

Cinética de Reação do Ozônio Aplicado em Grãos em Sistema a Baixa Pressão

Eugénio da Piedade Edmundo Siteo^a, Lêda Rita D'Antonino Faroni^a, Ernandes Rodrigues de Alencar^a, Marcus Vinicius de Assis Silva^a, Davi Vittorazzi Salvador^a

RESUMO

A ozonização dos grãos em sistema fechado a baixa pressão é uma estratégia com grande potencial para produtos já embalados. Nesse sentido, objetivou-se com o presente estudo caracterizar a cinética de reação do ozônio aplicado em grãos em sistema a baixa pressão. Foram utilizados grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz em casca e arroz polido. A ozonização dos grãos foi feita em câmara hipobárica de volume igual a 70 L. Foram utilizadas amostras de 5.0 kg de grãos embalados em sacos de polipropileno trançado. Inicialmente a pressão interna da câmara foi reduzida para 500 hPa. Em seguida, o ozônio foi injetado na concentração de 32.10 mg L⁻¹ na vazão volumétrica de 1 L min⁻¹ até atingir a pressão de 1000 hPa. O decaimento da concentração do ozônio fora e dentro da embalagem foi monitorado. Os modelos de ordem zero e de primeira ordem foram ajustados aos dados de decaimento da concentração do ozônio. O modelo cinético de primeira ordem foi o que melhor explicou a decomposição do ozônio fora e dentro da embalagem. A cinética de reação do gás ozônio durante o processo de injeção a baixa pressão pelo tipo de grãos. O tempo de meia-vida do ozônio para os diferentes grãos variou de 17.8 a 52.9 e 16.4 a 52.9 min, fora e dentro da embalagem, respectivamente.

Palavras-chave: Ozonização, decomposição, meia-vida.

^aDepartamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os investimentos destinados às pesquisas em países em desenvolvimento foram direcionados para o aumento da produção de alimentos, não sendo dada a devida importância à redução das perdas pós-colheita (KUMAR et al., 2017). Dentre os fatores que afetam as perdas pós-colheita de grãos e seus subprodutos, destaca-se o ataque de insetos-praga (SINGH; KAUR, 2018). Os métodos comumente utilizados para o controle de insetos-praga em grãos armazenados são físicos, biológicos e químicos (KARUPPUCHAMY; VENUGOPAL, 2016).

A fosfina é atualmente o fumigante mais utilizado para o controle de insetos-praga em grãos armazenados (KUMAR et al., 2017). O uso contínuo deste fumigante resultou no aumento da resistência em insetos-praga (TAY et al., 2016). Nesse cenário, é fundamental a busca por tecnologias alternativas para o controle de insetos-praga de grãos armazenados como alternativa à fosfina. A ozonização tem sido proposta como tecnologia para o controle de insetos-praga em grãos armazenados. No que se refere à produtos embalados, **têm** sido proposto a aplicação de gás ozônio com sistemas de injeção a baixa pressão (SILVA et al. 2022).

Para a utilização do ozônio a baixa pressão em produtos embalados, incluindo-se os diferentes tipos de grãos, cinética de reação do gás devem ser caracterizadas. A partir do conhecimento das taxas de reação do gás ozônio em diferentes grãos, é possível dimensionar uma câmara de tratamento, estimar a concentração de ozônio ao longo do tempo e estabelecer quantidades adequadas de produtos a ser tratado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a cinética de reação do gás ozônio em diferentes grãos submetidos ao tratamento com ozônio em sistema a baixa pressão.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado com grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz em casca e arroz polido, com teores de água em torno de 13,0% base úmida (b.u). Para a ozonização dos grãos embalados em sistema a baixa pressão, adotou-se a metodologia proposta por Silva et al. (2022). Para a geração do ozônio, com vazão volumétrica de 1 L min⁻¹. A ozonização dos grãos foi realizada em uma câmara hipobárica de volume interno igual a 70 L. A injeção do gás ozônio foi antecedida de redução da pressão interna da câmara para 500 hPa, por meio de uma bomba de vácuo.

A cinética de decomposição do ozônio foi determinada na presença e ausência de grãos. Para avaliação da cinética de decomposição, amostras de 5.0 kg de grãos embalados em sacos de polipropileno trançado, foram inseridos no interior da câmara hipobárica. Após o fechamento da câmara, a pressão interna foi reduzida para 500 hPa e o gás ozônio foi injetado. O mesmo procedimento foi utilizado para avaliação da concentração do gás ozônio na câmara vazia (sem grãos). A injeção do ozônio foi interrompida quando a pressão interna da câmara atingiu o valor de 1000 hPa.

Interrompida a injeção do ozônio, foi feito o monitoramento da concentração fora e dentro da embalagem. A concentração do ozônio, medida pelo método iodométrico, foi

monitorada até o instante em que não foi possível ser quantificada (RAKNESS et al., 1996). Para determinar a taxa de decomposição, modelos cinéticos de ordem zero e de primeira ordem foram ajustados aos dados de concentração de ozônio, fora e dentro da embalagem, em função do tempo (WRIGHT, 2004). A partir do modelo com melhor ajuste e da respectiva constante da taxa de decomposição, foi determinado o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do ozônio em diferentes grãos.

Os dados obtidos foram submetidos a análise de regressão, utilizando-se *software Sigma Plot* versão 12.5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo cinético de primeira ordem foi o que apresentou o melhor ajuste para explicar os dados de decaimento da concentração do gás ozônio no interior da câmara, fora e dentro da embalagem contendo os grãos. Tem-se na Tabela 1, os modelos de cinética de decomposição de primeira ordem ajustados aos dados de decaimento da concentração do gás ozônio ao longo do tempo com os respectivos tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), coeficientes de determinação (R^2) e erro padrão de estimativa (SEE). As equações referentes ao modelo de ordem zero são apresentadas na Tabela 2.

Na câmara vazia, o tempo de meia-vida foi de 57.76 min. Fora da embalagem, o tempo de meia-vida registrado foi de 52,91, 29,25, 40,53, 29,75, 17,24 e 16,43 min, quando se utilizaram grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz em casca e arroz polido, respectivamente. Dentro da embalagem, o tempo de meia-vida do gás ozônio foi de 52,91, 29,37, 38,30, 34,48, 21,53 e 17,86 min, para grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz em casca e arroz polido, respectivamente.

Os tempos de meia-vida do ozônio (Tabela 1) foram superiores aos valores obtidos por outros autores, quando ozonizaram em fluxo diferentes tipos de grãos. Silva et al. (2019) verificaram que o tempo de meia-vida do ozônio aplicado em fluxo no milho de pipoca foi de 5.20; 6.22 e 5.56 min para as concentrações de entrada de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Santos et al. (2007) obtiveram tempo de meia-vida de 5.57 min, quando aplicaram o gás ozônio em fluxo em grãos de milho com teor de água de 12% (b.u). Em um estudo desenvolvido por Pandiselvam et al. (2015), os tempos de meia-vida foi de 11.93 e 9.24 min para grãos de arroz com teor de água inicial de 11.2% e 14.3% (bu), respectivamente. Ressalta-se que na ausência do material biológico, o tempo de meia vida do gás ozônio varia de 20 a 50 min (KHADRE et al., 2001; KELLS et al., 2001; MENDEZ et al., 2003).

Tabela 1. Modelos de cinética de decomposição de primeira ordem do gás ozônio em função do tempo (t) na câmara vazia, fora e dentro da embalagem contendo grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz em casca e arroz polido

	Modelo Ajustado	$t_{1/2}$ (min)	R^2	EPE
Câmara vazia	$\ln () = 2.2014 - 0.012t$	57.76	0.99	0.14
Grãos	Fora da Embalagem			
Feijão comum	$\ln () = 2.3545 - 0.0131t$	52.91	0.99	0.14
Feijão caupi	$\ln () = 2.1747 - 0.0237t$	29.25	0.97	0.36
Milho de pipoca	$\ln () = 2.1966 - 0.0171t$	40.53	0.96	0.28
Milho	$\ln () = 2.1274 - 0.0233t$	29.75	0.98	0.21
Arroz em casca	$\ln () = 1.8812 - 0.0402t$	17.24	0.99	0.19
Arroz polido	$\ln () = 1.8635 - 0.0422t$	16.43	0.99	0.16
Grãos	Dentro da Embalagem			
Feijão comum	$\ln () = 2.0081 - 0.0131t$	52.91	0.99	0.12
Feijão caupi	$\ln () = 1.6755 - 0.0236t$	29.37	0.95	0.24
Milho de pipoca	$\ln () = 1.2863 - 0.0181t$	38.30	0.97	0.26
Milho	$\ln () = 0.6847 - 0.0201t$	34.48	0.95	0.27
Arroz em casca	$\ln () = -0.7744 - 0.0322t$	21.53	0.97	0.14
Arroz polido	$\ln () = -1.7474 - 0.0388t$	17.86	0.91	0.33

– Concentração estimada de ozônio em mg L^{-1} ; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida do gás ozônio. EPE - Erro Padrão de Estimativa. Os parâmetros estimados foram significativos a um nível de 5% de acordo com o teste t .

Tabela 2. Modelos de cinética de decomposição de ordem zero do gás ozônio em função do tempo (t) na câmara vazia, fora e dentro da embalagem contendo grãos de feijão comum, feijão caupi, milho de pipoca, milho, arroz descascado e arroz polido

	Modelo Ajustado	R^2	EPE
Câmara vazia	$\ln () = -0.0155t + 5.303$	0.63	1.62
Grãos	Fora da embalagem		
Feijão comum	$() = -0.0196t + 5.8128$	0.77	1,22
Feijão caupi	$() = -0.0278t + 4.6986$	0.78	1.02
Milho de pipoca	$() = -0.0257t + 5.5470$	0.77	1.19
Milho	$() = -0.0249t + 4.4344$	0.74	1.07
Arroz em casca	$() = -0.0344t + 3.6617$	0.72	1.01
Arroz polido	$() = -0.033t + 3.4934$	0.72	0.97
	Dentro da embalagem		
Feijão comum	$() = -0.0136t + 4.0418$	0.79	0.80
Feijão caupi	$() = -0.0154t + 2.6566$	0.88	0.45
Milho de pipoca	$() = -0.0083t + 1.8302$	0.88	0.26
Milho	$() = -0.0077t + 1.2287$	0.93	0.12
Arroz comcasca	$() = -0.0061t + 0.4014$	0.95	0.03
Arroz polido	$() = -0.0033t + 0.1801$	0.67	0.06

– Concentração estimada de ozônio em mg L^{-1} ; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida do gás ozônio. EPE - Erro Padrão de Estimativa.

A partir dos resultados pode-se concluir que: i) A cinética de reação do gás ozônio durante o processo de injeção a baixa pressão pelo tipo de grãos; ii) O modelo cinético de primeira ordem foi o que apresentou o melhor ajuste para explicar os dados de decaimento da concentração de ozônio no fora e dentro da embalagem para os diferentes grãos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KARUPPUCHAMY, P.; VENUGOPAL, Sheela. Integrated pest management. In: **Ecofriendly pest management for food security**. Academic Press, 2016. p. 651-684.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371-382, 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.

KUMAR, S.; MOHAPATRA, D.; KOTWALIWALE, N.; SINGH, K. K. Vacuum hermetic fumigation: A review. **Journal of Stored Products Research**, v. 71, p. 47-56, 2017.

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 processing performance. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 33-44, 2003.

PANDISELVAM, R.; THIRUPATHI, V.; ANANDAKUMAR, S. Reaction kinetics of ozone gas in paddy grains. **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, n. 6, p. 594-600, 2015.

RAKNESS, K., GORDON, G., LANGLAIS, B., MASSCHELEIN, W., MATSUMOTO, N., RICHARD, Y., C. MICHAEL ROBSON, C. M.; SOMIYA, I. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. **Ozone: Science & Engineering**, v. 18, n. 3, 209-229, 1996.

SANTOS, J. E.; MARTINS, M. A.; FARONI, L. R.; ANDRADE, M. P.; SILVA, M. C. Ozonation process: Saturation time, decomposition kinetics and quality of maize grains (*Zea mays* L.). In: IOA (International Ozone Association) Conference and Exhibition, 2007, Valencia, Spain. *Proceedings...* Valencia, Spain, 2007.p. 29-31.

SILVA, M. V. A.; FARONI, L. R. A.; SOUSA, A. H.; PRATES, L. H. F.; ABREU, A. O. Kinetics of the ozone gas reaction in popcorn kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 83, p. 168-175, 2019.

SILVA, M. V. A.; FARONI, L. R. D. A.; ALENCAR, E. R.; SOUSA, A. H.; CECON, P. R.; NOGUEIRA, J. V. F.; MASON FILHO, V. Ozone injection at low pressure: decomposition kinetics, control of *Sitophilus zeamais*, and popcorn kernel quality. **Ozone: Science & Engineering**, v. 44, n. 1, p. 66-78, 2022.

SINGH, B.; KAUR, A. Control of insect pests in crop plants and stored food grains using plant saponins: A review. **LWT**, v. 87, p. 93-101, 2018.

TAY, W. T.; BECKETT, S. J.; DE BARRO, P.J. Phosphine resistance in Australian *Cryptolestes* species (Coleoptera: Laemophloeidae): perspectives from mitochondrial DNA cytochrome oxidase I analysis. **Pest Management Science**, v. 72, n. 6, p. 1250-1259, 2016.

WRIGHT, M. R.. **Introduction to chemical kinetics**. New York: John Wiley & Sons, 2005. 441 p.