

JOSEANE ERBICE DOS SANTOS

DIFUSÃO E CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO NO PROCESSO DE  
FUMIGAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO (*Zea mays*)

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237d  
2008

Santos, Joseane Erbice dos, 1972-  
Difusão e cinética de decomposição do ozônio no  
processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*) /  
Joseane Erbice dos Santos. – Viçosa, MG, 2008.  
xiii, 49f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 43-49.

1. Ozônio - Efeito nos grãos. 2. Cinética química.  
3. Difusão. 4. Milho - Qualidade. 5. Grãos - Armazena-  
mento. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

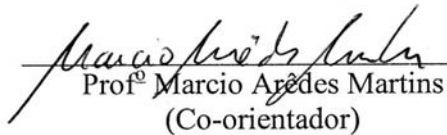
CDD 22.ed. 631.568

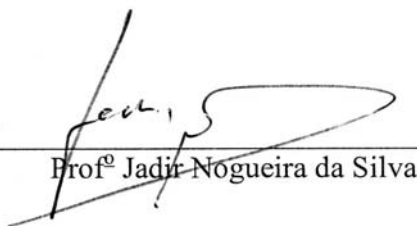
JOSEANE ERBICE DOS SANTOS

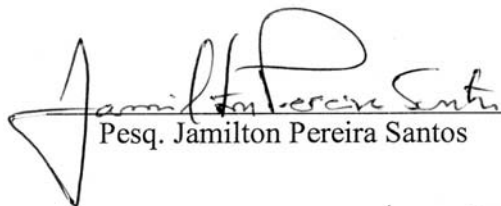
DIFUSÃO E CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO NO PROCESSO DE  
FUMIGAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO (*Zea mays*)

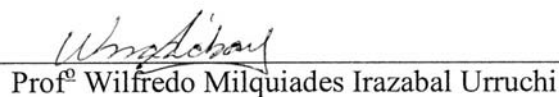
Tese apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das  
exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Agrícola,  
para obtenção do título de *Doctor  
Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2008.

  
Prof.<sup>o</sup> Marcio Arêdes Martins  
(Co-orientador)

  
Prof.<sup>o</sup> Jadir Nogueira da Silva

  
Pesq. Jamilton Pereira Santos

  
Prof.<sup>o</sup> Wilfredo Milquiades Irazabal Urruchi

  
Prof.<sup>a</sup> Lêda Rita D'Antonino Faroni  
(Orientadora)

*Àqueles que me deram o dom da vida e responsáveis por tudo o que alcancei até aqui, meus pais*

*José (in memoriam) e Teresa*

**...DEDICO**

*Ao meu irmão, pelo constante apóio durante esta caminhada*

*Eduardo*

**...HOMENAGEIO**

*Ao meu esposo e companheiro de todos os momentos,*

*Ricardo*

**...OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela Sua presença constante na minha vida, sem que eu precise pedir, pelo auxílio nas minhas escolhas e por me confortar nas horas difíceis.

Aos meus pais José (*in memoriam*) e Teresa, por todo o amor, carinho e apoio incondicionais – vocês são os melhores pais do mundo! Amo muito vocês!

Ao meu irmão Eduardo, pela amizade e compreensão. Obrigada por você existir perto de mim!

Ao meu esposo Ricardo, pelo amor e paciência nos meus “maus” momentos. Amo você demais! Graças à sua presença, foi mais fácil transpor os dias de desânimo e cansaço!

À Prof<sup>ª</sup> Leda Rita D’Antonino Faroni, por ter-me acolhido em seu laboratório e compartilhado seu conhecimento de forma desprendida, incentivando e ensinando com método e disciplina, acreditando na minha vontade de concretizar este projeto, e por, com imparcialidade e profissionalismo, ter-me estimulado e apontou o meu caminho.

Ao Prof<sup>º</sup> Marcio Arêdes Martins, por ter-me ouvido sem preconceitos e apostado fielmente na idéia deste projeto com estudo e com dedicação e por ter sido inabalável diante das inúmeras dificuldades, inspirando em mim grande confiança para vencer os obstáculos que surgiram nesta extraordinária jornada, da qual surgiu uma grande amizade.

Aos grandes amigos e companheiros João Cleber, Juliana e Silmara, pelo apoio, incentivo, amizade e cumplicidade ao longo dos últimos anos de convivência, a vocês o meu agradecimento;

Aos meus amigos Marta, Marcel, Tales, Ernandes, Adalberto, Marco Aurélio, Laine, Juliana e André, pelo apoio, pela amizade, pela solidariedade e pelo companheirismo ao longo do curso.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela grande oportunidade oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Wilfredo Milquiades Irazabal Urruchi, Laboratório de Plasma do Instituto Tecnológico da Aeronáutica, por ceder o equipamento gerador de ozônio para a realização do experimento.

Ao Prof<sup>o</sup> Jadir Nogueira da Silva e Dr. Jamilton Pereira Santos, pela disponibilidade para a participação na banca avaliadora.

Ao Prof<sup>o</sup> Jorge Luiz Colodette, Oldair e Érica, do Laboratório de Celulose e Papel da UFV, pela colaboração.

A todos os professores que se dedicaram, ao longo do curso, a transmitir conhecimentos, pela amizade adquirida.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, em especial a Marcos, Edna e Renato, pela atenção e extraordinária disponibilidade.

Aos meus demais colegas e amigos, pelos momentos de alegrias compartilhadas dentro e fora da Instituição e por, direta ou indiretamente, terem contribuído para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

JOSEANE ERBICE DOS SANTOS, filha de José Arcênio Erbice e Teresa Maria Pes Erbice, nasceu em Santiago, Estado do Rio Grande do Sul, em 29 de janeiro de 1972.

Em 1998, iniciou o Curso de Engenharia Agrícola na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI – Campus Santiago), diplomando-se em dezembro 2002.

Em março de 2003, iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Área de Concentração em Engenharia de Sistemas Agroindustriais, defendendo a dissertação em março de 2005.

Em março de 2005, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Doutorado, em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, área de concentração em Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa da tese em fevereiro de 2008.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Ozônio .....	4
2.2. Características químicas do ozônio .....	4
2.3. Geração do ozônio .....	7
2.4. Métodos para quantificação de ozônio .....	10
2.5. Ozônio como fumigante .....	11
2.6. Determinação do coeficiente de difusão .....	12
2.7. Métodos para determinar coeficiente de difusão .....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	20
3.1. Obtenção do gás ozônio .....	20
3.2. Determinação da concentração residual de ozônio .....	22
3.3. Cinética de decomposição do ozônio .....	24
3.4. Coeficiente efetivo de difusão do ozônio .....	26
3.4.1. Desenvolvimento do modelo de difusão .....	27



	Página
3.4.2. Determinação experimental do coeficiente efetivo de difusão .....	30
3.5. Avaliação qualitativa dos grãos de milho .....	31
3.5.1. Determinação do teor de água.....	31
3.5.2. Teste-padrão de germinação (TPG) .....	31
3.5.3. Teste de condutividade elétrica.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1. Tempo de saturação e cinética de decomposição do ozônio.....	33
4.2. Avaliação qualitativa dos grãos de milho .....	38
4.3. Coeficiente efetivo de difusão do ozônio.....	38
5. RESUMO E CONCLUSÕES .....	41
REFERÊNCIAS .....	43

## LISTA DE TABELAS

	Página
1. Modelos de cinética de decomposição.....	25
2. Modelos cinéticos de decomposição em função do tempo (min) .....	36
3. Valores médios das características fisiológicas dos grãos de milho antes e depois da saturação com o gás ozônio a 100 ppm .....	38

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio.....	5
2. Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de geração de ozônio baseado no método de efeito corona.....	8
3. Equipamento gerador de ozônio.....	21
4. Princípio de funcionamento do gerador de ozônio .....	21
5. Procedimento para quantificar o ozônio na corrente gasosa: (A) borbulhamento do O <sub>3</sub> em solução de KI e (B) titulação com Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	23
6. Protótipo do mecanismo de difusão .....	26
7. Esquema do protótipo do sistema de determinação da difusão e definição do volume de controle.....	27
8. Concentração residual de ozônio em grãos de milho em função do tempo na etapa de saturação.....	34
9. Concentração residual de ozônio em função do tempo da massa de grãos previamente saturada pelo ozônio na câmara de fumigação.....	35
10. Estimativa da concentração de ozônio em função do tempo (t) .....	37
11. Valores médios experimentais da concentração residual de ozônio em função do tempo, para determinar o coeficiente efetivo de difusão .....	39

## RESUMO

SANTOS, Joseane Erbice dos, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-orientadores: Marcio Arêdes Martins, José Helvécio Martins e Paulo Roberto Cecon.

A necessidade de encontrar alternativas para o controle de insetos-praga estimula o desenvolvimento de pesquisas visando à obtenção de novos métodos e técnicas que possibilitem a manutenção e preservação da qualidade dos produtos. Uma das alternativas é a utilização da atmosfera modificada, empregando-se o gás ozônio ( $O_3$ ) como fumigante. O ozônio é um forte agente oxidante e biocida, que pode ser gerado por meio de uma descarga elétrica, descartando-se a necessidade de manipulação, armazenamento ou eliminação de embalagens. Este trabalho foi desenvolvido com os objetivos de analisar a concentração residual do gás ozônio depois da fumigação de grãos de milho; determinar o tempo necessário para a saturação e modelar a cinética de decomposição do gás ozônio na massa de grãos; avaliar o efeito da saturação nas características fisiológicas dos grãos; e determinar o coeficiente efetivo de difusão, considerando-se os processos de difusão e decomposição do  $O_3$ . O gás ozônio foi obtido por um gerador desenvolvido pelo Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Para determinar a cinética de decomposição, foram utilizadas três amostras de 1 kg de grãos de milho, com teor de água em média de 12,8% b.u. Cada amostra foi

aconditionada em um recipiente de vidro com capacidade para 3,25 L e submetida à atmosfera modificada com 100 ppm do gás ozônio, a uma vazão de 4,6 L min<sup>-1</sup>. A concentração residual de O<sub>3</sub> foi medida em intervalos regulares de tempo até que se mantivesse constante, o que indicava o estado de saturação do sistema O<sub>3</sub>-milho. A cinética de decomposição foi determinada a partir da saturação da massa porosa de grãos pelo gás, acompanhando a variação da concentração em função do tempo. O estudo de cinética de decomposição do O<sub>3</sub>, para grãos previamente saturados, foi realizado testando-se os modelos de cinética de ordem zero, de primeira e segunda ordens e de ordem dois terços. Determinou-se o teor de água do produto e, para avaliar as características fisiológicas, efetuaram-se os testes de potencial de germinação e de condutividade elétrica. O coeficiente efetivo de difusão foi determinado, utilizando-se três amostras de 1 kg de grãos de milho acondicionados em uma coluna cilíndrica em aço inox acoplada a uma câmara de gás, e o método utilizado foi uma adaptação da célula de diafragma. Posteriormente, desenvolveu-se um modelo de difusão considerando o regime estacionário no meio poroso. Na determinação da concentração residual do ozônio, tanto para a cinética de decomposição quanto para o coeficiente efetivo de difusão, o gás era absorvido em uma solução acidificada de iodeto de potássio, e o iodo liberado era titulado com tiosulfato de sódio, utilizando-se suspensão de amido como indicador. Aos dados de concentração residual de ozônio, foi ajustada uma função do tipo exponencial, e o modelo que melhor se ajustou aos dados de cinética de decomposição foi o de primeira ordem. A constante de taxa de decomposição (k), que é dada pela inclinação da reta, foi de 0,1243 min<sup>-1</sup>, e o tempo de meia vida, que evidencia a interação do sistema O<sub>3</sub>-milho, foi de 5,57 min. A análise dos dados e a interpretação dos resultados permitiram concluir que o O<sub>3</sub> se decompõe, durante o processo de fumigação do milho, em duas fases distintas: uma decomposição inicial e rápida devido à saturação dos sítios ativos, nos primeiros 70 min, seguido por uma decomposição mais lenta; os grãos de milho não apresentam alterações nas características fisiológicas depois da saturação com o gás ozônio; o coeficiente efetivo de difusão do ozônio através da massa de grãos de milho é de 1,29x10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> e, para efeito de validação e comparação do resultado obtido, o coeficiente efetivo de difusão do ozônio em grãos de milho, calculado por meio do modelo teórico de Brokaw, é de 1,31x10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para porosidade previamente obtida de 0,40.

## ABSTRACT

SANTOS, Joseane Erbice dos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2008. **Diffusion and kinetics of ozone decomposition during corn (*Zea mays*) fumigation.** Adviser: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-advisers: Marcio Arêdes Martins, José Helvécio Martins and Paulo Roberto Cecon.

The need to find alternatives for insect pest control promotes research seeking to develop new methods and techniques for maintenance and preservation of product quality. One alternative is the use of modified atmosphere, using ozone gas ( $O_3$ ) as fumigant. Ozone is a strong oxidizing and biocide agent produced by electric discharge, without the need for handling, storage or packaging disposal. The objectives of this work were to analyze the gas residual concentration after grain fumigation; determine the time for saturation and model the gas decomposition kinetics in the grain mass; evaluate the effect of saturation on grain physiological characteristics and determine the effective diffusion coefficient, considering the diffusion and decomposition of  $O_3$ . Ozone was obtained from a generator developed by the Physics Department of the Technological Institute of Aeronautics (ITA). To determine the decomposition kinetics, three samples of 1 kg of maize grains with 12.8% wb average moisture. Each sample was stored in a 3.25 L glass container and subjected to atmosphere modified with 100 ppm of ozone gas at  $4.6 \text{ L min}^{-1}$  flow rate.  $O_3$  residual concentration was measured at regular intervals until steady rate, which indicated the saturation of the  $O_3$ -maize system. Decomposition kinetics was

determined from the saturation of the grain porous mass by the ozone, following the change in concentration with time. The O<sub>3</sub> kinetics decomposition for previously saturated grain was studied by testing zero-, first-, second- and two-third- order kinetics models. Grain moisture content was determined, and to evaluate the physiological characteristics, germination and electrical conductivity tests were carried out. The effective diffusion coefficient was determined, using three samples of 1 kg of grains packed in a stainless steel cylindrical column attached to a gas chamber, which was an adaptation of the diaphragm cell. Subsequently, a diffusion model was developed, considering the steady state in porous medium. To determine the ozone residual concentration, both for the decomposition kinetics and the effective diffusion coefficient, the gas was absorbed in an acidified potassium iodide solution, and the released iodine was titrated with sodium thiosulfate, using starch suspension as indicator. An exponential function was adjusted to data on ozone residual concentration and the first order model gave the best fit to the decomposition kinetics data. The decomposition rate constant (k), which is given by the slope of the line, was 0.1243 min<sup>-1</sup>, and the half-life time, which confirms the interaction of the O<sub>3</sub>-maize system was 5.57 min. The results led to the conclusion that O<sub>3</sub> gets decomposed, during maize fumigation to two distinct phases: an initial and rapid decomposition due to the saturation of active sites in the first 70 min, followed by a slower decomposition. Maize grains showed no changes in physiological characteristics after saturation with ozone. The coefficient of effective diffusion for ozone through the grain mass is 1.29 x 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> and, for validation and comparison purposes, the ozone effective diffusion coefficient in maize grain, calculated by the Brokaw's theoretical model, was 1.31 x 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for previously porosity of 0.40.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de melhorar a qualidade dos produtos agrícolas estimula o desenvolvimento de pesquisas, visando à obtenção de novos métodos e técnicas que possibilitem a preservação dos grãos armazenados. Os métodos tradicionais de conservação que objetivam reduzir as perdas pós-colheita ocasionadas por insetos-praga poderão não ser mais aceitáveis, por motivos de saúde, econômico e ecológico.

Substâncias químicas são utilizadas para prevenir e controlar os insetos-praga que infestam os grãos armazenados. A proporção de sua utilização e a importância dos métodos físicos e biológicos de controle de insetos-praga tem aumentado durante a última década. A razão para essa tendência são as restrições impostas por muitos países ao tratamento químico de grãos armazenados, bem como a crescente demanda de produtos livres de resíduos químicos, especialmente por parte dos consumidores dos países industrializados. Considerando que os métodos biológicos têm ainda, atualmente, importância prática bastante limitada, alguns métodos físicos alternativos já são rotineiros em vários países (GWINNER et al., 1996).

A utilização de atmosfera modificada empregando o gás ozônio ( $O_3$ ) como agente controlador é uma alternativa para proteção da massa de grãos armazenada e de controle de insetos-praga que a infestam, mantendo a qualidade do produto sem aplicação de tóxicos residuais.



O ozônio, molécula triatômica do oxigênio, é um gás instável e tóxico, sendo mais solúvel em água que o oxigênio, principalmente em baixas temperaturas. Possui, ainda, alta solubilidade em solventes orgânicos, como ácido acético e tetracloreto de carbono (LIEBERGOTT et al., 1992). Em fase aquosa, o ozônio decompõe-se rapidamente a oxigênio. Condensa-se a  $-112,4^{\circ}\text{C}$ , formando um líquido de cor azul, e, quando congela ( $-193^{\circ}\text{C}$ ), forma um sólido de cor violeta-escura. O ozônio em estado líquido pode explodir facilmente devido a faíscas elétricas e mudanças bruscas na temperatura e pressão (MASTEN; DAVIES, 1994, citados por KUNZ et al., 1999).

O FDA (*Food and Drug Administration*), órgão dos Estados Unidos que autoriza a utilização de novas tecnologias nas áreas de alimentação e fármacos, aprovou a utilização do ozônio na agricultura (FDA, 1982). As aplicações agrícolas do ozônio incluem a preservação de legumes e frutas, o armazenamento, a descontaminação de superfície de alimentos e a desinfecção de equipamentos em geral, tratamento de água e de material para embalagens (GRAHAM, 1997). A utilização do  $\text{O}_3$  na agricultura vem-se tornando viável, uma vez que pode ser gerado no próprio local de uso, por meio de descargas elétricas no ar, eliminando, assim, gastos com transporte e estocagem (KIM et al., 1999).

Embora estudos empregando o gás ozônio, em grandes volumes de grãos, tenham apresentado resultados úteis, eles são, frequentemente, empíricos e não podem ser generalizados. No entanto, a predição de distribuição de concentração deste gás, por meio de modelos matemáticos, pode ser efetuada com o objetivo de avaliar sua viabilidade em sistemas de armazenamento. O uso de modelos matemáticos pode ser melhorado se os modelos forem validados utilizando condições controladas.

Diante do contexto apresentado e da ausência de trabalhos relacionados à difusão e à cinética de decomposição do gás ozônio no processo de fumigação de grãos de milho, desenvolveu-se este trabalho, com o objetivo de analisar a concentração residual do gás ozônio depois da fumigação de grãos de milho; determinar o tempo necessário para a saturação e modelar a cinética de decomposição do gás ozônio na massa de grãos; avaliar o efeito da saturação nas características fisiológicas dos grãos; e determinar o coeficiente efetivo de difusão, considerando-se os processos de difusão e decomposição do  $\text{O}_3$ .

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

Com a globalização, as operações de transporte, de pré-processamento e de armazenamento vão-se tornando cada vez mais importantes, merecendo atenção especial da ciência e da tecnologia no que se refere às práticas de conservação dos alimentos.

As pragas são as maiores causadoras de perdas físicas, além da perda de qualidade de grãos e de subprodutos destinados à comercialização. Atualmente, o controle de pragas é realizado com pesticidas. No entanto, a utilização de produtos químicos tem sido restringida ou banida devido aos danos causados à saúde e ao ambiente, além do risco apresentado para o operador durante a aplicação desses produtos (ALAGUSUNDARAM, 1995) e o desenvolvimento de resistência da praga ao pesticida (PRICE, 1988; FIELDS, 1992). Segundo Graver (1990), os motivos que têm levado as pragas desenvolverem resistência aos inseticidas são as condições inadequadas de utilização, como falta de hermeticidade durante a sua aplicação, o tempo insuficiente de exposição e aplicações de doses subletais.

A necessidade de encontrar alternativas para o controle dessas pragas estimula o desenvolvimento de pesquisas visando à obtenção de novos métodos e técnicas que possibilitem a manutenção e preservação da qualidade dos produtos. Uma das alternativas é a utilização da atmosfera modificada empregando o gás ozônio (O<sub>3</sub>) como agente controlador.

Nos últimos anos, a utilização do ozônio tem-se desenvolvido de forma considerável, tanto em níveis nacional quanto internacional, em diferentes áreas de

aplicação como tratamento de água potável, tratamento de efluentes domésticos e industriais, processos de branqueamento de celulose, processo de conservação de alimentos/bebidas, piscicultura, controle de odor e de cor, controle biológico e esterilização, entre outros.

## **2.1. Ozônio**

De acordo com Rideal em 1920 (HILL; RICE, 1982), os primeiros relatos sobre o ozônio datam de 1785, quando Van Marum, um físico holandês, observou que a descarga elétrica em ar resultava em um odor irritante bastante característico. Esse autor relatou ainda que Cruickshank, em 1801, observou o mesmo odor formado no anodo durante a eletrólise da água. Todavia, a descoberta do ozônio foi somente anunciada oficialmente por Schönbein (1840), na Academia de Munique. O nome *ozônio* foi derivado da palavra grega *ozein*, que significa cheiro.

Em continuidade às pesquisas, de la Rive e Marignac (1845) obtiveram ozônio submetendo o oxigênio seco puro à ação de uma faísca elétrica. Posteriormente, trabalhos conduzidos por Hunt (1848) sobre as propriedades oxidantes do ozônio permitiram-lhe postular que a estrutura molecular do ozônio é constituída de um triângulo triatômico alotrópico.

O uso da tecnologia do ozônio, no Brasil, descrito por Dalsasso (1999), começou em 1983 quando algumas estações de tratamento de água necessitaram de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração de águas superficiais. Em 1985, algumas indústrias, como a Pirelli e a Cutrale, iniciaram o processo de tratamento de água em suas estações por meio da pré-ozonização. Nessa mesma época, as indústrias de engarrafamento de água mineral também passaram a utilizar o ozônio no controle bacteriológico da água.

## **2.2. Características químicas do ozônio**

O ozônio é uma forma molecular do oxigênio, pouco estável. A molécula de  $O_3$  possui o segundo potencial de oxidação mais alto dentre os elementos químicos, sendo superada somente pela molécula do Flúor ( $F_2$ ). O ozônio é um gás incolor, parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas, na faixa de 0,01 a 0,05 mg L<sup>-1</sup> (HILL; RICE, 1982).

A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo obtuso de ligação de  $116^{\circ}49'$  entre os três átomos de oxigênio, em que o oxigênio central é ligado em dois átomos de oxigênio eqüidistantes e com comprimento de ligação de  $1278 \text{ \AA}$  (GUZEL-SEYDIM et al., 2004). Na Figura 1, mostram-se as quatro formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio propostas por Hunt, em 1848.

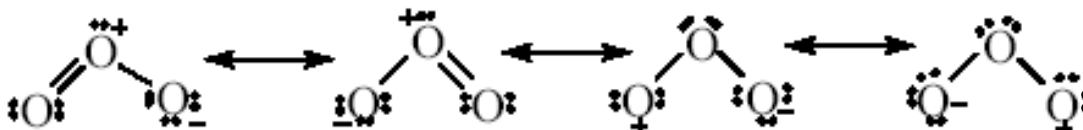


Figura 1 – Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio.

Em condições ambientais, o O<sub>3</sub> é um gás instável, de elevado poder de oxidação e possui odor característico, podendo ser facilmente detectado por uma pessoa em concentrações da ordem de 0,1 ppm (WANG, 1993). Esse autor descreveu, ainda, que a concentração máxima permissível e aceitável para uma exposição de 8 h diárias é de 0,1 ppm, e mais de 1.700 ppm é fatal em alguns minutos. Pesquisas realizadas para demonstrar a toxicidade do ozônio em cães mostraram que, a partir de 1 a 2 h de exposição ao gás com concentração de 0,65 ppm, eles apresentaram respiração ofegante, enquanto longo tempo de exposição (4 a 6 semanas) na concentração de 0,2 ppm ratos jovens exibiram distensão no pulmão. A toxicidade do ozônio é o mais importante critério para sua aprovação no ambiente de processamento de alimentos. Em seres humanos, o primeiro alvo é o trato respiratório, e os sintomas são dores de cabeça, vertigens, sensação de queimação dos olhos e garganta e tosse (HOOF, 1982, citado por GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

As regulamentações governamentais dos níveis do gás ozônio variam. Na Europa, a exposição continuada ao ozônio é permitida até o máximo de 0,15 ppm. No Canadá, os limites são de exposição máxima até 1,0 ppm. As regulamentações dos EUA determinam que um indivíduo não pode ficar exposto à concentração de 0,1 ppm por mais de 8 h por dia e não pode ultrapassar a 10 min na exposição ao O<sub>3</sub> com concentração de 0,2 ppm (KADRE et al., 2001).

No Brasil, a exposição ao gás ozônio segue a determinações do Ministério do Trabalho e Emprego, por meio da Norma Regulamentadora N° 15, aprovada e com redação dada pela Portaria N° 3.214/78, que dispõe sobre os limites de tolerância do ozônio em atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos. O limite do gás para trabalhos de até 48 h semanais é de 0,08 ppm (partes de gás por milhão de partes de ar contaminado) ou 0,16 mg m<sup>-3</sup> (miligramas por metro cúbico de ar no ambiente).

No processo de aplicação do ozônio, deve-se ter especial atenção quanto ao local em que o gás será injetado, pois, dependendo deste, as relações de concentração com o meio sofrerão variações, sendo necessário, portanto, o conhecimento de algumas propriedades, apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas e fatores de conversão para utilização do ozônio

<b>Propriedades físico-químicas</b>	
Estado físico	Gasoso
Massa molecular (g/mol)	48
Ponto de ebulição a 1 atm (°C)	- 112
Massa específica (kg m <sup>-3</sup> )	2,14
Ponto de fusão (°C)	- 111,9
Temperatura crítica (°C)	- 12,1
Pressão crítica (atm)	54,6
Volume crítico (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	111
<b>Fatores de conversão</b>	
Concentração de ozônio em água (massa)	1 mg L <sup>-1</sup> = 1 ppm O <sub>3</sub> = 1 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Concentração de ozônio em ar (volume)	1 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> = 467 ppm O <sub>3</sub> 1 ppm O <sub>3</sub> = 2,14 mg O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Concentração de ozônio em ar (massa)	100 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> = 7,8% O <sub>3</sub> 1% O <sub>3</sub> = 12,8 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>
Concentração de ozônio em oxigênio (massa)	100 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> = 6,99% O <sub>3</sub> 1% O <sub>3</sub> = 14,3 g O <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>

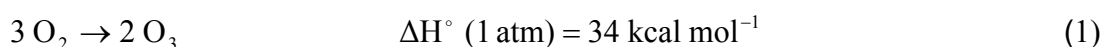
Fonte: HILL; RICE, 1982; ROZADO, 2005.

O ozônio em condições normais de temperatura e pressão é moderadamente solúvel em água (13 vezes mais solúvel que o O<sub>2</sub>). Sua velocidade de decomposição, resultando em oxigênio (O<sub>2</sub>), é fortemente dependente da pureza do solvente, diminuindo na presença de impurezas (HILL; RICE, 1982).

O ozônio (KHADRE et al., 2001) é uma molécula instável que decai rapidamente a oxigênio biatômico liberando um átomo de oxigênio altamente reativo. Os referidos autores relataram ainda que a meia vida do ozônio no ar varia entre 20 e 50 min e em água destilada a 20 °C, o tempo de meia vida do O<sub>3</sub> varia entre 20 e 30 min.

### 2.3. Geração do ozônio

O ozônio é gerado pela combinação de um átomo de oxigênio com uma molécula de oxigênio, por meio de uma reação endotérmica (equação 1). Todos os processos capazes de dissociar o oxigênio molecular em radicais de oxigênio são potencialmente capazes de produzir ozônio.



A formação do ozônio ocorre naturalmente na estratosfera em pequenas quantidades (0,005 mg L<sup>-1</sup>) pela ação da irradiação solar ultravioleta no oxigênio. Pequena quantidade de ozônio também é formada na troposfera como subproduto de reações fotoquímicas de hidrocarbonetos, oxigênio e nitrogênio (KIM; YOUSEF, 2000). Na indústria, o O<sub>3</sub> é geralmente gerado em sistemas fechados, sendo produzido em baixas concentrações (0,003 mg L<sup>-1</sup>) pelo oxigênio atmosférico ou pela radiação no comprimento de onda de 185 nm, emitida por lâmpada ultravioleta (KIM et al., 1999b).

Devido à instabilidade do ozônio, o que impede sua armazenagem, torna-se necessário sua geração no local e utilização em sistema de fluxo contínuo. Existem diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, sendo o método de descarga por efeito corona o mais difundido e utilizado em praticamente todos os geradores de O<sub>3</sub> disponíveis comercialmente. Esse método surgiu em meados do século XIX, quando Werner Von Siemens desenvolveu um gerador de ozônio, constituído por

tubos cilíndricos, chamados a partir de então de *ozonizadores* tipo *Siemens* (METCALF; EDDY, 1991).

Por meio do efeito corona, o ozônio é gerado (Figura 2) pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial elétrico (aproximadamente 10.000 V). Isso causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de radicais livres de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema (METCALF; EDDY, 1991).

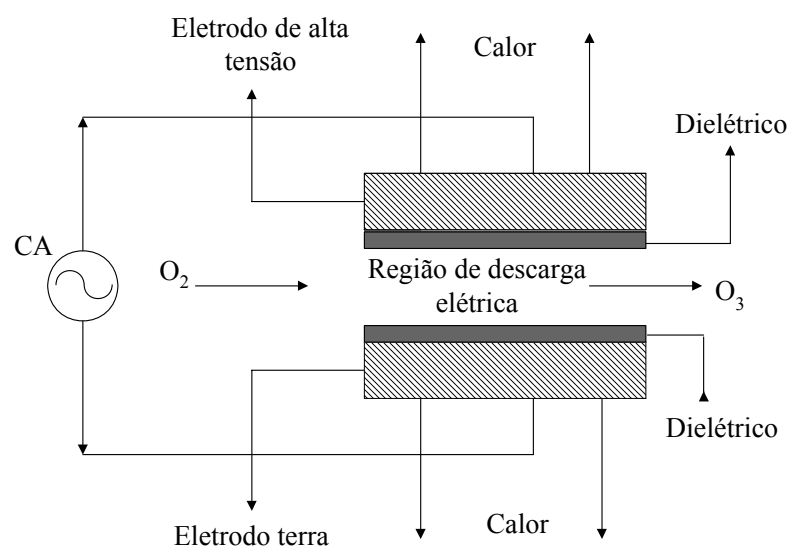


Figura 2 – Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de geração de ozônio baseado no método de efeito corona.

Para otimizar a produção de ozônio, um eficiente sistema de remoção de calor é essencial. Ar seco é forçado a passar através de um vão, em que ocorre a descarga elétrica em alta tensão. Essa descarga elétrica converte  $O_2$  em  $O_3$  em uma concentração de 4%. O ar deve ser filtrado e seco antes de passar pelo processo de descarga corona, evitando, assim, um efeito corrosivo no reator. Além disso, o rendimento do equipamento pode ser reduzido devido à formação de óxidos de nitrogênio e ácido nítrico (GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

Embora haja diversos mecanismos que possam representar a formação de ozônio pela descarga elétrica, o mecanismo descrito por Bensen, em 1959

(CARLINS; CLARK, 1982), é atualmente o mais aceito. Esses autores descreveram que a reação é iniciada quando elétrons livres de alta energia ( $e^{-1}$ ), presentes na descarga elétrica, dissociam as moléculas de oxigênio (equação 2). Na etapa seguinte, o ozônio é formado por uma colisão de terceira ordem, ou seja, do oxigênio atômico, de uma molécula de oxigênio e de outra espécie gasosa qualquer presente no meio reacional, representada por M (equação 3), em que M significa uma molécula de um gás inerte ativado que serve para remoção da energia remanescente no processo de formação da molécula do ozônio.



Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre uma reação de decomposição, que é representada pelo seguinte mecanismo (equações 4 e 5):



O ar na descarga corona está em alta temperatura, o que promove a decomposição do ozônio. Por isso, a produção de ozônio acaba sendo a soma das rotas de sua formação e de sua decomposição. A eficiência da formação do ozônio (CARLINS; CLARK, 1982) depende de muitos fatores, incluindo a concentração de oxigênio, a temperatura de entrada do ar, contaminantes (sobretudo umidade) presentes no ar, a concentração de ozônio alcançada, a potência aplicada na descarga corona, a temperatura de resfriamento e o fluxo do ar.

Os geradores de  $O_3$  do tipo corona disponíveis comercialmente produzem uma concentração de  $O_3$  na fase gasosa de 2 e 7% (massa/massa), tendo como fonte de alimentação o ar seco ou o oxigênio, respectivamente (FOLLER et al., 1993). Essa baixa concentração do  $O_3$  na fase gasosa é o principal inconveniente apresentado por esse tipo de ozonizador. Para aplicações de pequeno porte e mais econômicas, ar é geralmente empregado, o que requer uma extensa desumidificação e acaba por introduzir custos adicionais e monitoramento mais rigoroso do ar de entrada.



## 2.4. Métodos para quantificação de ozônio

Vários métodos analíticos foram propostos para quantificar o gás ozônio (KIM, 1998). Esses métodos podem ser classificados como físicos, físico-químicos e químicos. Os métodos físicos são baseados em medidas de propriedades particulares do ozônio, como a intensidade de absorção na região do espectro ultravioleta, do visível ou do infravermelho. Os métodos físico-químicos medem os efeitos físicos da reação do ozônio com diferentes tipos de reagentes, como os efeitos de luminescência química ou o calor da reação. Os métodos químicos medem a quantidade dos produtos da reação decorrentes da reação do ozônio uma determinada substância ou a redução na massa molecular de um polímero.

Os reagentes utilizados para a determinação do ozônio são oxidados pelo próprio ozônio, mas podem também ser oxidados por muitos produtos de decomposição da oxidação do ozônio. Devido à presença desses oxidantes secundários, os métodos analíticos para quantificação de ozônio medem a totalidade de oxidantes presentes. Os métodos atualmente utilizados para medida de ozônio dissolvido são o colorimétrico ou índigo azul, o iodométrico e os eletroquímicos, entre outros (STANLEY; JOHNSON, 1982).

Langlais et al. (1991) descreveram os métodos utilizados para medição do ozônio, bem como as limitações de cada um. Segundo esses autores, o método mais indicado para medida de ozônio dissolvido seria o índigo azul, embora o mais utilizado seja o método iodométrico, que é aceito pela Associação Internacional de Ozônio na Europa.

A iodometria (APHA, 1980) é um método volumétrico no qual um excesso de íons iodeto são adicionados a uma solução contendo um agente oxidante, que reagirá produzindo uma quantidade equivalente de iodo que, por sua vez, é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio. Esse método volumétrico é baseado na reação (equação 6):



Os íons de tiosulfato são oxidados a tetrionato pelo iodo, conforme a reação apresentada na equação 7:



Entre os vários pesquisadores que vem usando o método iodométrico para quantificar ozônio, citam-se Garcia et al. (1999), que quantificaram o residual de ozônio no leite bovino *in natura*. Esses autores concluíram que o método iodométrico de dosagem do residual de ozônio é aplicável com boa precisão.

O método iodométrico tem sido aplicado em diferentes áreas, como branqueamento de celulose e tratamento de efluentes (GREENE et al., 1993; MAIA; COLODETTE, 2003; MONDARDO, 2004; MORAIS, 2006; CAVALCANTE, 2007).

## **2.5. Ozônio como fumigante**

O ozônio, além de forte agente oxidante, é um biocida (KELLS et al., 2001; ZHANGGUI et al., 2003). Sua utilização na agricultura ainda é restrita, embora venha sendo apontado como uma estratégia em potencial no combate a insetos-praga, especialmente em grãos-armazenados. As aplicações agrícolas do ozônio incluem a preservação de legumes e frutas, o armazenamento, a descontaminação de superfície de alimentos e a desinfecção de equipamentos em geral, tratamento de água e de material para embalagens (GRAHAM, 1997). A utilização do O<sub>3</sub> na agricultura vem-se tornando viável, uma vez que pode ser gerado no próprio local de uso, por meio de descargas elétricas no ar, eliminando, assim, gastos com transporte e estocagem (KIM et al., 1999).

Estudando a eficácia do ozônio como fumigante para desinfestação de milho armazenado, Strait (1998) e Kells et al. (2001) constataram que o processo de fumigação com ozônio apresenta duas fases distintas: na primeira fase, ocorre uma rápida decomposição do ozônio e movimentação lenta através da massa de grãos e na segunda fase, o ozônio flui livremente pelos interstícios dos grãos com baixa taxa de decomposição, pois, nesse momento, os sítios ativos responsáveis pela decomposição do ozônio estão saturados. Segundo esses mesmos autores, a taxa de saturação depende da velocidade ou do fluxo de injeção do ozônio no meio. Esse movimento inicial do ozônio através da massa de grãos é impedido por um fenômeno descrito como demanda de ozônio do meio, que neste caso é o milho (KIM et al., 1999).

Durante o processo de fumigação, o gás ozônio se move ao longo da camada de grãos devido ao processo de difusão, e as suas moléculas se deslocam através da massa de grãos, dos pontos de maior concentração para os de menor

concentração até atingir o equilíbrio. Mendez et al. (2003) afirmaram que a taxa de penetração do gás ozônio na massa de grãos não é constante. Entre os fatores que afetam tal propriedade do gás, destacam-se o tempo de exposição, as propriedades do produto, o teor de água e a altura da coluna da massa do produto (KIM et al., 1999; RAILA et al., 2006).

Raila et al. (2006) afirmaram que a absorção do gás ozônio na camada de grãos é influenciada pelo teor de água e pela altura da camada do produto a ser fumigado, além de outros fatores como a concentração do gás e o tempo de exposição. Esses autores relataram ainda, que o mecanismo de reação do gás ozônio em grãos com teor de água mais elevado é mais efetivo que naqueles com menores teores de água.

A utilização do ozônio também vem sendo estudada como alternativa para eliminar as aflatoxinas em alimentos, podendo também degradar outras micotoxinas, como fumonisina, ochratoxina, patulina, deoxinivalenol e zearalenona (MCKENZIE et al., 1997; YOUNG et al., 2006). Outro aspecto importante da aplicação do ozônio em produtos agrícolas é a capacidade desse gás de inibir ou retardar o desenvolvimento de fungos dos gêneros *Fusarium*, *Geotrichum*, *Myrothecium* e *Mucor*, entre outros, nas superfícies do produto (RAILA et al., 2006; WU et al., 2006), além de outros microrganismos, como vírus e bactérias (KHADRE et al., 2001; AGUAYO et al., 2006; ÖZTEKIN et al., 2006; WHANGCHAI et al., 2006). Ressalta-se, ainda, que o ozônio não reduz as características nutritivas dos cereais e que não são formados metabólitos prejudiciais à saúde de seres humanos e animais (KIM et al., 2003; MENDEZ et al., 2003; YOUNG et al., 2006).

A utilização do gás ozônio como fumigante de grãos (KELLS et al., 2001; ZHANGGUI et al., 2003; RICE et al., 2002; MENDEZ et al., 2003) vem apresentando resultados significativos tanto em nível nacional quanto internacional. Todavia, até o presente momento ainda não foi determinado o coeficiente de difusão e a cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação no interior da massa de grãos.

## **2.6. Determinação do coeficiente de difusão**

A difusão representa o transporte em nível molecular entre uma região de concentração elevada para outra região de concentração baixa (INCROPERA; DE

WITT, 2003). Segundo esses autores, o transporte difusivo fundamenta-se em aspectos relacionados com soluto e solvente, temperatura, pressão e potencial químico, entre outros. A grandeza que mede a intensidade da transferência de massa por difusão é o coeficiente de difusão, também chamado de difusividade mássica. Eles afirmaram, ainda, que o maior problema na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto consiste em garantir que exista apenas o transporte difusivo (molecular).

Das três fases da matéria, os gases são os mais fáceis de serem tratados matematicamente em relação à difusão, pelo fato de suas moléculas estarem distantes uma das outras e as forças moleculares poderem ser descartadas ou consideradas apenas nas colisões (CUSSLER, 1997). Esse autor descreveu, ainda, que o coeficiente de difusão de massa em sólidos deve ser determinado experimentalmente, pois não existe um modelo teórico adequado. Para líquidos, existem métodos de estimar o coeficiente de difusão quando a concentração do soluto é baixa. No caso de gases, quando a concentração e a pressão permitem considerar o gás como perfeito, a teoria cinética de gases permite derivar expressões para o cálculo do coeficiente de difusão.

São apresentados na literatura alguns modelos teóricos para a determinação do coeficiente de difusão de gases. No caso de moléculas apolares são aplicados os modelos de Chapman-Enskog (1970), Wilke-Lee (1955) ou Fuller (1966), enquanto em moléculas polares o modelo de Brokaw (1969) é aplicado (PERRY, 1985; CUSSLER, 1997). Esses modelos são apresentados a seguir:

### **Modelo de Chapman-Enskog**

$$D = \frac{1,86 \times 10^{-3} \times T^{\left(\frac{3}{2}\right)} \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{P \times \sigma_{1,2}^2 \times \Omega} \quad (8)$$

em que:

D = coeficiente de difusão da espécie A no meio B (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);

T = temperatura absoluta (K);

P = pressão (atm);

M<sub>A</sub> = massa molecular do componente A (g mol<sup>-1</sup>);

$M_B$  = massa molecular do componente B ( $\text{g mol}^{-1}$ );  
 $\sigma_{1,2}$  = diâmetro de colisão ( $\text{Å}$ ); e  
 $\Omega$  = integral de colisão (adimensional).

### Modelo de Wilke-Lee

$$D = \frac{\left(0,0027 - 0,0005 \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}\right) \times T^{\left(\frac{3}{2}\right)} \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{P \times \sigma_{1,2}^2 \times \Omega} \quad (9)$$

### Modelo de Füller

$$D = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1,75} \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{P \times \left[\left(\sum V_A\right)^{\left(\frac{1}{3}\right)} + \left(\sum V_B\right)^{\left(\frac{1}{3}\right)}\right]^2} \quad (10)$$

em que:

$\sum V_A$  = volume molar do componente A ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ); e

$\sum V_B$  = volume molar do componente B ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ).

O volume molar dos componentes A e B são valores tabelados (COULSON et al., 2004).

### Modelo de Brokaw

$$D = \frac{1,86 \times 10^{-3} \times T^{\left(\frac{3}{2}\right)} \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}}{P \times \sigma_{1,2}^2 \times \Omega} \quad (11)$$

Segundo Cussler (1997), o coeficiente de difusão de massa é tanto maior quanto menores forem as moléculas (menor volume molar); diâmetro de colisão ( $\sigma_{1,2}$ ) e massas moleculares. O diâmetro de colisão para um par de moléculas é

calculado como a média aritmética dos valores de cada um dos componentes de acordo com a equação seguinte:

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (12)$$

Os valores da massa molecular e do diâmetro de colisão de algumas espécies no estado gasoso encontram-se tabelados na literatura. Cussler (1997) descreveu, ainda, que o coeficiente de difusão de massa é inversamente proporcional à integral de colisão,  $\Omega_{D,(i,j)}$ , que é um parâmetro adimensional cujo valor necessita do seguinte parâmetro dependente da temperatura (equação 13):

$$\frac{kT}{\varepsilon_{ij}} = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_i}{k}\right)\left(\frac{\varepsilon_j}{k}\right)}} \quad (13)$$

Os valores da integral de colisão ( $\Omega$ ) em função de  $\varepsilon_{ij}/k$  encontram-se tabelados na literatura (CUSSLER, 1997).

Determinando, os coeficientes de difusão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para as sementes de colza, trigo, milho e aveia, em laboratório, Singh et al. (1984) concluíram que o coeficiente de difusão não é afetado significativamente pela direção do fluxo de  $\text{CO}_2$  em relação à força da gravidade. O efeito da porosidade da massa de grãos de trigo (32 a 42%) também não apresentou relevância significativa no coeficiente de difusão. Os autores ressaltaram, ainda, que o coeficiente de difusão diminuiu com o aumento do teor de água do trigo.

Um método transiente para determinação do coeficiente de difusão de  $\text{CO}_2$ , proposto por Singh et al. (1985), utiliza a segunda Lei de Fick da difusão, com base nas seguintes hipóteses: (1) a concentração de  $\text{CO}_2$  na câmara de gás é uniforme; (2) a concentração de  $\text{CO}_2$  na saída da câmara de grãos é desprezível, comparada com a concentração na câmara de gás; (3) o efeito de sorção de  $\text{CO}_2$  pelo grão no coeficiente de difusão é desprezível; e (4) o  $\text{CO}_2$  produzido pela respiração do grão é desprezível. Os autores concluíram que o coeficiente de difusão de  $\text{CO}_2$  em trigo, considerando 13% de umidade e 40% de porosidade, foi de  $4,11 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Esses autores citaram que, para comparação, utilizaram o método de Henderson e Oxley (1944), que apresentaram  $4,15 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

De acordo com o trabalho desenvolvido por Singh et al. (1985), a determinação experimental do coeficiente de difusão foi por meio de tentativas e erros. Considerando que o CO<sub>2</sub> percola através de uma massa de grãos de trigo, ou seja, num meio poroso, então se pode considerar o coeficiente de difusão medido como efetivo.

Avaliando a modelagem da difusão do dióxido de carbono em grãos armazenados, Jayas et al. (1988) concluíram que a taxa de difusão desse gás, introduzido em um volume de grãos, depende da distribuição uniforme do gás. De acordo com Alagusundaram et al. (1996a), outro fator importante para determinação dessa taxa é a pressão à qual o gás é introduzido no interior da massa de grãos.

Para prever a distribuição de CO<sub>2</sub> em uma massa de grãos de trigo, armazenada em três silos-piloto com 1,42 m de diâmetro e 1,47 m de altura, Alagusundaram et al. (1991) utilizaram a equação de difusão tridimensional, com solução pelo método de elementos finitos. Esses autores utilizaram gelo seco, a forma sólida do CO<sub>2</sub>, no interior do silo, distribuídos no duto circular próximo ao centro, próximo à parede e no duto retangular. Concluíram que, independentemente da forma e local do duto, a concentração de CO<sub>2</sub> foi constante nas primeiras camadas de grãos e em dois terços da camada superior da massa, na direção horizontal.

Em estudos posteriores, Alagusundaram et al. (1996a) também estudaram o movimento tridimensional do dióxido de carbono em grãos de trigo, utilizando o método de elementos finitos para resolver a equação de Fick. Os referidos autores verificaram que o modelo utilizado não prediz adequadamente a distribuição da concentração de CO<sub>2</sub> no interior do silo. Essas predições, segundo aqueles autores, melhoraram quando, experimentalmente, foram determinados os coeficientes de fluxo aparente ( $D_{ap}$ ), aplicados nos períodos iniciais do processo. Mesmo assim, apresentaram alta porcentagem de erros nas primeiras 3 h depois da introdução do gelo seco.

Para ser utilizada a aproximação sugerida por Alagusundaram et al. (1996a), deveriam ser determinados os valores dos coeficientes de fluxo aparente ( $D_{ap}$ ), além do coeficiente de difusão. Tal aproximação, empírica, não é um método eficiente para uso em um modelo matemático, segundo Alagusundaram et al. (1996b).

## 2.7. Métodos para determinar coeficiente de difusão

São apresentados na literatura (CUSSLER, 1997) vários métodos para determinar o coeficiente de difusão. Todavia, os mais utilizados são o da célula de diafragma e da dispersão de Taylor. Esses dois métodos apresentam exatidão suficiente para a maioria das finalidades práticas.

O método da célula de diafragma possivelmente seja o mais empregado para determinar o coeficiente de difusão de gases, líquidos ou através de membranas. A célula de diafragma consiste em dois compartimentos separados por uma membrana (STOKES, 1950; MILLS et al., 1968; CHOY et al., 1974). O método apresenta exatidão de até 0,2%, e o coeficiente de difusão (D) é calculado pela equação seguinte:

$$\ln \left( \frac{C_1}{C_1^0} \right) = D\beta' t \quad (14)$$

em que:

$C_1$  = concentração de gás em determinado instante de tempo (ppm);

$C_1^0$  = concentração de gás no instante inicial (ppm);

D = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ); e

$\beta'$  = constante da célula de diafragma, determinado pela equação 15 ( $\text{cm}^{-2}$ ).

$$\beta' = \frac{A}{l V_L} \quad (15)$$

em que:

A = área transversal ao fluxo de gás ( $\text{cm}^2$ );

l = espessura da camada de grãos (cm); e

$V_L$  = volume da câmara de gás ( $\text{cm}^3$ ).

É importante destacar que as equações apresentadas para a célula de diafragma consideram a existência de apenas uma câmara de gás.



O método de dispersão de Taylor, de acordo com Cussler (1997), é válido para gases e líquidos e consiste em um tubo preenchido com solvente que se move lentamente em escoamento laminar.

$$C_1 = \frac{M}{\pi R_0^2} \frac{e^{-z^2/4Et}}{\sqrt{4\pi Et}} \quad (16)$$

em que:

M = quantidade total de solvente injetado (mL);

R<sub>0</sub> = raio do tubo (m);

z = posição do escoamento;

t = tempo (min); e

E = coeficiente de dispersão, determinado pela equação 17.

$$E = \frac{(\bar{v} R_0)^2}{48 D} \quad (17)$$

em que:

$\bar{v}$  = velocidade média do solvente fluindo (m s<sup>-1</sup>).

Ainda de acordo com Cussler (1997), é importante salientar que os métodos da célula de diafragma e da dispersão de Taylor são somente aplicados para sistemas em que não ocorrem reações químicas, ou seja, para fluidos não reativos.

Para determinar o coeficiente efetivo de difusão (equação 18) em meios porosos, normalmente são duas as principais propriedades, ou seja, a porosidade e a tortuosidade (CUSSLER, 1997).

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (18)$$

em que:

D<sub>eff</sub> = coeficiente efetivo de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);

ε = porosidade (adimensional); e

τ = tortuosidade (adimensional).

A porosidade pode ser definida como a razão do volume de espaços vazios ( $V_e$ ) pelo volume total ( $V_t$ ), como descrito na equação 19.

$$\varepsilon = \frac{V_e}{V_t} \quad (19)$$

A porosidade de leitos compostos por misturas de partículas, segundo Cussler (1997), é dependente da forma como os leitos são formados. Devido à natureza aleatória das misturas de partículas esféricas, assim como dos diferentes métodos de empacotamentos, estes exibem uma oscilação no valor da porosidade.

Segundo Perry (1985), a tortuosidade é um parâmetro que expressa a relação entre o comprimento da trajetória real de uma partícula em relação a uma linha de fluxo. A tortuosidade não é uma constante física e depende das características do meio poroso, como porosidade, diâmetro e forma das partículas. Vários estudos foram realizados para avaliar a influência da porosidade na tortuosidade. Mackie e Mears (1955) e Wakao e Smith (1962) desenvolveram modelos matemáticos para predição do fator de tortuosidade em função da porosidade (equações 20 e 21), respectivamente.

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (20)$$

$$\tau = \varepsilon + 1,5 \times (1 - \varepsilon) \quad (21)$$

Para o cálculo do coeficiente efetivo de difusão, por meio de modelos teóricos, é necessária a determinação do coeficiente de difusão (equações 8, 9, 10 e 11), determinação da tortuosidade por meio de modelos de Mackie e Mears (1955) ou Wakao e Smith (1962) ou seguindo a literatura. Segundo Cussler (1997), a tortuosidade varia de 2 a 6, sendo usual utilizar o valor médio de 3.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

Para a determinação do coeficiente efetivo de difusão e a cinética de decomposição do ozônio em grãos de milho, será apresentado o procedimento experimental, bem como a obtenção do gás ozônio. Apresentar-se-á também o procedimento utilizado para a avaliação qualitativa dos grãos depois da saturação com o gás.

O experimento foi realizado no setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola pertencente ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG.

Para determinar o tempo de saturação, a cinética de decomposição e o coeficiente de difusão do gás ozônio em meios porosos foram utilizados grãos de milho (*Zea mays*), Tipo 1, classificados de acordo com a Portaria Nº 845, de 08/11/1976, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, publicada no Diário Oficial da União (DOU), de 19/11/1976.

A temperatura ambiente e a dos grãos no decorrer do experimento mantiveram em torno de 25 °C. Para tal, utilizou-se uma câmara climática com controle de temperatura para o procedimento experimental.

#### **3.1. Obtenção do gás ozônio**

O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador de ozônio baseado no método de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD) desenvolvido pelo Departamento

de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), de São José dos Campos, SP (Figura 3). No processo de geração do ozônio, foi utilizado como insumo ar sintético 99,9% isento de umidade.



Figura 3 – Equipamento gerador de ozônio.

O princípio do funcionamento do gerador de ozônio utilizado está representado na Figura 4. Durante o experimento, a produção de ozônio foi regulada em função da tensão aplicada, ajustada no dosador do gerador, e a vazão de  $4,6 \text{ L min}^{-1}$  foi determinada por um rotâmetro.

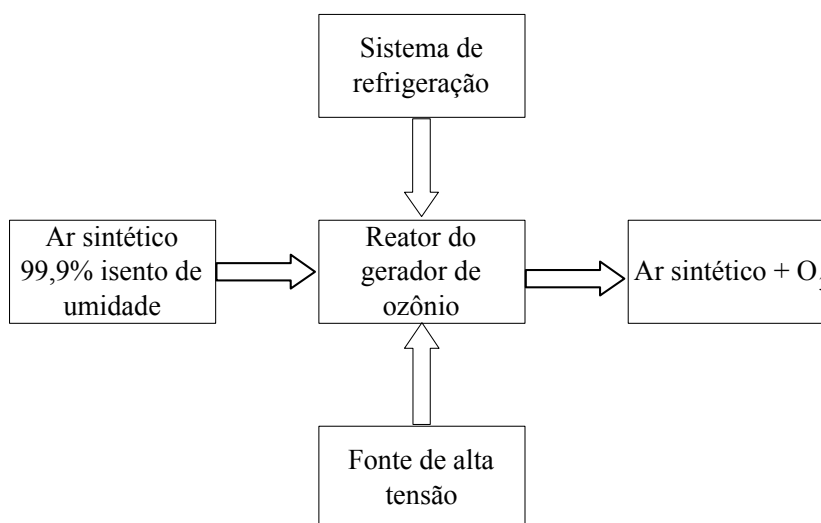


Figura 4 – Princípio de funcionamento do gerador de ozônio.

### 3.2. Determinação da concentração residual de ozônio

O método utilizado para quantificar a concentração residual de O<sub>3</sub> foi o iodométrico, por meio da titulação indireta, utilizando-se volumetria de oxirredução. Esse método, descrito por Eaton et al. (2000), consiste no borbulhamento do O<sub>3</sub> residual em uma solução de iodeto de potássio (KI). Dessa reação, ou seja, oxidação do KI pelo O<sub>3</sub> (equação 22), ocorre a liberação de iodo (I<sub>2</sub>). O elemento ativo é o oxigênio atômico liberado da molécula de ozônio, que se reverte em O<sub>2</sub> molecular.



Para garantir o deslocamento da reação para a produção de I<sub>2</sub>, é necessário acidificar o meio. Para tal, foram adicionados na solução de KI 2,5 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 mol L<sup>-1</sup> para reduzir o pH abaixo de 2,0. Posteriormente, titulou-se com tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,005 mol L<sup>-1</sup> até que a coloração amarela do iodo quase desaparecesse. Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido, e titulou-se até o desaparecimento da coloração azul. A reação de oxidação do tiosulfato pelo iodo, dada pela equação 23, produz o ânion tetrionato (BACCAN et al., 1979).



Inicialmente, foram testados os tempos de 1, 5 e 10 min para que o ozônio residual fosse absorvido pela solução de KI. Verificou-se que o tempo de 1 min era suficiente para a absorção do ozônio residual em 50 mL de solução de KI (1 mol L<sup>-1</sup>). Na Figura 5 está apresentado o procedimento para a absorção do O<sub>3</sub> em solução de KI, bem como a titulação com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para quantificação do I<sub>2</sub>.



Figura 5 – Procedimento para quantificar o ozônio na corrente gasosa: (A) borbulhamento do  $O_3$  em solução de KI e (B) titulação com  $Na_2S_2O_3$ .

Devido à instabilidade do ozônio, a quantificação da sua concentração no meio deve ser feita imediatamente depois do borbulhamento. Para determinar a concentração residual de  $O_3$ , em ppm, calculam-se a sua massa (equação 24), a massa específica (equação 25) e o volume de  $O_3$  (equação 26).

$$M_{O_3} = \frac{N f V W}{2} \quad (24)$$

em que:

$M_{O_3}$  = massa de  $O_3$  (mg);

$N$  = molaridade do tiosulfato ( $mol L^{-1}$ );

$f$  = fator de correção do tiosulfato;

$V$  = volume gasto de tiosulfato (mL); e

$W$  = massa molar do  $O_3$  ( $g mol^{-1}$ ).

A massa específica do  $O_3$  é calculada com base na equação dos gases perfeitos:

$$\rho_{O_3} = \frac{P W}{R T} \quad (25)$$

em que:

$\rho_{O_3}$  = massa específica do  $O_3$  ( $mg\ L^{-1}$ );

T = temperatura (K);

R = constante dos gases perfeitos ( $0,082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ); e

P = pressão atmosférica local ( $0,935\ atm$ ).

O volume do gás ozônio ( $V_{O_3}$ ) é obtido pela seguinte equação:

$$V_{O_3} = \frac{M_{O_3}}{\rho_{O_3}} \quad (26)$$

Por meio da equação 27, a concentração residual do ozônio ( $C_{O_3}$ ) em ppm é, então, determinada.

$$C_{O_3} = \frac{V_{O_3}}{V_t} \quad (27)$$

em que:

$V_t$  = volume total de  $O_3$  (mL).

### 3.3. Cinética de decomposição do ozônio

Para avaliar a cinética de decomposição do ozônio foram utilizadas três amostras de 1 kg de grãos de milho, com teor de água médio de 12,8% b.u. Cada amostra foi acondicionada em um recipiente de vidro de 3,25 L e submetida à atmosfera modificada com concentração inicial de 100 ppm de  $O_3$ .

Para determinar o tempo de saturação dos grãos de milho pelo  $O_3$ , a concentração residual foi determinada em intervalos de tempos regulares, pelo método iodométrico, até que a concentração do ozônio se mantivesse constante.

A cinética de decomposição foi avaliada depois da saturação do meio com o  $O_3$ , quantificando-se a concentração residual de ozônio em função do tempo. Para o estudo da cinética de decomposição do ozônio, para grãos previamente saturados, os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordens e de ordem dois

terços foram ajustados aos dados da concentração de ozônio em função do tempo, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos de cinética de decomposição

Ordem	Equação Diferencial	Equação Integrada e Linearizada
0	$\frac{dC}{dt} = -k$	$C = C_0 - kt$
1	$\frac{dC}{dt} = -kC$	$\ln C = \ln C_0 - kt$
2	$\frac{dC}{dt} = -kC^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$
2/3	$\frac{dC}{dt} = -kC^{2/3}$	$C^{1/3} = C_0^{2/3} - \frac{1}{3}kt$

Fonte: WRIGHT, 2004.

em que:

C = concentração de O<sub>3</sub> (ppm);

t = tempo (min);

k = constante da taxa de reação de decomposição (min<sup>-1</sup>); e

C<sub>0</sub> = concentração de O<sub>3</sub> no tempo inicial (ppm).

O ajuste dos modelos de ordem zero, de primeira e de segunda ordens e de ordem dois terços foi realizado por meio da análise de regressão, utilizando-se como parâmetro de escolha o maior valor do coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>). A constante de taxa de decomposição (k) é dada pela inclinação da reta depois do ajuste dos modelos integrados e linearizados. A análise de regressão foi realizada para os dados de concentração residual de ozônio, utilizando-se curvas geradas pelo programa SigmaPlot, versão 7.0 (2001).



### 3.4. Coeficiente efetivo de difusão do ozônio

O estudo do coeficiente efetivo de difusão do  $O_3$  foi realizado utilizando-se um protótipo (Figura 6), em que os principais componentes são: uma coluna cilíndrica de grãos de 15 cm de diâmetro e 47 cm de altura, com capacidade para 8,45 L, e uma câmara de gás de 30 cm de diâmetro e 22 cm de altura, com capacidade para 15,6 L, ambos construídos em aço inox. Na base da coluna cilíndrica foi adicionada uma chapa metálica perfurada para a sustentação dos grãos e formação de um *plenum* para melhor distribuição do gás. A câmara de gás foi acoplada na coluna cilíndrica, por meio de uma conexão com válvula para a injeção do gás. Foram utilizadas três amostras de 1 kg de grãos de milho com teor de água de 12,8% e porosidade de 40%, na temperatura de 25 °C, distribuídas na coluna cilíndrica.



Figura 6 – Protótipo do mecanismo de difusão.

O procedimento experimental utilizado é uma adaptação do método da célula de diafragma (CUSSLER, 1997), uma vez que o método de dispersão de Taylor (CUSSLER, 1997) não é adequado para gases que se decompõem rapidamente.

Para determinar o coeficiente efetivo de difusão foi desenvolvido um modelo, considerando-se os processos de difusão e decomposição do  $O_3$  que ocorrem simultaneamente.

### 3.4.1. Desenvolvimento do modelo de difusão

O coeficiente efetivo de difusão do  $O_3$  foi determinado, considerando-se o regime estacionário no meio poroso. Foi utilizada uma camada delgada de grãos, conforme esquema mostrado na Figura 7.

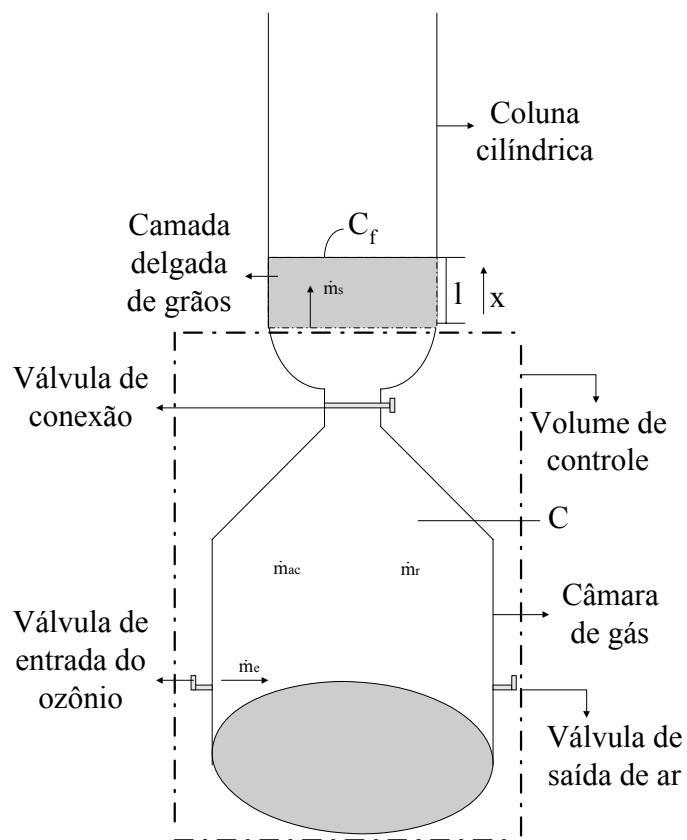


Figura 7 – Esquema do protótipo do sistema de determinação da difusão e definição do volume de controle.

O balanço de massa para o O<sub>3</sub> no volume de controle apresentado na Figura 7 pode ser escrito como:

$$\dot{m}_e - \dot{m}_s + \dot{m}_r = \dot{m}_{ac} \quad (28)$$

em que:

- $\dot{m}_e$  = taxa de massa que entra no volume de controle (kg s<sup>-1</sup>);
- $\dot{m}_s$  = taxa de massa que sai no volume de controle (kg s<sup>-1</sup>);
- $\dot{m}_r$  = taxa de massa que reage no volume de controle (kg s<sup>-1</sup>); e
- $\dot{m}_{ac}$  = taxa de massa acumulada no volume de controle (kg s<sup>-1</sup>).

O experimento de difusão é iniciado depois do fechamento da válvula de entrada de O<sub>3</sub>. Como não há mais entrada de O<sub>3</sub> no volume de controle, a taxa de massa que entra é nula. Portanto, tem-se:

$$- \dot{m}_s + \dot{m}_r = \dot{m}_{ac} \quad (29)$$

De acordo com o esquema apresentado na Figura 7 e o balanço de massa (equação 29), a taxa acumulada de O<sub>3</sub> na câmara de gás é devida a dois mecanismos distintos de transporte. Parte da massa de O<sub>3</sub> é transportada por difusão, através da camada delgada de grãos ( $\dot{m}_s$ ), e outra parte reage no sistema ( $\dot{m}_r$ ).

O transporte difusivo através da camada delgada de grãos é descrito pelas Leis de Fick (CREMASCO, 2002). A primeira Lei de Fick define a taxa de massa em termos do fluxo difusivo:

$$\dot{m}_s = j A = \frac{DA}{l}(C - C_f) \quad (30)$$

em que:

- $\dot{m}_s$  = taxa de massa que sai devido à difusão (kg s<sup>-1</sup>);
- $j$  = fluxo difusivo (kg s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>);
- $A$  = área transversal ao fluxo difusivo (cm<sup>2</sup>);
- $D$  = coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);
- $l$  = espessura da camada delgada de grãos (cm);
- $C$  = concentração de O<sub>3</sub> na câmara de gás (ppm); e
- $C_f$  = concentração de O<sub>3</sub> na coluna cilíndrica (ppm).

Na equação 30, considera-se uma variação linear da concentração de O<sub>3</sub> na camada de grãos, uma vez que se trata de uma camada delgada (pequena espessura). Considerando-se que a quantidade de O<sub>3</sub> difundido é imediatamente liberada à atmosfera, a concentração de O<sub>3</sub> na extremidade da câmara cilíndrica foi imposta como igual a zero.

O consumo de O<sub>3</sub>, devido à reação na camada de grãos, pode ser definido como:

$$\dot{m}_r = \frac{dm_r}{dt} \quad (31)$$

em que:

$\dot{m}_r$  = massa de O<sub>3</sub> que reage no sistema (câmara) (kg s<sup>-1</sup>); e

t = tempo (min).

A massa de O<sub>3</sub> sujeita à reação de decomposição pode ser definida como:

$$\dot{m}_r = C \ V \quad (32)$$

em que:

C = concentração de O<sub>3</sub> na câmara de gás (ppm); e

V = volume constante da câmara de gás (cm<sup>3</sup>).

Substituindo-se a equação 32 na equação 31 e considerando a reação de primeira ordem, tem-se:

$$\dot{m}_r = \frac{d}{dt} (V \ C) = V \ \frac{dC}{dt} = V \ (-k \ C) = -k \ V \ C \quad (33)$$

em que:

k = constante de reação de decomposição de O<sub>3</sub> (min<sup>-1</sup>).

A taxa de massa acumulada na câmara de gás é definida como:

$$\dot{m}_{ac} = \frac{dm_{ac}}{dt} = V \ \frac{dC}{dt} \quad (34)$$

Substituindo as equações 30, 33 e 34 no balanço de massa, obtém-se:

$$-\frac{D A}{l} C - k V C = V \frac{dC}{dt} \quad (35)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{D A}{l} + k V\right) \frac{C}{V} \quad (35a)$$

O modelo que descreve o fenômeno de transferência de massa para o O<sub>3</sub> é definido por meio da equação 35a. O modelo é descrito por meio de uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, em que esta requer uma condição inicial, descrita como:

$$C = C_0, \text{ para } t = 0 \quad (36)$$

Integrando a equação 35a e utilizando a condição inicial (equação 36), obtém-se:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\left(\frac{D A}{l V} + k\right) t\right] \quad (37)$$

O modelo matemático desenvolvido (equação 37) foi empregado para determinar o valor experimental do coeficiente efetivo de difusão do gás ozônio na massa de grãos de milho. É importante destacar que o modelo requer o valor da constante de taxa de decomposição (k) para que o coeficiente efetivo de difusão possa ser determinado, sendo sua determinação experimental descrita nos tópicos subsequentes.

### **3.4.2. Determinação experimental do coeficiente efetivo de difusão**

Na câmara de gás (Figura 7) foi injetado ozônio com concentração constante de 100 ppm até a saturação do meio. Depois da saturação, a válvula de conexão foi, então, aberta, permitindo a difusão do gás na coluna cilíndrica contendo uma camada delgada de grãos de milho.

As amostras foram coletadas na câmara de gás com uma concentração inicial de 100 ppm e depois de a difusão ter sido iniciada, em intervalos regulares de

tempo. A concentração residual de ozônio foi determinada conforme a metodologia descrita no item 3.2. A partir da análise desses dados, foi determinado o coeficiente efetivo de difusão do ozônio, uma vez que sua cinética de decomposição foi previamente determinada.

O coeficiente efetivo de difusão foi obtido a partir das variações de concentração na câmara de gás em função do tempo. Com as medidas experimentais de concentração e tempo, o modelo descrito por meio da equação 37 foi linearizado, e o coeficiente efetivo de difusão pôde ser determinado.

### **3.5. Avaliação qualitativa dos grãos de milho**

Para avaliar o efeito residual do gás ozônio na qualidade do milho depois do tempo de saturação, os grãos foram submetidos aos testes de teor de água, de potencial de germinação e de condutividade elétrica. Dessa forma, comparando os grãos submetidos à exposição ao gás ozônio a 100 ppm com a amostra-testemunha, avaliou-se o efeito da fumigação na qualidade dos grãos de milho.

#### **3.5.1. Determinação do teor de água**

O teor de água dos grãos foi determinado pelo método-padrão da estufa, à temperatura  $103 \pm 1$  °C, durante 72 h, em quatro repetições, conforme as recomendações da ASAE (2000), método S352.2. As pesagens foram realizadas em balança com precisão de 0,01 g.

#### **3.5.2. Teste-padrão de germinação (TPG)**

O potencial de germinação foi determinado pelo teste-padrão de germinação (BRASIL, 1992), com 50 grãos por tratamento, em quatro repetições. O substrato utilizado foi o papel-toalha (papel-germitest), umedecido com água deionizada (volume de água igual a 2,5 vezes a massa do papel). Os grãos de milho foram dispostos sobre duas folhas de papel-toalha e, posteriormente, cobertos por mais uma folha do mesmo papel, sendo, então, embrulhados, formando rolos. Os rolos foram colocados em posição vertical dentro de um germinador e mantidos a uma temperatura de  $25 \pm 1$  °C, por um período de sete dias. A contagem final foi realizada

aos sete dias, considerando-se as plântulas normais. Os dados foram expressos em porcentagem média de germinação.

### **3.5.3. Teste de condutividade elétrica**

Nos testes de condutividade elétrica foi utilizado o sistema de copo ou massa, conforme metodologia recomendada por Krzyzanowski et al. (1991) e Vieira e Carvalho (1994). Uma amostra do produto (50 grãos), depois de ter sua massa determinada (com precisão de 0,01 g), foi colocada em copo de plástico (200 mL), sendo a este adicionados 75 mL de água deionizada. Em seguida, os copos foram colocados em germinador a uma temperatura de 25 °C, durante 24 h. Decorrido esse período, os copos foram retirados do germinador e o conteúdo suavemente agitado, e, imediatamente, procedeu-se às medições. As determinações da condutividade elétrica foram realizadas em quatro repetições, usando-se um condutivímetro.

Em cada teste, a condutividade elétrica da amostra foi obtida, dividindo-se o valor da condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) pela massa (g) dos 50 grãos. O resultado final, expresso em  $\mu\text{S cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ , foi obtido pela média dos valores determinados em cada repetição.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados da cinética de decomposição do gás ozônio no processo de fumigação de grãos de milho, bem como a avaliação qualitativa dos grãos depois do período de saturação do gás ozônio. Em seguida, apresenta-se o modelo desenvolvido para a determinação do coeficiente efetivo de difusão, considerando-se os processos de difusão e decomposição do ozônio.

### **4.1. Tempo de saturação e cinética de decomposição do ozônio**

Na Figura 8 é apresentada a concentração residual de ozônio em função do tempo, durante o processo de saturação da massa de grãos de milho. Observa-se nessa figura, que a concentração residual de ozônio na massa de grãos variou de 4,7 ppm, no tempo inicial, a 104,4 ppm depois de 175 min de aplicação do gás O<sub>3</sub> nos grãos de milho.

Verifica-se ainda, na Figura 8, que a concentração residual de ozônio a partir de 70 min manteve, praticamente, constante. Esse resultado indica que o ponto de saturação é atingido nesse instante de tempo (70 min), ou seja, o tempo necessário para que a concentração de ozônio atinja um valor praticamente constante. Aos dados experimentais de concentração residual de ozônio, em função do tempo na etapa de saturação, foi ajustada uma função do tipo exponencial, apresentando um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de 0,934.



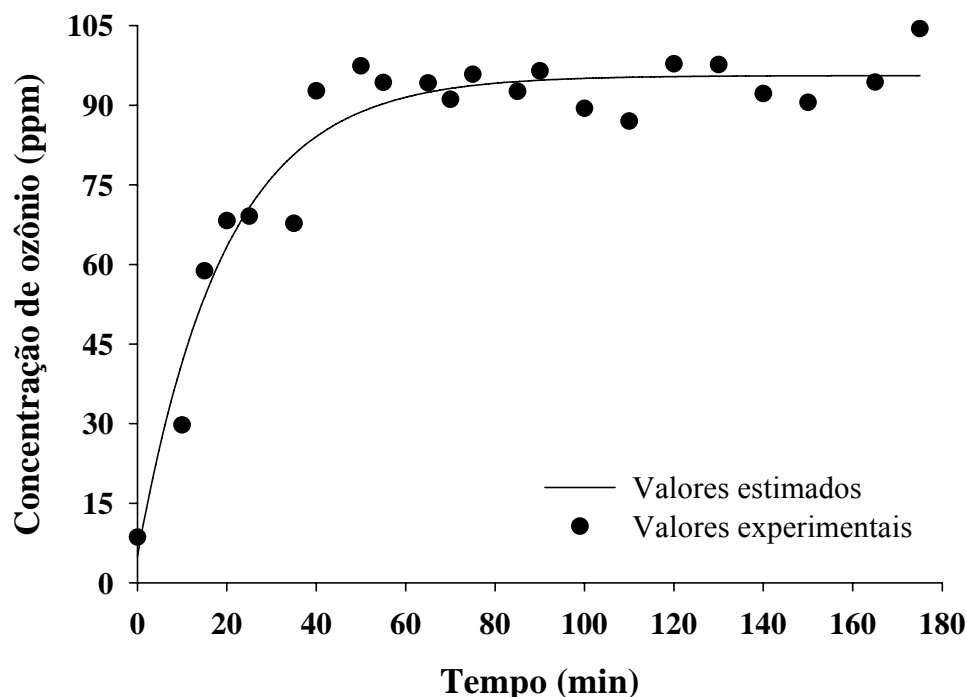


Figura 8 – Concentração residual de ozônio em grãos de milho em função do tempo na etapa de saturação.

A Figura 9 apresenta a concentração residual de  $O_3$  durante sua decomposição em função do tempo no sistema previamente saturado pelo ozônio, ou seja, depois de 70 min iniciais de aplicação do  $O_3$ . A concentração residual de ozônio variou de 97,8 ppm, no tempo zero, a 13,8 ppm depois de 17 min de sua aplicação nos grãos de milho. Essa redução corresponde a 84% em relação à concentração residual inicial de ozônio. Observa-se ainda, nesta figura, que 80% dessa redução ocorreu nos sete primeiros minutos iniciais. A partir desse tempo, a decomposição do gás ozônio apresentou uma menor taxa de variação na sua concentração. É importante destacar que, depois de atingir a saturação do sistema, não há mais injeção de  $O_3$ . Essa segunda parte do experimento consistiu em avaliar como a concentração decresce em função do tempo.

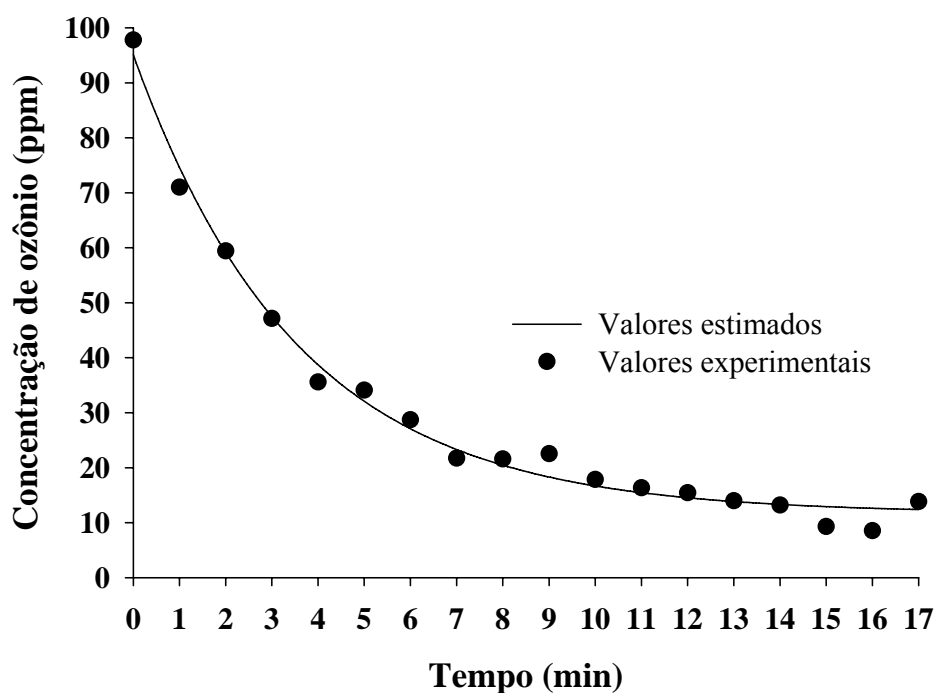


Figura 9 – Concentração residual de ozônio em função do tempo da massa de grãos previamente saturada pelo ozônio na câmara de fumigação.

É importante destacar que a cinética de decomposição do ozônio em contato com uma dada superfície, nesse caso o milho, ocorre em duas fases distintas. Na primeira etapa, acontece uma rápida decomposição do ozônio devido à sua interação com a superfície do produto (Figura 8); depois dessa primeira fase de saturação dos sítios ativos, a decomposição do ozônio ocorre mais lentamente, como apresentada na Figura 9. Comportamento semelhante foi constatado por Strait (1998) e Kells et al. (2001). De acordo com esses autores, a taxa de saturação depende da velocidade ou do fluxo de injeção do ozônio no meio. Segundo Kim (1999), esse movimento inicial do ozônio pela massa de grãos é impedida por um fenômeno descrito como demanda de ozônio do meio poroso, que pode ser explicada pela saturação dos sítios ativos.

O estudo de cinética de decomposição do  $O_3$ , para grãos previamente saturados, foi realizado a partir do gráfico da curva de concentração do ozônio (ppm) em função do tempo (min). Aos dados obtidos foram ajustados os modelos de cinética de decomposição descritos na Tabela 1, do item 3.3. Na Tabela 2 são

apresentados os ajustes dos modelos cinéticos, bem como os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de cada modelo.

Tabela 2 – Modelos cinéticos de decomposição em função do tempo (min)

Ordem	Equação Integrada e Linearizada	Coefficiente de Determinação ( $r^2$ )
0	$C = 63,665 - 3,9082t$	0,746
1	$\ln C = 4,2312 - 0,1243t$	0,922
2	$\frac{1}{C} = 0,0055 + 0,0053t$	0,875
2/3	$C^{1/3} = 65,06 - 3,9082t$	0,746

Observando a Tabela 2 e considerando apenas o coeficiente de determinação como parâmetro de comparação entre os modelos cinéticos avaliados, verifica-se que o modelo cinético de decomposição que apresentou o melhor ajuste foi o de primeira ordem. Portanto, o modelo cinético de primeira ordem é o que melhor representa a difusão do ozônio através da massa de grãos de milho.

A linearização do modelo de primeira ordem é apresentada na Figura 10, por meio do gráfico do logaritmo neperiano ( $\ln$ ) da concentração de ozônio em função do tempo (min). A relação linear inversa, verificada entre a concentração de ozônio e o período de exposição, demonstra que, embora tenha ocorrido o ponto de saturação com o meio, nesse caso os grãos de milho, a concentração do ozônio continua a reduzir com o tempo. Além dessa informação, o sinal negativo observado no modelo de primeira ordem (Tabela 2) da constante de taxa de decomposição ( $k$ ), dado pela inclinação da reta, cujo valor foi de  $0,1243 \text{ min}^{-1}$ , confirma a decomposição do ozônio ao longo do período de exposição.

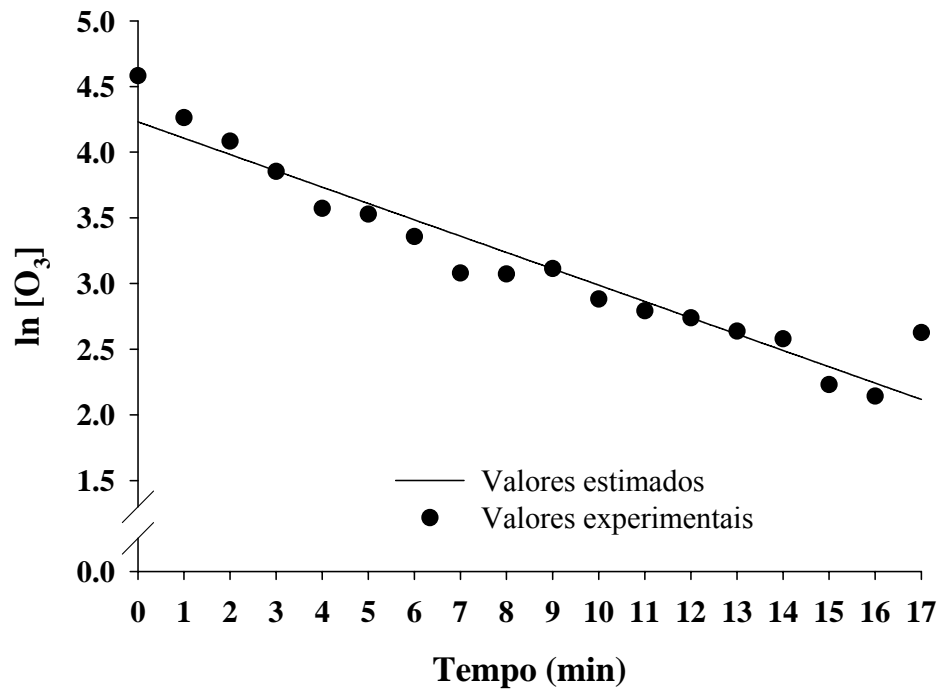


Figura 10 – Estimativa da concentração de ozônio em função do tempo (t).

Conhecendo o valor da constante de taxa de decomposição, foi possível calcular o tempo de meia vida (equação 38) do ozônio, encontrando-se o valor de 5,57 min.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (38)$$

Esse resultado evidencia uma forte interação entre o ozônio e o meio poroso, até mesmo depois da fase de saturação. O tempo de meia vida do ozônio na ausência de grãos e em água destilada foi obtido por Khadre et al. (2001). Esses autores verificaram que o tempo de meia vida na ausência de grãos é de 20 a 50 min e em água destilada a 20 °C, de 20 a 30 min. A importância do conhecimento do tempo de meia vida de qualquer substância é fundamental em uma operação, por exemplo, de fumigação, ou seja, indica a continuidade da injeção do gás ao longo do processo.

## 4.2. Avaliação qualitativa dos grãos de milho

O efeito residual do gás ozônio na qualidade dos grãos de milho, depois do processo de saturação, foi avaliado por meio dos seguintes testes qualitativos: teor de água, potencial de germinação e condutividade elétrica. A Tabela 3 contém os valores médios dos testes antes e depois da saturação do meio poroso com ozônio.

Tabela 3 – Valores médios das características fisiológicas dos grãos de milho antes e depois da saturação com o gás ozônio a 100 ppm

Testes	Antes da Ozonização	Após a Ozonização
Germinação (%)	58,0a	54,5a
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )	21,47a	22,67a
Teor de água (% b.u.)	12,8a	12,5a

Obs.: Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de F.

Os resultados das análises qualitativas dos grãos de milho revelaram que não houve efeito significativo da ozonização sobre as características fisiológicas dos grãos em relação à testemunha (Tabela 3). Esses resultados confirmam os encontrados por Rozado (2005) e Pereira (2006), quando verificaram que o tratamento com o gás ozônio na concentração de 50 ppm, em comparação com o tratamento com ar atmosférico, não afetou as características fisiológicas dos grãos de milho. Resultados semelhantes já haviam sido apresentados por Mendez et al. (2003), quando os autores não observaram qualquer efeito negativo da ozonização sobre a qualidade e características nutricionais dos grãos de trigo, de milho e de arroz submetidos a um tratamento com 50 ppm de ozônio por um período de 30 dias.

## 4.3. Coeficiente efetivo de difusão do ozônio

O conhecimento do coeficiente efetivo de difusão do ozônio é de fundamental importância, pois indica a velocidade com que o gás atravessa o meio poroso.

A Figura 11 apresenta os valores médios experimentais da concentração residual de  $O_3$  linearizados, em função do tempo. Pode-se verificar um comportamento linear entre o logaritmo natural da concentração adimensional ( $C/C_0$ ) em função do tempo. De fato, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o linear com coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de 0,974. O bom ajuste dos dados experimentais é um forte indício de que o modelo proposto (equação 37) é fisicamente coerente, validando sua formulação.

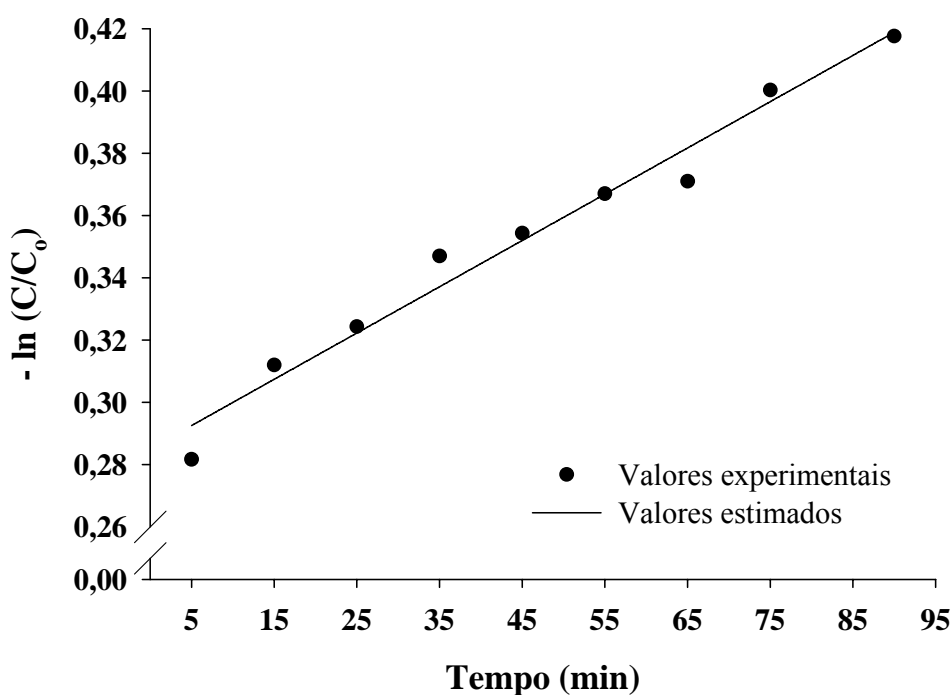


Figura 11 – Valores médios experimentais da concentração residual de ozônio em função do tempo, para determinar o coeficiente efetivo de difusão.

A inclinação da reta (Figura 11) corresponde ao módulo do termo entre parêntese do modelo proposto ( $k + DA/lV$ ), contido na equação 37. Uma vez que a constante de taxa de decomposição ( $k$ ) é conhecida, juntamente com os parâmetros geométricos ( $A$ ,  $l$  e  $V$ ), o coeficiente efetivo de difusão pode ser calculado. O valor experimental do coeficiente efetivo de difusão do ozônio através da massa de grãos de milho, considerando-se um regime estacionário, é igual a  $1,29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Para efeito de validação e comparação do resultado com o obtido experimentalmente, calculou-se o coeficiente efetivo de difusão (equações 11 e 18), utilizando o modelo teórico de Brokaw, para moléculas polares, descrito por Perry (1985). O coeficiente efetivo de difusão calculado é igual a  $1,31 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , considerando-se a porosidade dos grãos de milho, obtida em condições de laboratório, 0,40.

Cabe ressaltar a ausência de trabalhos relacionados ao coeficiente efetivo de difusão do gás ozônio na literatura consultada, tanto nacional quanto internacional. Diante desse contexto, é possível utilizar os coeficientes efetivos de difusão em meios porosos agrícolas de outros gases, para efeito de comparação.

O coeficiente efetivo de difusão do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), em trigo, com teor de água de 13% e porosidade igual a 40%, foi de  $4,11 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , de acordo com Singh et al. (1985). Esses autores utilizaram, para comparação, o método de Henderson e Oxley (1944), que apresentou o valor de  $4,15 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  para esse coeficiente. Para os grãos de colza, de milho e de aveia (SINGH et al., 1984), de trigo (SINGH et al., 1985) e grãos de trigo, de cevada e de canola (SHUNMUGAM et al., 2005), o coeficiente efetivo de difusão, determinado experimentalmente, é da ordem de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Esses resultados corroboram o valor obtido neste estudo ( $1,29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Segundo Shunmugam (2005), o efeito das variáveis temperatura, porosidade, propriedades do gás e concentração inicial do gás pode causar variação no coeficiente efetivo de difusão, uma vez que apresentam forte dependência com a difusão. Troeh et al. (1982), estudando a difusão de gases em meios porosos, indicaram que o coeficiente de difusão varia quase que linearmente com a porosidade, considerando-se a escala de 20 a 60%, como previsto na equação 18.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho foi realizado no Setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG.

Considerando o uso do gás ozônio ( $O_3$ ) como alternativa para a fumigação dos grãos, este trabalho foi desenvolvido com os objetivos de analisar a concentração residual do gás ozônio depois da fumigação de grãos de milho; determinar o tempo necessário para a saturação e modelar a cinética de decomposição do gás ozônio na massa de grãos; avaliar o efeito da saturação nas características fisiológicas dos grãos; e determinar o coeficiente efetivo de difusão, considerando-se os processos de difusão e decomposição do ozônio.

O gás ozônio foi obtido por meio de um gerador desenvolvido pelo Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), de São José dos Campos, SP. O estudo da cinética de decomposição e tempo de saturação do gás ozônio foi realizado utilizando-se um 1 kg de grãos de milho. O produto foi acondicionado em um recipiente de vidro e submetido à atmosfera modificada com concentração inicial de 100 ppm. A cinética de decomposição e o tempo necessário para a saturação foram determinados a partir da coleta de amostras do gás, em intervalos de tempos regulares, determinando-se a concentração residual de ozônio pelo método iodométrico. Para o estudo da cinética de decomposição dos grãos de milho, previamente saturados pelo ozônio, os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordens e de ordem dois terços foram ajustados, por meio de função do tipo exponencial, aos dados da concentração residual de ozônio para a



determinação da constante da taxa de decomposição. O efeito do gás ozônio na qualidade fisiológica dos grãos de milho, depois da saturação da massa de grãos, foi avaliado por meio de testes de teor de água, de condutividade elétrica e de potencial de germinação. O coeficiente efetivo de difusão foi determinado utilizando-se 1 kg de grãos de milho, acondicionado em um protótipo composto por uma câmara de gás e uma coluna cilíndrica. A partir do valor da constante da taxa de decomposição e das concentrações residuais do gás ozônio, determinou-se o coeficiente efetivo de difusão do ozônio na massa de grãos, por meio do modelo matemático, que descreve a difusão em regime estacionário.

A análise dos dados e a interpretação dos resultados permitiram a conclusão de que o ozônio se decompõe em duas fases distintas: uma decomposição inicial e rápida devido à saturação dos sítios ativos, nos primeiros 70 min, seguido por uma decomposição mais lenta; o modelo que melhor se ajustou aos dados de cinética de decomposição foi o de primeira ordem. A constante de taxa de decomposição ( $k$ ), que é dada pela inclinação da reta, foi de  $0,1243 \text{ min}^{-1}$ , e o tempo de meia vida, que evidencia a interação do sistema  $\text{O}_3$ -milho, foi de 5,57 min; os grãos de milho não apresentaram alterações nas características fisiológicas depois da saturação com o gás ozônio; o coeficiente efetivo de difusão do ozônio através da massa de grãos de milho foi de  $1,29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e, para efeito de validação e comparação do resultado obtido, o coeficiente efetivo de difusão do ozônio, em grãos de milho, calculado por meio do modelo teórico de Brokaw, foi de  $1,31 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , para a porosidade dos grãos igual a 0,40.

O coeficiente efetivo de difusão do ozônio não é afetado pela ocorrência da decomposição deste durante o processo de fumigação, apresentando valor experimental na mesma ordem de grandeza do coeficiente efetivo de difusão de outros gases em um meio poroso.

Os resultados deste trabalho evidenciaram que o transporte do Ozônio pela massa de grãos é lento, devido ao baixo valor do coeficiente efetivo de difusão. No entanto, a possibilidade de empregar o gás ozônio como agente controlador em sistemas de armazenamento não deve ser descartada.

Com base neste estudo, sugere-se a realização de futuros trabalhos referentes à difusão e cinética de decomposição do ozônio em diferentes produtos, como trigo, aveia, feijão e amendoim, entre outros. Além disso, é necessário conhecer o mecanismo de decomposição do  $\text{O}_3$  na interação com o grão, identificando-se os subprodutos formados.

## REFERÊNCIAS

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.

ALAGUSUNDARAM, K.; JAYAS, D. S.; MUIR, W. E.; WHITE, N. D. G.; SINHA, R.N. **A finite element model of three-dimensional CO<sub>2</sub> diffusion in grain bins**. St. Joseph Michigan: ASAE, 1991. (Transactions of the ASAE, Paper 91-6558).

ALAGUSUNDARAM, K.; JAYAS, D.S.; MUIR, W.E.; WHITE, N.D.G.; SINHA, R.N. Distribution of introduced carbon dioxide through wheat bulks contained in bolted-metal bins. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, Michigan, v. 38, n. 3, p. 895-901, 1995.

ALAGUSUNDARAM, K.; JAYAS, D. S.; MUIR, W. E.; WHITE, N. D. G.; SINHA, R.N. Finite element model of three-dimensional movement of carbon dioxide in grain bins. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 38, n. 2, p. 75-82, 1996a.

ALAGUSUNDARAM, K.; JAYAS, D. S.; MUIR, W. E.; WHITE, N. D. G.; SINHA, R.N. Distribution of introduced carbon dioxide though stored wheat bulks-a pilot scale study. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 38, n. 2, p. 83-89, 1996b.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and was and wastewater**. 15. ed. Washington: American Public Health Association, 1980.

ASAE. Moisture measurement – Unground grain and seeds. In: **Standards**. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers, 2000. 563 p.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. **Química analítica quantitativa elementar**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1979. cap. 8, p. 196-202.

BENSEN, S. W. **Ozone chemistry and technology**. Washington: American Chemical Society, 1959. v. 21, p. 405.

BRASIL. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, 1992. 365 p.

BROKAW. **Ind. Eng. Chem. Process Des. and Dev.**, v. 8, n. 2, p. 240, 1969.

CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. Handbook of ozone technology and applications. In: RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). **Ann Arbor Science**, Michigan, v. 1, p. 41, 1982.

CAVALCANTE, D.A. **Avaliação do tratamento com água ozonizada para higienização de alface (*Lactuca sativa*)**. Campinas, SP: UNICAMP, 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas.

CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. **The mathematical theory of non-uniform gases**. 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.

CHOY, E.M.; EVANS, D.F.; CUSSLER, E.L. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 7085, 1974.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química – fluxo de fluidos, transferência de calor e transferência de massa**. 4. ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 896 p.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2002. 729 p.

CUSSLER, E. L. **Diffusion – Mass transfer in fluid system**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 1997. 580 p.

DALSASSO, R. L. **Pré-ozonização de águas contendo agrotóxico, seguida de filtração direta**. Florianópolis: UFSC, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DE LA RIVE, A.; MARIGNAC, D. Comptes rendus hebd. **Seances Acad. Sci.**, v. 20, p. 1291, 1845.

EATON et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. [S.l.]: AWWA/APHA/WEF, 2000.

FDA – United States Food and Drug Administration. **GRAS Status of Ozone**. **Federal Register**, v. 47, p. 50209-50210, 1982.

FIELDS, P.G. The control of stored-product insects and mites with extreme temperatures. **J. Stored Prod. Res.**, v. 28, p. 89-118, 1992.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. **J. Appl. Electrochem.**, v. 23, p. 996, 1993.

FULLER, E.N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J.C. **Ind. Eng. Chem.**, v. 58, p. 19, 1966.

GARCIA, C.A.; SILVA, N.R.; SILVA, R.T.; MARTINS, I.P.; LUQUETTI, B.C. Quantificação de ozônio no leite bovino *in natura*. **Revista Higiene Alimentar**, n. 65, ou.1999.

GRAHAM, D.M. Use of ozone for food processing. **Food Technology**, v. 51, p. 72-75, 1997.

GRAVER, J.S. van S. Fumigation on controlled atmosphere as components of integrated commodity management in the tropics. In: CHAMP, B.R.; HIGHLEY, E.; BANKS, H.J. (Eds.). **Fumigation and controlled atmosphere storage of grain**. Singapore: ACIAR, 1990. p. 38-52.

GREENE, A.K.; FEW, B.K.; SERAFINI, J.C.A. Comparison of ozonation and chlorination for the disinfection of stainless steel surfaces. **Journal of Dairy Science**, v. 76, p. 3617-3620, 1993.

GUZEL-SEYDIM, Z.B.; GREENE, A.K.; SEYDIM, A.C. Use of ozone in the food industry. **Lebensm.-Wiss, u.-Technology**, v. 37, p. 453-460, 2004.

GWINNER, J.; HARNISCH, R.; MUCK, O. **Manual of the prevention of post-harvest grain losses**. Eschborn, Germany: GTZ, 1996. 338 p.

HENDERSON, F. Y.; OXLEY, T. A. The properties of grain in bulk. The coefficient of diffusion of carbon dioxide through wheat. **J. Soc. Chem. Ind.**, London, p. 52-53, 1944.

HILL, A. G.; RICE, R. G. Handbook of ozone technology and applications. In: RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). **Ann Arbor Science**, Michigan, v. 1, p. 1, 1982.

HOOFF, F. V. Professional risks associated with ozone. In: MASSCHELEIN, W. J. (Ed.). **Ozonation manual for water and waste water treatment**. New York: Wiley-Interscience, 1982. p. 200-201.

HUNT, T. J. **J. Am. Sci.**, v. 6, p. 171, 1848.

INCROPERA, F.P.; DE WITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 5. ed. [S.l.]: Editora LTC, 2003. 698 p.

JAYAS, D. S.; WHITE, N. D.G.; MUIR, W.E. **Modelling the diffusion of carbon dioxide in stored grain**. St. Joseph Michigan: ASAE, 1988. (Transactions of the ASAE Paper 88-6013).

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**, Oxford, 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. **Ozone as an antimicrobial agent in minimally processed**. Columbus, OH: The Ohio State University, 1998. Ph. D. Thesis.

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.

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**, Des Moines, v. 62, n. 9, p. 1071-1087, 1999b.

KIM, J.G.; YOUSEF, A.E. Inactivation kinetics of foodborne spoilage and pathogenic bacteria by ozone. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 3, p. 521-528, 2000.

KIM, J.G.; YOUSEF, A.E.; KHADRE, MA. 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, 2003. v. 45, p. 167-218.

KRZYZANOWSKI, F.C.; FRANÇA NETO, J.B.; HENNING, A.A. Relatos dos testes de vigor disponíveis para grandes culturas. **Informativo ABRATES**, Brasília, v. 1, n. 2, p. 15-50, 1991.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROEHWEDDER, J. J. R.; DURA, N. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, p. 425-428, mar. 1999.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: application and engineering**. [S.l.]: American Water Works Association Research Foundation, Lewis Publishers, Inc., 1991.

LIEBERGOTT, N.; LIEROP, B. V.; SKOTHOS, A. A. A survey of the of ozone in bleaching pulps, part 1. **Tappi Journal**, v. 75, n. 1, p. 145-152, 1992.

MAIA, E.P.; COLODETTE, J.L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio **Revista Árvore**, Viçosa, v.27, n. 2, mar./abr. 2003.

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.

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.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering**. 3<sup>rd</sup> ed. [S.l.]: Treatment, disposal, reuse, McGraw-Hill International Editions, 1991. 349 p.

MILLS, R.; WOOLF, L.A.; WATTS, R.O. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 14, p. 671, 1968.

MONDARDO, R.I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. Florianópolis, SC: UNISC, 2004. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MORAIS, A.A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ÖZTEKIN, S.; ZORLUGENC, B.; ZORLUGENC, F.K. Effects of ozone treatment on microflora of dried figs. **Journal of Food Engineering**, v. 75 , p. 396-399, 2006.

PEREIRA, A.M.; FARONI, L.R.A.; SOUSA, A.H.; PAES, J.L.; SILVA, M.T.C. Evaluation of oil extracted from corn grains ozonized at different levels of grain mass temperature. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED PRODUCT PROTECTION, 9, 2006, Campinas. **Proceedings...** Campinas, SP, Brasil: Associação Brasileira de Pós-Colheita – ABRAPÓS, 2006. p. 605-611.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.C. **Chemical engineers handbook**. 50. ed. New York: McGraw-Hill, 1985.

PRICE, L.A.; MILLS, K.A. The toxicity of phosphine to the immature stages of resistant and susceptible strains of some common stored product beetles, and implications for their control. **J. Stored Prod. Res.**, v. 1, p. 51-59, 1988.

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. “Recent developments in Food and Agricultural Uses of Ozone”. **Annual Conference** – Ozone applications in a changing regulatory environment – IOA. Raleigh, North Caroline, 2002. p. 1-12.

RIDEAL, E. K. **Ozone**. London: Constable and Co., 1920.

ROZADO, A. F. **Ozônio como fumigante na proteção de milho armazenado**. Viçosa, MG: UFV, 2005. 46 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SCHÖNBEIN, C. F. **Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.**, v. 10, p. 706, 1840.

SHUNMUGAM, G.; JAYAS, D.S.; WHITE, N.D.G.; MUIR, W.E. Diffusion of carbon dioxide through grain bulks. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 131-144, 2005.

SINGH, D.; MUIR, W. E.; SINHA, R. N. Apparent coefficient of diffusion of carbon dioxide through samples of cereals and rapeseed. **Journal of Stored Products Research**, p. 169-175, 1984.

SINGH, D.; MUIR, W. E.; SINHA, R. N. Transient method to determine the diffusion coefficient of gases. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 27, n. 2, p. 69-72, 1985.

SPSS. **Sigma plot user's guide**. Version 7.0 (Revised Edition). Chicago, USA; SPSS Inc., 2001.

STANLEY, J.; JOHNSON, J.D. Handbook of ozone technology and applications. RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). **Ann Arbor Science**. Michigan, 1982. v. 1.

STOKES, R.H. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 763, 2243, 1951; v. 73, p. 3528, 1950.

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

TROEH, F.R.; JABRO, J.D.; KIRKHAM, D. Gaseous diffusion equations for porous materials. **Geoderma**, v. 27, p. 239-253, 1982.

VIEIRA, R.D.; CARVALHO, N.M. **Testes de vigor em sementes**. Jaboticabal, SP: FUNEP/UNESP, 1994. p. 103-132.

VON SIEMENS, W. **Poggendorff's Ann.** [S.l.: s.n.], 1857. p. 102, 120.

WAKAO, N.; SMITH, J. M. Diffusion in catalyst pellets. **Chemical Engineering Science**, v. 17, p. 825-834, 1962.

WANG, R. **Chemical modification of kraft lignin and resulting surface-active properties**. [S.l.: s.n.], 1993. 198 f. (Thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy).

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.

WILKE & LEE. **Ind. Eng. Chem.**, v. 47, p. 1253, 1955.

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

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.

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

ZHANGGUI, Q.; XIA, W.; GANG, D.; XIAOPING, Y.; XUECHAO, H.; DEKE, X.; XINGWEN, L. Investigation of the use of ozone fumigation to control several species of stored grain insects. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 8., 2002, New York. **Proceedings...** New York, 2003. p. 846-851.