1987, BALAKRISHNAN et al., 2002, HARRISON, 2000).

O ozônio é gerado pela passagem de um gás contendo oxigênio (ar sintético, oxigênio puro, ou outras misturas com oxigênio) através da alta energia na descarga elétrica (descarga corona) ou através da fonte de radiação UV. O ozônio quando gerado do ar, têm uma cor azulada na célula do gerador, mas misturas de ar/ozônio são invisíveis até mesmo nas altas concentrações que saem do gerador de ozônio (BILA, 2005).

Além de ser muito instável e por isso dever ser imediatamente usado após sua produção, o ozônio tem uma adicional complicação que é a sua parcial solubilidade em água. Como resultado disso, a efetividade do processo de ozonização depende da introdução do ozônio na água ou efluente, ou seja, do contato líquido/gás e da transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase aquosa, que está relacionada com a concentração de ozônio na fase gás produzido pelo gerador (BILA, 2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV), na Universidade de Brasília (UnB), em Brasília-DF.

Para determinar a concentração e o tempo de saturação e avaliar a cinética de decomposição do gás ozônio, foram utilizados grãos de amendoim (*Arachis hypogaea*L.), com teores de água de 7,0% b.u., na temperatura de 25°C.

O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio baseado no método de Descarga por Barreira Dielétrica (Figura 1). Este tipo de descarga é produzido ao aplicar uma alta tensão entre dois eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde flui o ar seco. Neste espaço livre, é produzida uma descarga em forma de filamentos, em que são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio (O₃). No processo de geração do ozônio, foi utilizado como insumo oxigênio (O₂) com grau de pureza de aproximadamente 90%, isento de umidade, obtido de concentrador de oxigênio acoplado ao gerador de ozônio.



Figura 1 – Gerador de Ozônio

Fonte: Ozone & Life (2011)

A concentração de ozônio foi determinada pelo método iodométrico, descrito por CLESCERI et al. (2000), que consiste no borbulhamento do ozônio em 50 mL de solução de iodeto de potássio (KI) 1 N, com produção de Iodo (I_2). Para garantir o deslocamento da reação para a produção de I_2 , foi necessário acidificar o meio com 2,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N. A solução será titulada com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,01 N, com uso de solução de amido 1% como indicador.

3.1. Tempo de saturação e cinética de decomposição do ozônio em grãos de amendoim

Para determinar o tempo de saturação do gás ozônio em grãos de amendoim, fez-se a injeção do gás, nas concentrações de 640 e 1.150 ppm, em recipientes de vidro, com capacidade de 3,0 L, contendo 1 kg de grãos. Nessa etapa, a vazão de entrada do gás foi de $5,0 L min^{-1}$.

A concentração residual do ozônio foi determinada após a passagem do gás pelos grãos, em intervalos de tempos regulares, até que ela se mantivesse

constante, seguindo método proposto por SANTOS et al. (2007). Para relacionar concentração residual do gás ozônio com o tempo, foi realizado ajuste da equação sigmoidal 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 (s);

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 (Equação 2):

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

em que,

t_{Sat} = tempo de saturação (s).

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 durante os quais aconteceu a decomposição do ozônio. Após cada intervalo, foi estabelecida novamente a concentração de saturação. Esse procedimento foi repetido até que o ozônio residual não pudesse ser quantificado 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 (s);

k = constante de reação de decomposição (s^{-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 grãos de amendoim, que, para o modelo cinético de primeira ordem, é definido pela Equação 5 (WRIGHT, 2004):

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

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

4. RESULTADOS

Na Figura 2, são apresentadas as curvas referentes à concentração residual do ozônio em função do tempo durante o processo de saturação dos grãos de amendoim, para as concentrações iniciais do gás de 640 e 1.150 ppm, quando se adotou vazão de $5,0 \text{ L min}^{-1}$, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Apresentam-se, na Tabela 1, as equações de regressão ajustadas e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para concentração residual do ozônio durante o processo de saturação dos grãos de amendoim.

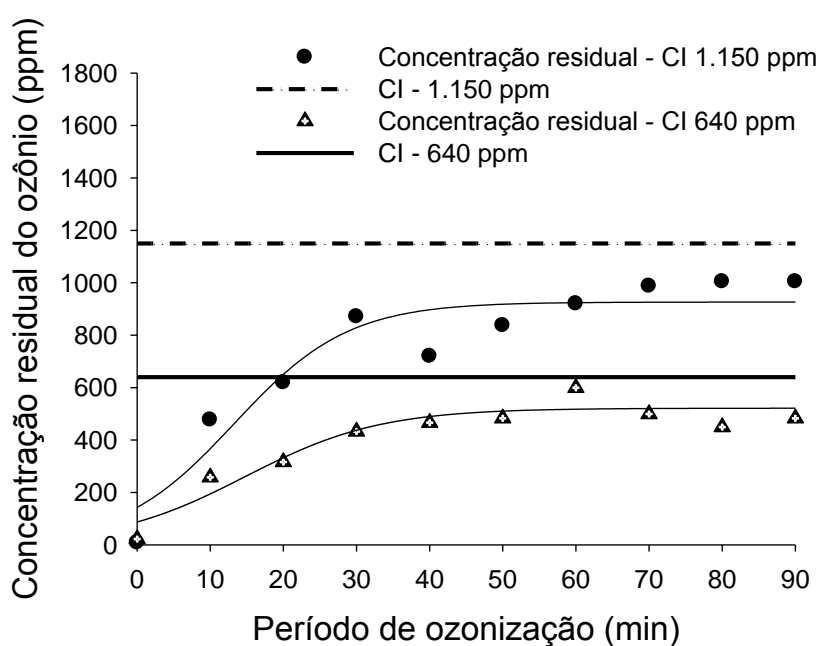


Figura 2 - Concentração residual do ozônio (ppm) em função do tempo durante o processo de saturação dos grãos de amendoim com 7,0% (b.u.) de teor de água, concentrações iniciais (C_0) de 640 e 1.150 ppm, vazão de $5,0 \text{ L min}^{-1}$, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 1 - Equações de regressão ajustadas e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para concentração residual do ozônio (ppm) durante o processo de saturação dos grãos de amendoim com 7,0% (b.u.) de teor de água, concentrações iniciais (C_o) de 640 e 1.150 ppm, vazão de 5,0 L min⁻¹, na temperatura de 25 °C

Concentração inicial - C_o (ppm)	Equações Ajustadas	R^2	t_{Sat} (min)	C_{Sat} (ppm)	C_{Sat}/C_o
640	$\hat{y} = \frac{521,47}{1 + e^{-\left(\frac{x - 14,80}{9,23}\right)}}$	0,89	33,3	459,6	0,72
1.150	$\hat{y} = \frac{926,41}{1 + e^{-\left(\frac{x - 7,82}{13,30}\right)}}$	0,88	34,4	815,8	0,71

t_{Sat} = Tempo de saturação

C_{Sat} = Concentração de saturação

FONTE: ALVES, H. obtido como resultado do presente experimento

Para os grãos de amendoim com teor de água de 8.0% (b.u.), na temperatura de 25°C e vazão de 5,0 L min⁻¹ (Tabela 1), obteve-se valores de tempo de saturação do gás ozônio de 33,3 e 34,4 min, para concentrações iniciais de 640 e 1.150 ppm, respectivamente. No que tange a concentração de saturação do gás ozônio no meio poroso contendo os grãos, obteve-se valores equivalente a 459,6 e 815,8 ppm, para concentrações iniciais de 640 e 1.150 ppm, respectivamente. É importante ressaltar que, apesar do aumento da concentração de saturação a medida que se elevou a concentração inicial do gás, a relação C_{Sat}/C_o não alterou.

No que tange ao modelo cinético, verifica-se que o de primeira ordem, na forma linearizada, Figura 3, representou adequadamente a decomposição do ozônio em grãos de amendoim em função do tempo. Na Tabela 2, apresentam-se as equações de regressão ajustadas em função do tempo para a concentração residual do gás ozônio, após saturação, em grãos de amendoim, na temperatura de 25 °C e seus respectivos coeficientes de determinação (r^2).

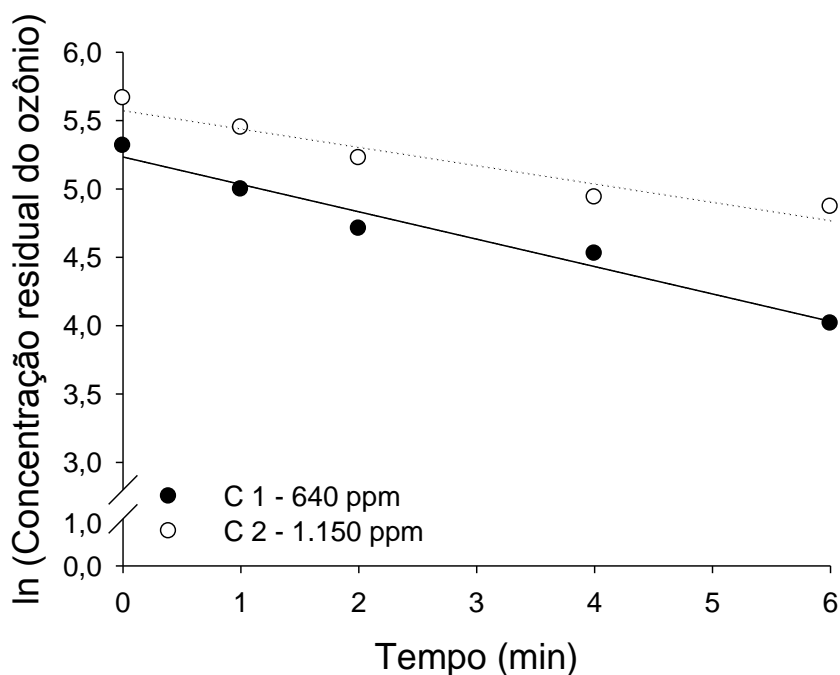


Figura 3 - Modelo cinético de primeira ordem ajustado aos dados observados de concentração residual de ozônio, após saturação, em amendoim com 7,0% (b.u.) de teor de água, concentrações iniciais (CI) de 640 e 1.150 ppm, na temperatura de 25 °C.

Tabela 2 - Equações de regressão ajustadas em função do tempo para a concentração residual do gás ozônio, após saturação, em grãos de amendoim com 7,0% (b.u.) de teor de água, concentrações iniciais (CI) de 640 e 1.150 ppm, na temperatura de 25 °C e seus respectivos coeficientes de determinação (r^2)

Concentração inicial (ppm)	Equações ajustadas	r^2
640	$\hat{y} = 5,24 - 0,2004^* x$	0,96
1.150	$\hat{y} = 5,58 - 0,1341^* x$	0,90

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

FONTE: ALVES, H. obtido como resultado do presente experimento

No que se refere ao tempo de meia vida do ozônio em grãos de amendoim (Tabela 3), os valores obtidos na temperatura de 25 °C, foram de 3,5 e 5,2 min, para concentrações iniciais do gás de 640 e 1.150 ppm, respectivamente.

Tabela 3 - Tempo de meia vida do ozônio após a saturação de grãos de amendoim com 7,0% de teor de água, para concentrações iniciais (CI) de 640 e 1.150 ppm, na temperatura de 25 °C

Concentração inicial (ppm)	Tempo de meia vida (min)
640	3,5
1.150	5,2

FONTE: ALVES, H. obtido como resultado do presente experimento

5. DISCUSSÃO

O gás ozônio, na forma gasosa, destaca-se por sua alta reatividade, sendo 100 vezes mais reativo que o cloro. Dentre os fatores que afetam a reatividade do gás, tem-se a temperatura e o teor de água do material (NOVAK e YUAN, 2007; CULLEN et al.,2009; ALENCAR et al. 2011). De acordo com NOVAK e YUAN (2007), a 20 °C, o ozônio na forma gasosa apresenta tempo de meia vida menor que 20 min. Em água destilada a 20°C, o tempo de meia vida do ozônio dissolvido é geralmente considerado entre 20 e 30 min, e com a elevação da temperatura há decréscimo desse valor, de tal forma que a 35°C se situa entre 8 e 10 min (CULLEN et al.,2009). ALENCAR et al. (2011) estudaram o efeito do teor de água na cinética de decomposição do ozônio em meio poroso contendo grãos de amendoim. Esses autores observaram decomposição mais acelerada a medida que se elevou o teor de água dos grãos.

No que tange a concentração do ozônio em função do tempo (Figura 2), para ambas as concentrações iniciais, verificou-se tendência de acordo com STRAIT (1998), KELLS et al. (2001), MENDEZ et al. (2003) e ALENCAR et al. (2011). 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.

No presente estudo, observou-se que apesar de aumento da concentração de saturação do ozônio à medida que se elevou a concentração inicial do gás, não houve alteração na relação C_{Sat}/C_o . ALENCAR et al. (2011) observaram redução da relação C_{Sat}/C_o a medida que se elevou a temperatura e o teor de água do produto. No que se refere ao tempo de saturação, observou-se que o mesmo não depende da concentração inicial do gás, quando é constante a vazão, a temperatura e a massa do produto.

Com relação ao tempo de meia vida do ozônio em meio poroso contendo grãos de amendoim, verificou-se aumento, à medida que se elevou a concentração inicial do gás (Tabela 3). Os valores obtidos são inferiores aos obtidos por ALENCAR et al. (2011), para grãos de 7,1% de teor de água e temperatura de 25 °C. Esses autores obtiveram tempo de meia-vida de 7,7 min. SANTOS et al. (2007) estudaram a cinética de decomposição do ozônio em grãos de milho, adotando-se concentração de 100 ppm e obtiveram tempo de meia vida de 5,57 min.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível concluir que a concentração de saturação aumenta quando se eleva a concentração inicial do ozônio, porém a relação entre concentração de saturação e a concentração inicial permanece praticamente constante. O tempo de saturação também é mantido, mesmo quando se altera a concentração inicial do ozônio. Com relação ao tempo de meia vida do ozônio em meio poroso contendo grãos de amendoim, tem-se que esse parâmetro é alterado em função da variação da concentração inicial (C_0) do gás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. A.; MARTINS, M. A. ; COSTA, A. R. ; CECON, P. R. . Decomposition kinetics of gaseous ozone in peanuts. **Engenharia Agrícola**, v. 31, pp. 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 17 β -estradiol pelo processo de ozonização**. Tese de Pós-Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ - Brasil. julho de 2005.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. “Fármacos no Meio Ambiente” **Química Nova**, v. 26, n.4, pp. 523-530, 2003.

CULLEN, P.J.; TIWARI, B.K.; O'DONNELL, C.P.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Modelling approaches to ozone processing of liquid foods. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v.20, p.125-136, 2009. 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).

DUTTON MF, HEATHCOTE JG. Two new hydroxyafatoxins. **Biochemical Journal** 1966; 101: 21-22.

EMBRAPA. **Cultivo do amendoim**. Sistema de Produção nº 07 ISSN 1778-8710 Versão Eletrônica. Dezembro, 2006. <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Amendoim/Cultivo doAmendoim/>> Acessado dia 02/12/2013.

FDA. Food and Drug Administration. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. **Federal Register**, v.66, n.123, pp. 33829-33830, 2001.

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.

GODOY, I. J. Produtividade, estabilidade e adaptabilidade de cultivares de amendoim em três níveis de controle de doenças foliares. **Pesq. Agropecuária Brasileira**, v.34, n.7, pp. 1183-1191, 1999.

GUZEL-SEYDIM, Z.; GREENE, A.K.; SEYDIM, A.C. Use of ozone in the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.37, pp.453-460, 2004.

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

HSIEH, S.P.Y.; NINQ, S.S.; TZENG, D.D.S. Control of turf grass seedborne pathogenic fungi by ozone. **Plant Pathology Bulletin**, v.7, p.105-112, 1998.

KAMASHIMA, L. M.; SOARES, L. M. V. Incidência de fumonisina B1, aflatoxinas B1, B2, G1 e G2, ocratoxina a e zearalenona em produtos de milho. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v.26, n.3, pp. 516-521, 2006.

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, p. 371-383, 2001.

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.

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, p. 1071–1087, 1999.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, vol. 25, n. 1, pp. 78-82, 2002.

KURTZMAN CP, HORN BW, HESSELTINE CW. *Aspergillus nomius*, a new aflatoxin-producing species related to *Aspergillus flavus* and *Aspergillus tamarii*. **Antonie Leeuwenhoek**, v. 53: pp. 147-158, 1987.

MAHMOUND, A.; FREIRE, R. S. MÉTODOS EMERGENTES PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, pp.198-205, 2007.

MANNON, J. E. Fungi down on the farm. **New Scientist**, v. 105: pp. 12-16, 1985.

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 poult is prevented by treatment of naturally contaminated corn with ozone generated by electrolysis. **Poultry Science**, v. 77, pp. 1094–1102, 1998.

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, pp. 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.

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, p. 33-44, 2003.

MORAES, S.A.; GODOY, I.J. de; MARTINS, A.L.M.; PEREIRA, J.C.V.N.A.; PEDRO JÚNIOR, M.J. Epidemiologia da mancha-preta (*Cercosporidium personatum*) em amendoim: resistência, controle químico e progresso da doença. **Fitopatologia Brasileira**, Brasília, v. 19, n. 2, p. 532-540, 1994.

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.; GERMANO, P. M. F. Aflatoxinas: conceitos sobre mecanismos de toxicidade e seu envolvimento na etiologia do câncer hepático celular. **Rev. Saúde Pública**, v. 31, n. 4, pp. 417-24 1997.

PRADO, G.; OLIVEIRA, M. S.; GASSINELLI MADEIRA, J. E. C.; GODOY, I. J.; CORRÊA, B.; JUNGUEIRA, R. G.; FERREIRA, S. O. Resistência de quatro genótipos de amendoim à produção de aflatoxina B1 após inoculação com *Aspergillus flavus*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, pp. 84- 87, 1999.

PRUDENTE, A.D.; KING, J.M. Efficacy and safety evaluation of ozonation to degrade aflatoxin in corn. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 8, pp. 2866-2872, 2002.

ROCHA, M. D.; MAIA, P.P.; RODRIGUES, M. A. C.; MARTINS, I. Incidência de Aflatoxina em amostras de amendoim e paçoca comercializadas na cidade de Alfenas – MG, Brasil. **Revista Brasileira de Toxicologia 21**, nº 1 p. 15-19, 2008.

SAACATI - SP. Secretaria da Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. **Amendoim - produção em São Paulo e implicações no Mercosul**. Campinas, 1997. 9p. (Documento Técnico, n.105).

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, pp. 41-44, 1989.

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, 2007. Valência: International Ozone Association.

SANTOS, R. C. dos. **Viabilização tecnológica do amendoim para a região Nordeste**. Campina Grande: EMBRAPA – Algodão 1996 (Documento 48).

SANTURIO, J. M. Micotoxinas e Micotoxicoses na Avicultura. **Revista Brasileira Ciências Avícolas**. v. 2, n. 1, pp. 01-12, 2000.

SUASSUNA, T. M. F.; ASSIS, J. S.; PENARIOL, A. L.; CALEGARIO, F. F. Produção Integrada - Amendoim: qualidade e segurança baseados em planejamento, capacitação, boas práticas e monitoramento. **Seminário Brasileiro De Produção Integrada De Frutas**, 8, p. 265, Vitória – ES, 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 antifungal fumigant for stored wheat. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 7, pp.1288-1293, 2006.

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