

Saturação e Cinética de Decomposição do Gás Ozônio em Meio Poroso Contendo Girassol e Sorgo

143

Wallas Felipe de Souza Ferreira¹, Sergio Fernandes Mendonça Filho², Ernandes Rodrigues de Alencar¹

RESUMO

Diante da expressiva aplicabilidade do ozônio como agente protetor de produtos armazenados, faz-se necessário o estudo dos parâmetros relacionados à distribuição do ozônio durante o processo de fumigação dos grãos. Objetivou-se avaliar o processo de saturação e a cinética de decomposição do ozônio em meio poroso contendo girassol e sorgo. Utilizou-se gás ozônio na concentração de 600 ppm, em recipientes de vidro, com capacidade de 3,00 L, contendo 1 kg de grãos. 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. O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Obteve-se concentração e tempo de saturação iguais a 356,1 ppm e 12,8 min, respectivamente, para grãos de sorgo. Para os grãos de girassol obteve-se concentração de saturação equivalente a 260,0 ppm e respectivo tempo de saturação de 18,2 min. Verifica-se que o processo de saturação é mais lento no meio poroso contendo grãos de girassol, com menor concentração de saturação, quando comparado com meio poroso contendo grãos de sorgo. Os tempos de meia-vida do ozônio em meios porosos contendo grãos de sorgo e girassol foram de 5,4 e 5,5 min, respectivamente. Os resultados demonstram que o processo de saturação é mais lento em meio poroso contendo grãos de girassol. Entretanto, os tempos de meia vida nos meios porosos contendo grãos de sorgo e girassol são similares, em condições semelhantes às adotadas no trabalho.

Palavras-chave: Ozonização, saturação, decomposição.

¹Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV) da Universidade de Brasília (UNB) - Asa Norte, CEP 70910900 Brasília, DF. E-mail: wallasfelippe@gmail.com

²Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade de Brasília (UnB) — Asa Norte, CEP 70910900 Brasília, DF. E-mail: serginho_bsb@hotmail.com

INTRODUÇÃO

A eficácia do ozônio como agente antimicrobiano tem sido estudada por diversos autores, e esse gás é considerado um dos mais potentes sanitizantes conhecidos, pois apresenta largo espectro antimicrobiano, além de ser eficiente no controle de fungos, bactérias, vírus e protozoários (Khadre et al., 2001; Wu et al., 2006).

A inativação ou inibição do desenvolvimento de microrganismos pelo gás ozônio, a partir da oxidação de componentes celulares vitais, é um processo complexo, em que o gás atua sobre constituintes da membrana e da parede celular, como os ácidos graxos insaturados, assim como elementos do conteúdo celular, como enzimas e ácidos nucléicos. Os microrganismos são inativados pelo rompimento da célula, em decorrência da ação do ozônio molecular ou dos radicais livres gerados durante a decomposição do gás (Guzel-Seydim et al., 2004). Além da aplicação do ozônio como agente antimicrobiano, esse gás possui comprovada eficiência no controle de insetos-praga de produtos armazenados, como adultos de *Tribolium castaneum*, *Sitophilus zeamais*, e larvas de *Plodia interpunctella* (Kells et al., 2001).

Diante da expressiva aplicabilidade do ozônio como agente protetor de produtos armazenados, faz-se necessário o estudo dos parâmetros relacionados à distribuição do ozônio durante o processo de fumigação dos grãos. Na literatura há poucos relatos referentes à cinética de decomposição do gás ozônio em grãos. Santos et al. (2007) e Alencar et al. (2011) determinaram as variáveis tempo e concentração de saturação e constante da taxa de decomposição para milho e amendoim, respectivamente. Entretanto, faz-se necessária a avaliação dos parâmetros relacionados à saturação e à cinética de decomposição do ozônio para outros tipos de grãos, uma vez que são fundamentais na predição da distribuição do gás ozônio no meio poroso, na avaliação da viabilidade técnica do processo de ozonização e para dimensionar sistemas industriais. Em vista do exposto, objetivou-se com este trabalho o processo de saturação e a cinética de decomposição do ozônio em grãos de girassol e de sorgo.

MATERIAL E MÉTODOS

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

No processo de ozonização foram utilizados grãos de girassol e de sorgo, com teor de água em torno de 10,0% (b.u.). O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio baseado no método de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD). A avaliação da cinética de decomposição do gás ozônio na massa de grãos de girassol e de sorgo foi realizada determinando-se, inicialmente, a concentração e o respectivo tempo de

saturação, e em seguida a constante da taxa de decomposição, de acordo com Santos et al. (2007). Para determinar a concentração e o tempo de saturação do ozônio em meio contendo os grãos, foi feita a injeção do gás, na concentração de 600 ppm, em recipientes de vidro, com capacidade de 3,0 L, com 1 kg de grãos. A vazão de entrada do gás foi de 5,0 L min⁻¹, na temperatura de 25 °C. A concentração residual do ozônio foi determinada após a passagem do gás pelos grãos, em intervalos de tempos regulares, até que ela se mantivesse constante.

Para relacionar concentração residual do gás ozônio com o tempo, realizou-se ajuste da equação sigmoideal aos dados obtidos (Equação 1):

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

em que

C = concentração do gás ozônio (ppm); t = tempo (min); a, b e c = são as constantes da equação.

A partir dos valores das constantes b e c, de acordo com Venegas et al. (1998), foi possível obter o tempo de saturação para os grãos de girassol e de sorgo (Equação 2):

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

em que t_{Sat} = tempo de saturação (min).

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

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

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \text{Equação 4}$$

em que

C = concentração do gás ozônio (ppm); t = tempo (min); k = constante de reação de decomposição (min⁻¹); e C₀ = ozônio injetado na massa de produto no tempo inicial (ppm).

A partir dos valores da constante da taxa de decomposição, foi possível obter o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do ozônio em meio poroso contendo grãos de girassol e de sorgo,

que, para o modelo cinético de primeira ordem, é definido pela Equação 5 (Wright, 2004):

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

O experimento foi realizado no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Para a obtenção das equações de regressão e plotagem dos gráficos, referentes ao tempo e concentração de saturação, utilizou-se o software SigmaPlot 2001.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se Na Figura 1, as curvas referentes à concentração de ozônio em função do tempo de exposição, quando adotada concentração inicial do gás de 600 ppm, vazão de 5,0 L min⁻¹ e temperatura de 25 °C, para meio poroso contendo grãos de girassol (A) e de sorgo (B). 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 movimento do gás ozônio na massa de grãos apresentou comportamento semelhante ao descrito por Strait (1998), Kells et al (2001) e Mendez et al. (2003). Para esses autores, o movimento do gás ozônio em meio poroso contendo grãos apresenta duas fases distintas. Na fase 1, o ozônio reage com sítios ativos na superfície do produto no início da ozonização, ocorrendo degradação do ozônio e, conseqüentemente, eliminação desses sítios ativos. Uma vez que esses elementos são eliminados, o gás se move através do meio poroso, com taxa de degradação reduzida. E quando é atingido esse estado, ocorre a fase 2.

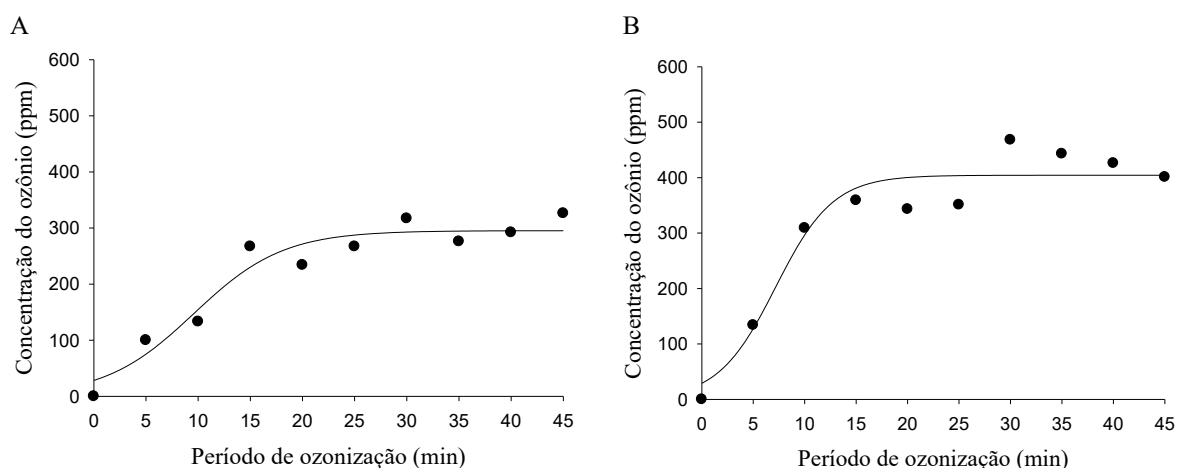


FIGURA 1. Concentração residual do ozônio (ppm) em função do tempo durante o processo de saturação de meio poroso contendo grãos de girassol (A) e de sorgo (B) com 10,0% (b.u.) de teor de água, na temperatura de 25 °C e vazão de 5,0 L min⁻¹ e concentração inicial de 600 ppm.

Obteve-se concentração e tempo de saturação iguais a 356,1 ppm e 12,8 min, respectivamente, para grãos de sorgo (Tabela 1). No que se refere aos grãos de girassol, obteve-se concentração de saturação equivalente a 260,0 ppm e respectivo tempo de saturação de 18,2 min. Verifica-se que o processo de saturação é mais lento no meio poroso contendo grãos de girassol, com menor concentração de saturação, quando comparado com meio poroso contendo grãos de sorgo.

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 meio poroso contendo grãos de girassol e de sorgo com 10,0% (b.u.) de teor de água, na temperatura de 25 °C e vazão de 5,0 L min⁻¹

Produto	Equações ajustadas	R^2	t_{Sat} (min)	C_{Sat} (ppm)	C_{Sat}/C_0
Girassol	$\hat{y} = \frac{295,25}{1 + e^{-\left(\frac{x - 9,59}{4,27}\right)}}$	0,93	18,2	260	0,43
Sorgo	$\hat{y} = \frac{404,28}{1 + e^{-\left(\frac{x - 7,16}{2,79}\right)}}$	0,93	12,8	356,1	0,59

t_{Sat} = Tempo de saturação

C_{Sat} = Concentração de saturação

C_{Sat}/C_0 = Relação entre a concentração de saturação (C_{Sat}) e a concentração inicial (C_0)

As relações C_{Sat}/C_0 para os grãos de girassol e de sorgo foram de 0,43 e 0,59, respectivamente (Tabela 1). Destaca-se que esses valores são inferiores ao obtido por Santos et al. (2007) para milho. Esses autores utilizaram concentração do ozônio de 100 ppm e vazão de 4,6 L min⁻¹, obtendo concentração de saturação, após 70 min, equivalente a aproximadamente 100 ppm. Todavia, Alencar et al. (2011) ozonizaram grãos de amendoim com 7,1% de teor de água, e obtiveram relação C_{Sat}/C_0 equivalente a 0,57, depois de 192 min, para vazão do gás de 3,0 L min⁻¹.

Os tempos de meia-vida do ozônio em meios porosos contendo grãos de sorgo e girassol foram de 5,4 e 5,5 min, respectivamente. Esses valores referentes ao tempo de meia-vida do ozônio no meio poroso contendo grãos de girassol e de sorgo são inferiores aos encontrados na literatura para milho e amendoim que são de 5,57 e 7,7 min, respectivamente (Santos et al., 2007; Alencar et al., 2011). Nesse contexto, pode-se afirmar que o ozônio é mais reativo em meio poroso contendo grãos de girassol ou de sorgo que contendo grãos de milho ou de amendoim.

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos, é possível concluir que o processo de saturação é mais lento em meio poroso contendo grãos de girassol. Entretanto, os tempos de meia vida nos meios porosos contendo grãos de sorgo e girassol são similares, em condições semelhantes às adotadas no trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, E.R. DE; FARONI, L.R., MARTINS, M.A.; COSTA, A.R.; CECON, P.R. Decomposition kinetics of gaseous ozone in peanuts. **Engenharia Agrícola**, v.31, n.5, 930-939, 2011.

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

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.

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

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. **Proceedings, Valência: International Ozone Association**, 2007.

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

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.

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

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