

MARCUS VINÍCIUS DE ASSIS SILVA

**OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO DE PIPOCA: CINÉTICA DE REAÇÃO,
CONTROLE DE INSETOS, DESINFECÇÃO FÚNGICA E CARACTERÍSTICAS DE
QUALIDADE**

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*.

Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni

Coorientador: Ernandes Rodrigues de Alencar

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586o
2022
Silva, Marcus Vinicius Assis, 1992-
Ozonização de grãos de milho de pipoca: cinética de reação,
controle de insetos, desinfecção fúngica e características de
qualidade / Marcus Vinicius Assis Silva. – Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (138 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Agrícola, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.475>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Milho pipoca - Armazenamento. 2. *Zea mays everta* .
3. Ozônio. I. Faroni, Lêda Rita D'Antonino, 1953-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.
III. Título.

CDD 22. ed. 635.677

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto Pires CRB-6/2523

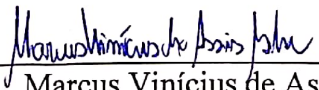
MARCUS VINÍCIUS DE ASSIS SILVA

**OZONIZAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO DE PIPOCA: CINÉTICA DE REAÇÃO,
CONTROLE DE INSETOS, DESINFECÇÃO FÚNGICA E CARACTERÍSTICAS DE
QUALIDADE**


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: 14 de julho de 2022.

Assentimento:



Marcus Vinícius de Assis Silva
Autor



Lêda Rita D'Antonino Faroni
Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força que me dá todos os dias. Agradeço ainda pela constante intercessão de Nossa Senhora Maria Santíssima e de Santa Rita de Cássia.

À minha mãe Maria Eunice e meu pai José Geraldo, pelo amor, apoio, ensinamentos, e exemplo de vida a ser seguido.

À vovó Maria e vovô Vitório pelas orações

Aos meus irmãos, Míriam e Mailson pela torcida e carinho de sempre.

Aos meus tios(as) e primos(as) por estarem sempre dispostos a ajudar.

À Prof^a Lêda Rita D'Antonino Faroni pelas orientações, conselhos, dedicação e empenho na condução da minha formação. Agradeço pela confiança e por sempre apostar na minha capacidade sendo para mim um exemplo de pessoa e de profissional durante toda a minha vida acadêmica (11 anos), desde meu início no laboratório como Bolsista Atividade até a finalização do Doutorado.

Ao meu Coorientador, Prof. Ernandes Rodrigues de Alencar, pela grande dedicação e disposição em ajudar em todos os momentos com as correções, submissão dos manuscritos, sugestões na condução dos experimentos e pelas diversas ajudas e conselhos.

Ao Prof. Paulo Roberto Cecon por sempre estar disposto a me ajudar com a estatística.

Ao Prof. José Marcelo Soriano Viana por disponibilizar o laboratório para a realização das análises de qualidade do milho de pipoca.

Às Professoras Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, Eliana dos Santos Leandro e Cristina Schetino Bastos pela composição da banca e pelas valiosas contribuições.

A todos os professores da área de armazenamento do DEA - UFV em especial ao Prof. Luís Cesar da Silva pelas orientações durante as disciplinas do Estágio em Ensino.

Ao Sr. Vivaldo em nome de toda a equipe na myOZONE pelo apoio técnico na confecção de protótipos, fornecimento de equipamentos e por ser um agente catalizador no trabalho com o gás ozônio em produtos agrícolas.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Pós-colheita, Eugênio Siteo, Davi Salvador, João Vitor, Arthur Abreu, Daniel Ceron, Kesleyane Pereira, Míria Grasielle, Alessandra Zinato, Jackson Araújo, Uzoma, Carollayne, Ejima e Handina pela ajuda nos experimentos, conversas do dia-a-dia e momentos de descontração. Ao Felipe da MEC pela amizade e companheirismo no curso, aos amigos e companheiros da República KGB (Nelson Ônedy, Wanderson e Mateus Otávio) e República BTL.

Aos técnicos administrativos José Geraldo e Edson pelas conversas e ajudas do dia-a-dia.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

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

BIOGRAFIA

MARCUS VINÍCIUS DE ASSIS SILVA, filho de José Geraldo da Silva e Maria Eunice de Assis Silva, nasceu na cidade de Barbacena, Estado de Minas Gerais, em 12 de setembro de 1992.

Realizou o ensino médio no Instituto Federal de Minas Gerais, habilitando-se Técnico em Metalurgia no ano de 2010.

Em 2011 iniciou o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em julho de 2016.

Em agosto de 2016, iniciou o Mestrado em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas sob orientação da Professora Dr^a. Lêda Rita D'Antonino Faroni, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2018.

Em agosto de 2018 ingressou no curso de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, concentrando seus estudos na área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), sob orientação da Professora Dr^a. Lêda Rita D'Antonino Faroni, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2022.

RESUMO

SILVA, Marcus Vinicius Assis, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2022. **Ozonização de grãos de milho de pipoca: Cinética de reação, controle de insetos, desinfecção fúngica e características de qualidade.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientador: Ernandes Rodrigues de Alencar.

Os objetivos deste estudo foram: (i) Caracterizar a cinética de reação do gás ozônio aplicado em fluxo e a baixa pressão para controle de *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) e inativação de *Aspergillus flavus* em milho de pipoca; e (ii) avaliar a qualidade dos grãos de milho de pipoca após exposição ao gás ozônio. O estudo foi realizado em três etapas. Na primeira etapa, foi caracterizada a cinética de reação do gás ozônio aplicado em fluxo para controle de *S. zeamais*. Para isso, amostras de 1,5 kg de grãos milho de pipoca foram expostas ao gás O₃ e ao oxigênio (controle) em uma vazão específica de 0,33 m³ min⁻¹ t⁻¹ nas concentrações de 0,5; 2,2 e 4,5 mg L⁻¹. Na segunda etapa, determinou-se a eficácia do ozônio na inativação de *A. flavus*. Adotou-se a concentração de entrada de 16,0 mg L⁻¹, nas vazões específicas de 0,15 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ em 3 kg de grãos, nos períodos de exposição de 0; 6; 12; 24; 36 e 48 h, respectivamente. Na terceira etapa, determinou-se a cinética e decomposição do ozônio e eficácia do ozônio no controle de *S. zeamais* em sistema de injeção a baixa pressão. Para caracterizar a cinética de decomposição do gás ozônio a baixas pressões foi utilizada uma câmara hipobárica de volume igual a 70 L. Foram utilizadas amostras de 5,0 kg de grãos embalados em sacos de polipropileno trançado. A pressão interna da câmara foi reduzida para 250 hPa e o O₃ foi injetado nas concentrações de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹ até a pressão interna da câmara atingir 940 hPa. O decaimento da concentração de ozônio dentro da câmara e da embalagem foi monitorado. A qualidade do milho de pipoca foi avaliada, considerando-se o volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor dos grãos. O tempo de saturação para a massa de grãos de milho de pipoca com o gás ozônio para as concentrações de 0,5; 2,2 e 4,5 mg L⁻¹ foi de 10; 3,1 e 2,1 h, respectivamente. Na segunda etapa, obteve-se os tempos de saturação para as vazões específicas de 0,15 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ de 3,59 e 0,88 h, respectivamente. A concentração de saturação, para a vazão específica de 0,15 m³ min⁻¹ t⁻¹, foi de 8,59 mg L⁻¹, enquanto que para a vazão específica de 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ a concentração de saturação foi de 15,44 mg L⁻¹. A cinética de decomposição do gás ozônio quando aplicado em fluxo ou em sistema de injeção a baixa pressão obedeceu ao modelo de primeira ordem para todas as

concentrações estudadas. O tempo de meia-vida do gás O₃ na massa de grãos de milho de pipoca quando aplicado em fluxo para as concentrações de 0,5; 2,2 e 4,5 mg L⁻¹ foi de 5,20; 6,22 e 5,56 min, respectivamente. Os tempos de meia vida do ozônio no sistema de injeção a baixa pressão variaram de 22,7 a 49,86 min dentro da embalagem e de 20,6 a 46,5 min no interior da câmara. As concentrações de 0,5; 2,2 e 4,5 mg L⁻¹ foram letais aos insetos (*S. zeamais*) nos períodos de exposição correspondente a saturação, para cada concentração. A redução do percentual de infecção por *A. flavus* foi de 80%, decorridas 6 h de exposição ao gás ozônio para ambas as vazões específicas utilizadas. O gás ozônio aplicado em sistemas a baixa pressão, na concentração de 13,0 mg L⁻¹, controlou 94,45% dos insetos na massa de grãos. Pode-se concluir que o tratamento com gás ozônio foi eficiente no controle de insetos adultos de *S. zeamais* e na inativação de *A. flavus* em milho de pipoca. Foi possível concluir ainda com este estudo que a exposição dos grãos ao gás ozônio não alterou o volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor de forma que pudesse comprometer comercialmente a qualidade da pipoca.

Palavras-chave: Armazenamento. *Zea mays everta*. Ozônio.

ABSTRACT

SILVA, Marcus Vinicius Assis, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2022. **Ozonation of popcorn kernels: Reaction kinetics, insect control, fungal disinfection and quality characteristics.** Advisor: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-advisor: Ernandes Rodrigues de Alencar.

The objectives of this study were: (i) to characterize the reaction kinetics of ozone gas applied in flow and at low pressure in controlling *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and inactivation of *Aspergillus flavus* in popcorn kernels and (ii) to evaluate the quality of popcorn kernels after exposure to ozone gas. The study was carried out in three steps. In the first step, the reaction kinetics of ozone gas applied in flow in controlling *S. zeamais* was characterized. For this, samples of 1.5 kg of popcorn kernels were exposed to O₃ gas and oxygen (control) at a specific flow rate of 0.33 m³ min⁻¹ t⁻¹ at concentrations of 0.5; 2.2 and 4.5 mg L⁻¹. In the second step, the efficiency of ozone in the inactivation of *A. flavus* was determined. The inlet concentration of 16.0 mg L⁻¹ was adopted, at the specific flow rates of 0.15 and 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹ in 3 kg of kernels, in the exposure periods of 0; 6; 12; 24; 36 and 48 h, respectively. In the third step, the kinetics and decomposition of ozone were determined as well as ozone efficiency in the control of *S. zeamais* in a low pressure injection system. To characterize the decomposition kinetics of ozone gas at low pressures, a hypobaric chamber with a volume equal to 70 L was used. Samples of 5.0 kg of kernels packed in braided polypropylene bags were used. The chamber's internal pressure was reduced to 250 hPa and O₃ was injected at concentrations of 5.0; 6.7; 8.5 and 13.0 mg L⁻¹ until the internal pressure of the chamber reached 940 hPa. The decay of the ozone concentration inside the chamber and the package was monitored. The quality of popcorn kernels was evaluated, considering the expansion volume, water content, electrical conductivity and kernel color. The saturation time for the popcorn kernel mass with ozone gas for concentrations of 0.5; 2.2 and 4.5 mg L⁻¹ was 10; 3.1 and 2.1 h, respectively. In the second step, the saturation times that were obtained for the specific flow rates of 0.15 and 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹ were 3.59 and 0.88 h respectively. The saturation concentration, for the specific flow rate of 0.15 m³ min⁻¹ t⁻¹, was 8.59 mg L⁻¹, while for the specific flow rate of 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹, the concentration saturation was 15.44 mg L⁻¹. The decomposition kinetics of ozone gas when applied in flow or in a low pressure injection system followed the first order model for all concentrations studied. The half-life of O₃ gas in the mass of popcorn kernels when applied in

flow at concentrations of 0.5; 2.2 and 4.5 mg L⁻¹ was 5.20; 6.22 and 5.56 min, respectively. The half-life of ozone in the low pressure injection system ranged from 22.7 to 49.86 min inside the package and from 20.6 to 46.5 min inside the chamber. Concentrations of 0.5; 2.2 and 4.5 mg L⁻¹ were lethal to insects (*S. zeamais*) in the exposure periods corresponding to saturation, for each concentration. The reduction in the percentage of infection by *A. flavus* was 80%, after 6 h of exposure to ozone gas for both specific flow rates used. The ozone gas applied in low pressure systems, at a concentration of 13.0 mg L⁻¹, controlled 94.45% of the insects in the kernel mass. It can be concluded that the treatment with ozone gas was efficient in controlling adult insects of *S. zeamais* and in the inactivation of *A. flavus* in popcorn kernel. It was also possible to conclude with this study that the exposure of kernels to ozone gas did not change the expansion volume, water content, electrical conductivity and kernel color in a way that could commercially compromise the quality of the popcorn.

Keywords: Storage. *Zea mays everta*. Ozone.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS	17
CAPITULO 1	25
Cinética de reação do gás ozônio em milho de pipoca e análise de qualidade dos grãos.....	25
1. Introdução	26
2. Material e métodos	28
2.1. Obtenção do ozônio	28
2.2. Caracterização do milho de pipoca	28
2.3. Insetos	29
2.4. Ozonização dos grãos	29
2.4.1. Tempo de saturação	30
2.4.2. Cinética de decomposição	31
2.5. Análises de qualidade dos grãos	32
3. Resultados	34
3.1. Tempo de Saturação	34
3.2. Cinética de decomposição	36
3.3. Análises de qualidade	39
4. Discussão	40
4.1. Tempo de saturação	40
4.2. Cinética de decomposição	41
4.3. Análises de qualidade	41
5. Conclusão.....	44
Referências.....	45
CAPITULO 2	53
Ozonização de milho de pipoca: cinética de saturação em diferentes vazões específicas, controle de <i>Aspergillus flavus</i> e qualidade.....	53
1. Introdução	55
2. Material e Métodos.....	57
2.1. Amostras de milho de pipoca	57
2.2. Procedimento experimental	57
2.2.1. Protótipo para realização do experimento	57
2.2.2. Tratamento dos grãos com gás ozônio	60
2.2.3. Saturação dos grãos com gás ozônio.....	61
2.3. Controle de <i>A. flavus</i> em grãos de milho de pipoca tratados com ozônio	62

2.3.1. Inoculação de <i>A. flavus</i> em milho de pipoca	62
2.3.2. Quantificação de <i>A. flavus</i>	62
2.4. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	63
2.4.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca	63
2.4.2. Teor de água	64
2.4.3. Condutividade elétrica	64
2.4.4. Cor.....	64
2.5. Análise estatística	65
3. Resultados	65
3.1. Saturação dos grãos com gás ozônio	65
3.2. Controle de <i>A. flavus</i> em grãos de milho de pipoca com ozônio.....	68
3.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	71
3.3.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca	71
3.3.2. Teor de água	76
3.3.3. Condutividade elétrica	76
3.3.4. Cor.....	77
4. Discussão	79
4.2. Controle de <i>A. flavus</i> em grãos de milho de pipoca com ozônio.....	80
4.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	81
4.3.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca	81
4.3.2. Teor de água	82
4.3.3. Condutividade elétrica	82
4.3.4. Cor.....	84
5. Conclusão.....	85
Referências.....	86
CAPITULO 3	98
Injeção de ozônio a baixas pressões: cinética de decomposição, controle de <i>Sitophilus zeamais</i> e qualidade de milho de pipoca.....	98
1. Introdução	99
2. Metodologia	101
2.1. Caracterização dos grãos de milho de pipoca	101
2.2. Procedimento experimental	102
2.2.1. Cinética de decomposição do gás ozônio.....	104
2.3. Controle de <i>Sitophilus zeamais</i>	105
2.4. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	106
2.4.1. Volume de expansão.....	106
2.4.2. Teor de água	106

2.4.3. Condutividade elétrica	107
2.4.4. Cor.....	107
2.5 Análise estatística	107
3. Resultados	108
3.1. Cinética de decomposição do gás ozônio	108
3.2. Controle de <i>Sitophilus zeamais</i>	115
3.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	117
4. Discussão	122
4.1. Cinética de decomposição do gás ozônio	122
4.2. Controle de <i>Sitophilus zeamais</i>	124
4.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca	125
5. Conclusões	127
Referências.....	128
CONCLUSÃO GERAL	138

INTRODUÇÃO GERAL

A pipoca pode ser produzida através do processo de estouro de grãos de cereais (Mishra et al., 2014) como sorgo (Cabrera-Ramírez et al., 2020; Castro-Campos et al., 2021), milheto (Huang et al., 2018), arroz (Mir et al., 2016) e milho (Paraginski et al., 2016; Junior et al., 2022). O milho de pipoca (*Zea mays* var. *evarta* (Sturtev) L. H. Bailey) é um tipo especial de milho destinado primariamente ao consumo humano. A principal característica que diferencia os grãos de milho de pipoca dos demais é o pericarpo que apresenta uma espessura e resistência mecânica 1,4 vezes maior que a do milho comum (Hoseney et al., 1983).

O milho de pipoca após a expansão apresenta excelentes propriedades nutricionais com teor médio de fibra alimentar de 17,79% e baixo teor calórico. Quando preparada sem óleo tem de 25 a 55 kcal em um volume de 250 mL (Park et al., 2000). Além disso apresenta sensação de saciedade, com baixo teor de gorduras, carboidratos de digestão lenta, boa biodisponibilidade de proteínas, grande quantidade de vitaminas e minerais (Paraginski et al., 2016).

O grão de milho de pipoca consiste de um endosperma formado por um núcleo de amido envolvido pelo pericarpo (Junior et al., 2022). À medida que o grão vai sendo aquecido, a umidade presente no núcleo de amido adquire uma consistência gelatinosa (Quinn et al., 2005). O coeficiente de transferência de calor no grão de milho de pipoca é aproximadamente 1,9 vezes maior do que no grão de milho, o que proporciona uma transferência de calor mais eficiente e explica o rápido aumento na temperatura interna do grão (Silva et al., 1993).

No instante em que a temperatura interna do grão atinge a temperatura do ponto de ebulição da água, todo o conteúdo de água se transforma em gás causando aumento na pressão interna dos grãos. O pericarpo que reveste o núcleo de amido mantém o gás contido e a pressão

interna do grão tende a aumentar à medida que são aquecidos. Quando a pressão interna atinge o ponto de ruptura, o pericarpo se divide e o vapor de água contido no interior se expande rapidamente levando consigo o amido gelatinoso. A temperatura e pressão interna no momento da expansão podem chegar a atingir 180 °C e 10 atm, respectivamente (Hoseney et al., 1983; Silva et al., 1993; Soyulu & Tekkanat, 2007).

A aceitação da pipoca pelo mercado consumidor está diretamente relacionada às características desenvolvidas durante a expansão (Ceylan & Karababa 2002). No entanto, o desempenho durante o processo de expansão dos grãos de milho de pipoca é altamente afetado pela integridade física do pericarpo dos grãos (Hoseney et al., 1983; Goneli et al., 2007). Nos grãos que sofreram danos mecânicos ou ainda lesões causadas pela ação de insetos-praga, o processo de expansão fica comprometido (Goneli et al., 2007). Grãos de milho de pipoca assim como os demais grãos de cereais são suscetíveis à ação de insetos-praga, principalmente do gênero *Sitophilus* (Coleoptera: Curculionidae) (Suleiman et al., 2005; Zunjare et al., 2015).

Além da ocorrência de insetos-pragas, grãos de milho de pipoca assim como os grãos de milho e demais cereais são suscetíveis à infecção por fungos e contaminação por micotoxinas (Katta et al., 1995; Dowd & Johnson, 2010; Alborch et al., 2012; Martins et al., 2012; Bordin et al., 2014; Oliveira et al., 2017; Andrade et al., 2018; Wit et al., 2018). No estudo realizado por Alborch et al. (2012), foi observado a presença de micotoxinas em farinha de milho e em grãos de milho de pipoca em supermercados da Espanha. Neste estudo foram analisadas 30 amostras de grãos de milho de pipoca. Em duas destas amostras, foi detectado aflatoxinas B1 na concentração de 3,72 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e, em 10 amostras, também foi detectado a presença de ocratoxina, em concentrações que variaram de 0,79 a 1,71 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

É de fundamental importância a investigação e desenvolvimento de pesquisas por métodos e técnicas para controle de insetos-praga, inativação fúngica e degradação de micotoxinas em alimentos, em especial em grãos de milho de pipoca, tendo em vista os riscos

oferecidos à saúde dos consumidores e os danos causados aos grãos (Mir et al., 2021; Silva et al., 2021). O uso do gás ozônio tem se destacado como uma das tecnologias alternativas para a proteção e descontaminação de vegetais, frutas e alimentos secos, tais como grãos (Mostafidi et al., 2020; Piechowiak et al., 2020; Watson et al., 2020; Ribeiro et al., 2022).

O ozônio é um gás resultante do rearranjo de átomos de oxigênio, podendo ser gerado artificialmente por descargas elétricas ou pela incidência de radiação eletromagnética de alta energia (luz ultravioleta) no ar (Khadre et al., 2001; Hafeez et al., 2021). É um agente oxidante altamente reativo com grande capacidade de desinfecção e esterilização (Choi et al., 2002; Pandiselvam et al., 2019). Em virtude dessa característica, a aplicação ozônio tem sido eficiente no controle de insetos-praga (Mendez et al., 2003; Hardin et al., 2010; Silva et al., 2019a; Abreu et al., 2022) e na inativação fúngica em grãos de milho (Ribeiro et al., 2021), amendoim (Alencar et al., 2012), arroz (Savi et al., 2020) e castanhas (Oliveira et al., 2020).

Apesar do ozônio apresentar um comportamento difusivo em meios porosos constituídos por grãos (Silva et al., 2019b), investigações científicas demonstram que sua aplicação em grãos armazenados para o controle de pragas atinge resultados satisfatórios quando seu transporte na massa de grãos ocorre por convecção forçada (Mendez et al., 2003; Tiwari et al., 2010; Hardin et al., 2010; McDonough et al., 2011; Granella et al., 2018). Entretanto a literatura ainda é limitada no que se refere a estudos que tentam compreender qual é o efeito da concentração e da vazão de ar utilizada no transporte e na reação do gás ozônio em meios porosos constituídos por grãos.

Em produtos embalados, a aplicação de ozônio associada a injeção a baixas pressões pode ser uma estratégia de aplicação promissora (Silva et al., 2021). Alguns estudos já demonstraram os benefícios da redução da pressão atmosférica em ambientes de armazenamento para o controle de insetos-praga (Navarro et al., 2007; Jahromi et al., 2012; Rivera et al., 2014; Kumar et al., 2017). A redução da pressão atmosférica na faixa de 66,66 a 133,32 hPa em ambientes

de armazenamento, diminui a concentração de oxigênio. Menor concentração de oxigênio no espaço intergranular, reduz a taxa metabólica dos insetos ocasionando a morte (Adler, 2000; Finkelman et al., 2003; Mbata et al., 2004; Finkelman et al., 2006; Navarro et al., 2007; Johnson, 2010; Murdock et al., 2012; Kučerová et al., 2013; Rivera et al., 2014). Espera-se que, ao associar a aplicação do ozônio a baixas pressões, a distribuição do gás no interior das embalagens seja facilitada.

Para utilizar o ozônio em fluxo ou em sistemas de injeção a baixa pressão em grãos, é fundamental que a cinética de reação do gás seja caracterizada, além das possíveis alterações na qualidade do produto ozonizado. A partir desse conhecimento, é possível realizar o dimensionamento de sistemas de aplicação e estabelecer doses adequadas em operações que envolvem grandes volumes. Dessa forma, os objetivos desse trabalho foram: (i) Caracterizar a cinética de reação do gás ozônio aplicado em fluxo e a baixa pressão para controle de *Sitophilus zeamais* e inativação de *Aspergillus flavus* em milho de pipoca; (ii) Avaliar a qualidade dos grãos de milho de pipoca após exposição ao gás ozônio.

REFERÊNCIAS

- Abreu, A. O., Faroni, L. R. D. A., de Assis Silva, M. V., de Sousa, A. H., de Alencar, E. R., & Silva, G. N. (2022). Ozone as an alternative fumigant for controlling *Callosobruchus maculatus* (F.) (Coleoptera: Chrysomelidae) in cowpea beans. *Journal of Stored Products Research*, 97, 101969.
- Adler, C., Corinth, H. G., & Reichmuth, C. (2000). Modified atmospheres. In *Alternatives to Pesticides in Stored-product IPM* (105-146). Springer, Boston, MA.
- Alborch, L., Bragulat, M. R., Castellá, G., Abarca, M. L., & Cabañes, F. J. (2012). Mycobiota and mycotoxin contamination of maize flours and popcorn kernels for human consumption commercialized in Spain. *Food Microbiology*, 32, 97-103.
- Andrade, G. C. R. M., Pimpinato, R. F., Francisco, J. G., Monteiro, S. H., Calori-Domingues, M. A., & Tornisielo, V. L. (2018). Evaluation of mycotoxins and their estimated daily intake in popcorn and cornflakes using LC-MS techniques. *LWT-Food Science and Technology*, 95, 240-246.
- Bordin, K., Rosim, R. E., Neeff, D. V., Rottinghaus, G. E., & Oliveira, C. A. F. (2014). Assessment of dietary intake of fumonisin B1 in São Paulo, Brazil. *Food Chemistry*, 155, 174-178.
- Cabrera-Ramírez, A. H., Castro-Campos, F. G., Gaytán-Martínez, M., & Morales-Sánchez, E. (2020). Relationship between the corneous and floury endosperm content and the popped sorghum quality. *Journal of Cereal Science*, 95, 102999.
- Castro-Campos, F. G., Cabrera-Ramírez, A. H., Morales-Sánchez, E., Rodríguez-García, M. E., Villamiel, M., Ramos-López, M., & Gaytán-Martínez, M. (2021). Impact of the

popping process on the structural and thermal properties of sorghum grains (*Sorghum bicolor* L. Moench). *Food Chemistry*, 348, 129092.

Ceylan, M., & Karababa, E. (2002). Comparison of sensory properties of popcorn from various types and sizes of kernel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 127-133.

Choi, H., Lim, H. N., Kim, J., Hwang, T. M., & Kang, J. W. (2002). Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57(1-2), 81-98.

Da Silva, W. J., Vidal, B. C., Martins, M. E. Q., Vargas, H., Pereira, C., Zerbetto, M., & Miranda, L. (1993). What makes popcorn pop. *Nature*, 362, 417-417.

de Alencar, E. R., Faroni, L. R. D. A., Soares, N. D. F. F., da Silva, W. A., & da Silva Carvalho, M. C. (2012). Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 899-905.

de Oliveira, J. M., de Alencar, E. R., Blum, L. E. B., de Souza Ferreira, W. F., Botelho, S. D. C. C., Racanicci, A. M. C., ... & da Silva, C. R. (2020). Ozonation of Brazil nuts: Decomposition kinetics, control of *Aspergillus flavus* and the effect on color and on raw oil quality. *LWT*, 123, 109106.

Dowd, P. F., & Johnson, E. T. (2010). Field incidence of mycotoxins in commercial popcorn and potential environmental influences. *Mycotoxin Research*, 26, 15-22.

Finkelman, S., Navarro, S., Rindner, M., & Dias, R. (2006). Effect of low pressure on the survival of *Trogoderma granarium* Everts, *Lasioderma serricorne* (F.) and *Oryzaephilus surinamensis* (L.) at 30° C. *Journal of Stored Products Research*, 42, 23-30.

- Finkelman, S., Navarro, S., Rindner, M., Dias, R., & Azrieli, A. (2003). Effect of low pressures on the survival of cocoa pests at 18 C. *Journal of Stored Products Research*, 39, 423-431.
- Goneli, A. L. D., Correa, P. C., Resende, O., & Neto, S. R. (2007). Electrical conductivity for quality evaluation of popcorn kernels subjected to mechanical damage. *Biosystems Engineering*, 96, 361-367.
- Granello, S. J., Christ, D., Werncke, I., Bechlin, T. R., & Coelho, S. R. M. (2018). Effect of drying and ozonation process on naturally contaminated wheat seeds. *Journal of Cereal Science*, 80, 205-211.
- Hafeez, A., Javed, F., Fazal, T., Shezad, N., ur Rehman, M. S., & Rehman, F. (2021). Intensification of ozone generation and degradation of azo dye in non-thermal hybrid corona-DBD plasma micro-reactor. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 159, 108205.
- Hardin, J.A., Jones, C.L., Bonjour, E.L., Noyes, R.T., Beeby, R.L., Eltiste, D.A., Decker, S., 2010. Ozone fumigation of stored grain; closed-loop recirculation and rate of ozone consumption. *Journal of Stored Products Research*, 46, 149-154.
- Hoseney, R. C., Zeleznak, K., & Abdelrahman, A. (1983). Mechanism of popcorn popping. *Journal of Cereal Science*, 1, 43-52.
- Hoseney, R. C., Zeleznak, K., & Abdelrahman, A. (1983). Mechanism of popcorn popping. *Journal of Cereal Science*, 1, 43-52.
- Huang, R., Pan, X., Lv, J., Zhong, W., Yan, F., Duan, F., & Jia, L. (2018). Effects of explosion puffing on the nutritional composition and digestibility of grains. *International Journal of Food Properties*, 21, 2193-2204.

- Jahromi, M. G., Pourmirza, A. A., Sadeghi, G. R., & Hoseini, S. A. (2012). Using different amounts of vacuum and acrolein in various exposure periods to control two stored products insects. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, *45*, 526-533.
- Johnson, J. A. (2010). Effect of relative humidity and product moisture on response of diapausing and nondiapausing Indianmeal moth (Lepidoptera: Pyralidae) larvae to low pressure treatments. *Journal of Economic Entomology*, *103*, 612-618.
- Junior, C. V. D., Godoy, S., Gonela, A., Scapim, C. A., Grandis, A., Dos Santos, W. D., ... & Maria de Fátima, P. S. (2022). Biochemical composition of the pericarp cell wall of popcorn inbred lines with different popping expansion. *Current Research in Food Science*, *5*, 102-106.
- Katta, S. K., Eskridge, K. M., & Bullerman, L. B. (1995). Mold content of commercial popcorn. *Journal of Food Protection*, *58*, 1014-1017.
- Khadre, M. A., Yousef, A. E., & Kim, J. G. (2001). Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, *66*, 1242-1252.
- Kučerová, Z., Kýchos, K., Aulický, R., & Stejskal, V. (2013). Low-pressure treatment to control food-infesting pests (*Tribolium castaneum*, *Sitophilus granarius*) using a vacuum packing machine. *Czech Journal of Food Sciences*, *31*, 94-98.
- Kumar, S., Mohapatra, D., Kotwaliwale, N., & Singh, K. K. (2017). Vacuum hermetic fumigation: A review. *Journal of Stored Products Research*, *71*, 47-56.
- Martins, F. A., Ferreira, F. M. D., Ferreira, F. D., Bando, É., Nerilo, S. B., Hirooka, E. Y., & Machinski Jr, M. (2012). Daily intake estimates of fumonisins in corn-based food products in the population of Parana, Brazil. *Food Control*, *26*, 614-618.

- Mbata, G. N., Phillips, T. W., & Payton, M. (2004). Mortality of eggs of stored-product insects held under vacuum: effects of pressure, temperature, and exposure time. *Journal of Economic Entomology*, *97*, 695-702.
- McDonough, M. X., Campabadal, C. A., Mason, L. J., Maier, D. E., Denvir, A., & Woloshuk, C. (2011). Ozone application in a modified screw conveyor to treat grain for insect pests, fungal contaminants, and mycotoxins. *Journal of Stored Products Research*, *47*, 249-254.
- Mendez, F., Maier, D. E., Mason, L. J., & Woloshuk, C. P. (2003). Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. *Journal of Stored Products Research*, *39*, 33-44.
- Mir, S. A., Bosco, S. J. D., Shah, M. A., Mir, M. M., & Sunooj, K. V. (2016). Process optimization and characterization of popped brown rice. *International Journal of Food Properties*, *19*, 2102-2112.
- Mishra, G., Joshi, D. C., & Panda, B. K. (2014). Popping and puffing of cereal grains: a review. *Journal of Grain Processing and Storage*, *1*, 34-46.
- Murdock, L. L., Margam, V., Baoua, I., Balfe, S., & Shade, R. E. (2012). Death by desiccation: effects of hermetic storage on cowpea bruchids. *Journal of Stored Products Research*, *49*, 166-170.
- Navarro, S., S. Finkelman, J. E. Donahaye, A. Isikber, M. Rindner, and R. Dias. (2007). "Development of a Methyl Bromide Alternative for the Control of Stored Product Insects Using a Vacuum Technology." Paper presented at the International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, Gold-Coast Australia, August 227- 234.

- Oliveira, G. B., Vieira, C. M. D. C. G., Orlando, R. M., & Faria, A. F. (2017). Simultaneous determination of fumonisins B1 and B2 in different types of maize by matrix solid phase dispersion and HPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, *233*, 11-19.
- Pandiselvam, R., Subhashini, S., Banuu Priya, E. P., Kothakota, A., Ramesh, S. V., & Shahir, S. (2019). Ozone based food preservation: A promising green technology for enhanced food safety. *Ozone: Science & Engineering*, *41*, 17-34.
- Paraginski, R. T., de Souza, N. L., Alves, G. H., Ziegler, V., de Oliveira, M., & Elias, M. C. (2016). Sensory and nutritional evaluation of popcorn kernels with yellow, white and red pericarps expanded in different ways. *Journal of Cereal Science*, *69*, 383-391.
- Park, D., Allen, K. G., Stermitz, F. R., & Maga, J. A. (2000). Chemical composition and physical characteristics of unpopped popcorn hybrids. *Journal of Food Composition and Analysis*, *13*, 921-934.
- Quinn Sr, P. V., Hong, D. C., & Both, J. A. (2005). Increasing the size of a piece of popcorn. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, *353*, 637-648.
- Ribeiro, D. F., Faroni, L. R. D. A., Pimentel, M. A. G., Prates, L. H. F., Heleno, F. F., & De Alencar, E. R. (2022). Ozone as a fungicidal and detoxifying agent to maize contaminated with fumonisins. *Ozone: Science & Engineering*, *44*, 38-49.
- Rivera, P., Silva, G., Figueroa, I., Tapia, M., & Rodríguez, J. C. (2014). Effect of vacuum storage on shelf life of a grain protector based on *Peumus boldus* Molina foliage powder and lime against *Sitophilus zeamais* Motschulsk. *Chilean Journal of Agricultural Research*, *74*, 49-54.
- Savi, G. D., Gomes, T., Canever, S. B., Feltrin, A. C., Piacentini, K. C., Scussel, R., ... & Angioletto, E. (2020). Application of ozone on rice storage: A mathematical modeling

of the ozone spread, effects in the decontamination of filamentous fungi and quality attributes. *Journal of Stored Products Research*, 87, 101605.

Silva, M. V. A., Faroni, L. R. A., Sousa, A. H., Prates, L. H. F., & Abreu, A. O. (2019a). Kinetics of the ozone gas reaction in popcorn kernels. *Journal of Stored Products Research*, 83, 168-175.

Silva, M. V. A., Martins, M. A., Faroni, L. R. D. A., Vanegas, J. D. B., & de Sousa, A. H. (2019b). CFD modelling of diffusive-reactive transport of ozone gas in rice grains. *Biosystems Engineering*, 179, 49-58.

Silva, M. V. D. A., Faroni, L. R. D. A., de Alencar, E. R., de Sousa, A. H., Cecon, P. R., Nogueira, J. V. F., & Mason Filho, V. (2021). Ozone injection at low pressure: decomposition kinetics, control of *Sitophilus zeamais*, and popcorn kernel quality. *Ozone: Science & Engineering*, 44, 66-78.

Soylu, S., & Tekkanat, A. (2007). Interactions amongst kernel properties and expansion volume in various popcorn genotypes. *Journal of Food Engineering*, 80, 336-341.

Suleiman, R., Rosentrater, K. A., & Bern, C. J. (2015). Evaluation of maize weevils *Sitophilus zeamais* Motschulsky infestation on seven varieties of maize. *Journal of Stored Products Research*, 64, 97-102.

Tiwari, B. K., Brennan, C. S., Curran, T., Gallagher, E., Cullen, P. J., & O'Donnell, C. P. (2010). Application of ozone in grain processing. *Journal of Cereal Science*, 51, 248-255.

Wit, M., Ochodzki, P., Warzecha, R., Goliński, P., Waśkiewicz, A., Mirzwa-Mróz, E., & Wakuliński, W. (2018). The risks of sweet corn and popcorn contamination by

fumonisin FB1 produced due to *Fusarium verticillioides* infection. *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus*, 17, 145-155.

Zunjare, R., Hossain, F., Muthusamy, V., Choudhary, M., Kumar, P., Sekhar, J. C., Gupta, H. S. (2015). Popping quality attributes of popcorn hybrids in relation to weevil (*Sitophilus oryzae*) infestation. *Indian Journal of Genetics and Plant Breeding*, 75, 510-513.

CAPITULO 1

Cinética de reação do gás ozônio em milho de pipoca e análise de qualidade dos grãos

Os objetivos deste trabalho foram: (i) determinar os tempos de saturação para grãos de milho de pipoca expostos a diferentes concentrações do gás ozônio (O_3) em uma vazão constante; (ii) caracterizar a cinética de decomposição do O_3 na massa de grãos; (iii) avaliar o efeito do tratamento com ozônio na qualidade dos grãos e na mortalidade de adultos de *Sitophilus zeamais*. Para a saturação e cinética de decomposição, as amostras de milho de pipoca foram expostas ao gás O_3 e ao ar atmosférico (controle) em uma vazão específica de $0,33 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ e nas concentrações de 500; 2.200 e $4.500 \mu\text{g L}^{-1}$. Para avaliar a qualidade das amostras de 1,5 kg de milho de pipoca foi determinado o volume de expansão, teor de água e condutividade elétrica dos grãos. O tempo de saturação para a massa de grãos de milho de pipoca com o gás ozônio para as concentrações de 500; 2.200 e $4.500 \mu\text{g L}^{-1}$ foi de 10; 3,1 e 2,1 h, respectivamente. O modelo que melhor explicou a cinética de decomposição do ozônio em contato com a massa de grãos saturada foi o de primeira ordem, para todas as concentrações. A constante de decomposição foi de 0,13; 0,11 e $0,12 \text{ min}^{-1}$ para as concentrações de 500, 2.200 e $4.500 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Nas concentrações de ozônio utilizadas, as análises de qualidade dos grãos de milho de pipoca não apresentaram alterações que viessem a comprometer o produto comercialmente. As concentrações de 500; 2.200 e $4.500 \mu\text{g L}^{-1}$ foram letais aos insetos (*S. zeamais*) nos períodos de exposição correspondentes ao tempo de saturação, para cada concentração.

Palavras-chave: Armazenamento. Ozonização. *Zea mays* everta. Volume de expansão do milho de pipoca. *Sitophilus zeamais*.

1. Introdução

Os grãos de milho de pipoca (*Zea mays everta* Sturt.) (Poaceae) são produzidos principalmente nas Américas, sendo utilizados primariamente para atender ao consumo humano. A pipoca é um alimento com excelentes propriedades nutricionais e nos últimos anos tem sido observado um aumento no seu consumo (Paraginski et al., 2016). O milho de pipoca é diferenciado pelo seu endosperma espesso e por ser um grão mais duro quando comparado aos demais grãos de milho (*Zea mays* L.), em razão da presença de um pericarpo com maior espessura (Quinn et al., 2005).

É um grão que apresenta um núcleo de amido envolvido pelo pericarpo. Quando os grãos são submetidos a um aquecimento uniforme, o amido adquire uma consistência gelatinosa. A água interna presente no amido é convertida em vapor e a pressão interna do grão aumenta. Com o aumento da pressão ocorre a ruptura do pericarpo e o vapor de água se expande levando consigo o amido gelatinoso. O amido, ao entrar em contato com o ar circundante resfria-se instantaneamente e forma uma substância fofa conhecida como pipoca (Quinn et al., 2005; Tandjung et al., 2005; Soyly e Tekkanat, 2007). As características físicas desenvolvidas durante a expansão estão associadas a aceitação do produto pelo mercado consumidor (Ceylan et al., 2002). Portanto, fatores como danos mecânicos (Goneli et al., 2007) e danos causados pela presença de insetos-praga alteram o volume de expansão dos grãos.

O milho de pipoca é vulnerável a infestação por insetos-praga de grãos principalmente do gênero *Sitophilus* (Coleoptera: Curculionidae) (Suleiman et al., 2015; Zunjare et al., 2015). O controle desses insetos-praga é usualmente feito com o gás fosfina, porém seu uso contínuo tem ocasionado o surgimento de populações resistentes (Collins et al., 2005; Lorini et al., 2007; Pimentel et al., 2007; Holloway et al., 2016; Tay et al., 2016). O gás ozônio (O₃) tem se destacado como alternativa no controle de insetos-praga e fungos em produtos armazenados (Khadre et al., 2001; Sousa et al., 2008; Hansen et al 2013; Subramanyam et al., 2017;

Brodowska et al., 2017) bem como na degradação de micotoxinas (Alencar et al., 2012; Chen et al., 2014; Agriopoulou et al., 2016; Zhu, 2018)

O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, é um forte agente oxidante (Glaze e Kang, 1988; McKenzie et al., 1997; Choi et al., 2002). Essa característica permite sua utilização como sanitizante e protetor de grãos armazenados (Tiwari et al., 2010). Estudos anteriores mostraram que o uso do ozônio não afetou a qualidade dos grãos de milho (Mendez et al., 2003; Rozado et al., 2008; Freitas et al., 2017) e de trigo (Wu et al., 2006; Granella et al., 2018) quando submetidos ao tratamento com o gás. Em 2001, a Food and Drug Administration (FDA), nos Estados Unidos, aprovou o uso do gás ozônio no processamento e armazenamento de alimentos.

Apesar do gás ozônio apresentar um comportamento difusivo (Silva et al., 2019), investigações científicas demonstram que sua aplicação em grãos armazenados para o controle de insetos-praga atinge resultados satisfatórios quando seu transporte na massa de grãos ocorre por convecção forçada (Mendez et al., 2003; Tiwari et al., 2010; Hardin et al., 2010; McDonough et al., 2011; Campabadal et al., 2013; Granella et al., 2018).

A operação de aeração se caracteriza por ser uma movimentação forçada de ar através do meio poroso formado pela massa de grãos. Essa técnica tem por objetivo reduzir e uniformizar a temperatura do ar intergranular a níveis seguros para a armazenagem (Navarro & Noyes, 2012). Manter a massa de grãos a baixas temperaturas tem impactos consideráveis na redução do crescimento populacional de insetos-praga (Mason et al., 1997; Arthur et al., 2003; Beckett et al., 2011). Combinar a aeração com outras formas de controle de insetos-praga pode trazer melhores resultados, como já observado por Armitage et al. (1994). Dessa forma, uma estratégia de utilização do gás ozônio em grãos armazenados seria aplicá-lo durante a operação de aeração.

Para utilização do O₃ como gás fumigante, sua cinética de reação e seu efeito sobre os grãos devem ser compreendidos. O conhecimento do tempo de saturação e da constante da taxa

de decomposição do gás ozônio possibilita caracterizar seu transporte na massa de grãos. Isto ajuda a entender como ocorre a dispersão e reação do ozônio com os grãos e possibilita estabelecer critérios como tempo de exposição e concentração que devem ser utilizados em aplicações para grandes volumes (Alencar et al., 2011; Souza et al., 2018; Silva et al., 2019).

Portanto, os objetivos deste estudo foram: (i) determinar os tempos de saturação para grãos de milho de pipoca submetidos ao tratamento com O₃ em três concentrações para uma mesma vazão específica; (ii) caracterizar a cinética de decomposição do ozônio, determinar a constante de decomposição e tempo de meia-vida do gás em uma massa de grãos de milho de pipoca e (iii) avaliar a qualidade dos grãos de milho de pipoca e a mortalidade dos insetos adultos de *S. zeamais* após exposição ao ozônio.

2. Material e métodos

2.1. Obtenção do ozônio

O ozônio foi obtido através do gerador de ozônio modelo O&L3 ORM (*Ozone & Life*, São José dos Campos, São Paulo, Brasil). O gás foi gerado utilizando-se oxigênio obtido por um concentrador de oxigênio modelo Mark 5 Plus (*NIDEK Medical*, Birmingham, Alabama, EUA) na vazão volumétrica de 0,5 L min⁻¹. Foram testadas as concentrações de 500; 2.200 e 4.500 µg L⁻¹. O método utilizado para quantificar as concentrações de O₃ foi o iodométrico, utilizando titulação indireta (Eaton et al., 2000), que é aceito pela Associação Internacional de Ozônio (IOA).

2.2. Caracterização do milho de pipoca

Os experimentos foram conduzidos utilizando grãos de milho de pipoca com volume de expansão igual a 39,5 mL g⁻¹, teor de água de 11,2% base úmida (b.u) e condutividade elétrica de 10,1 µS cm⁻¹ g⁻¹. Uma descrição detalhada destas metodologias está apresentada na seção 2.5.

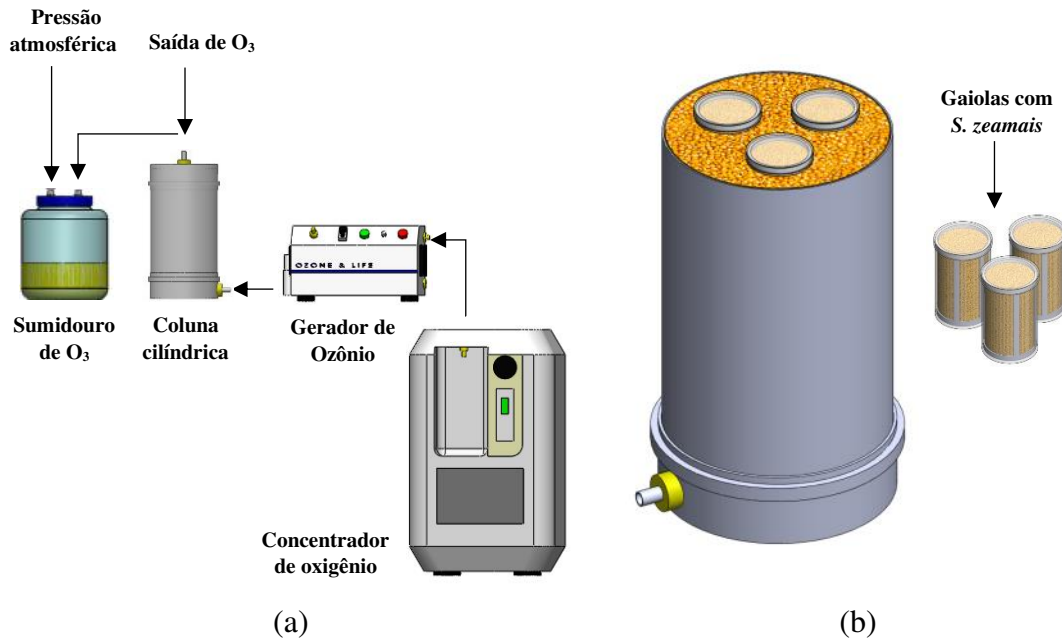
2.3. Insetos

Os insetos utilizados no experimento foram criados em frascos de vidro de 1,5 L sob condições constantes de temperatura (27 ± 2 °C), umidade relativa ($70\pm 5\%$) e escotofase de 24 h (Souza et al., 2016; Sousa et al., 2018). Foram utilizados grãos de milho de pipoca como substrato alimentar com teor de água de 13% base úmida (b.u.). Os grãos foram previamente mantidos sob refrigeração (-18 °C) para evitar infestação.

2.4. Ozonização dos grãos

O O_3 obtido foi distribuído uniformemente em uma coluna cilíndrica construída em PVC de 0,5 m de comprimento e 0,15 m de diâmetro. A coluna cilíndrica era dotada de um *plenum* com uma tela metálica na altura de 0,10 m para promover a sustentação dos grãos e distribuir o gás O_3 . Amostras de 1,5 kg de grãos foram expostas ao gás O_3 e ao ar atmosférico (controle) em uma vazão específica de $0,33\text{ m}^3\text{ min}^{-1}\text{ t}^{-1}$ e nas concentrações de 500; 2200 e $4.500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. A vazão específica utilizada se encontra dentro da faixa recomendada para a aeração de grãos, que varia de 0,1 a $0,55\text{ m}^3\text{ min}^{-1}\text{ t}^{-1}$ (Kaliyan et al., 2007; Olatunde et al., 2016; Yang et al., 2017). A Figura 1a mostra uma representação esquemática do procedimento experimental adotado.

Figura 1 - Representação esquemática do procedimento experimental adotado (a) e disposição das gaiolas com insetos na coluna cilíndrica submetida ao tratamento com ozônio (b).



Fonte: Silva (2022)

2.4.1. Tempo de saturação

Para determinar o tempo de saturação para cada concentração de ozônio, a saída do gás foi monitorada a cada 20 min. O O_3 residual foi direcionado para um frasco de vidro contendo solução de iodeto de potássio (KI) 2% para degradar o ozônio excedente. O frasco continha uma solução de KI e possuía uma abertura submetida a pressão atmosférica para evitar queda de pressão na saída que viesse a interferir no escoamento do O_3 no interior da massa de grãos.

Os dados de concentração de ozônio em função do tempo foram ajustados a uma equação sigmoidal (Eq. 1). Com base nas constantes b e c da Equação 1 foi possível estimar o tempo de saturação (t_{sat}) através da Equação 2.

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

$$t_{sat} = b + 2c \quad (2)$$

em que:

C = Concentração do gás ozônio (mg L^{-1});

t = Tempo (min);

a, b, c = Constantes da equação;

2.4.2. Cinética de decomposição

Para o estudo da cinética de decomposição do O_3 na massa de grãos, amostras de 1,5 kg foram submetidas ao tratamento com o gás nas concentrações de 500; 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$, em uma vazão volumétrica de 0,5 L min^{-1} . Dados de concentração residual foram monitorados em intervalos de tempo de 20 min. O momento em que a concentração residual de O_3 atingiu o valor constante foi usado como indicativo de que a massa de grãos havia sido saturada.

Com a amostra saturada, a injeção de ozônio foi interrompida e a entrada e saída do gás foram vedadas. Ao vedar a entrada e a saída ocorre a decomposição espontânea do gás O_3 presente no ar intergranular, devido a sua reação com os grãos (Santos et al., 2007; Souza et al., 2018). Após cada intervalo de 2 min foi injetado na entrada da coluna cilíndrica gás oxigênio, a uma vazão de 0,5 L min^{-1} durante 30 segundos. O oxigênio foi utilizado para transportar o ozônio presente no ar intergranular e possibilitar quantificar sua concentração na saída. Este procedimento foi repetido até que não fosse mais detectada presença do gás ozônio tendo em vista que sua concentração se encontrava abaixo do limite de detecção.

Os dados do decaimento da concentração de ozônio ao longo do tempo foram ajustados a uma equação exponencial (Eq. 3), em que a e b são constantes do modelo. Para o estudo da taxa de decomposição do ozônio, os dados da concentração em função do tempo foram ajustados aos modelos cinéticos de ordem zero, de primeira e de segunda ordem, apresentados na Tabela 1.

$$C = ae^{-bt} \quad (3)$$

Tabela 1 - Modelos de cinética de reação

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	$\frac{dC}{dt} = -kC^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

C – Concentração de ozônio ($\mu\text{g L}^{-1}$); k – Constante de decomposição (s^{-1}); t – tempo (s);

C_0 – Concentração inicial de ozônio ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Fonte: Wright (2004).

Por meio do modelo que forneceu melhor ajuste, a constante de decomposição (k) foi utilizada para o cálculo do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do gás ozônio no ar intergranular da massa grãos de milho de pipoca para cada concentração utilizada. A Equação (4) foi utilizada para o cálculo do tempo de meia-vida do gás ozônio.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

2.5. Análises de qualidade dos grãos

Para avaliar a qualidade dos grãos de milho de pipoca expostos ao ozônio foram utilizadas amostras de grãos ozonizados por 10 h, em uma vazão volumétrica de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, nas concentrações de 500; 2200 e $4500 \mu\text{g L}^{-1}$. As análises realizadas foram volume de expansão (Goneli et al., 2007), teor de água dos grãos (Brasil, 2009) e condutividade elétrica (Vieira et al., 2001).

Para determinar o volume de expansão foram utilizadas 250 g de grãos de milho de pipoca e três repetições para cada concentração estudada. O equipamento utilizado foi o Cretors, MWVT (Metric Weight Volume Tester), que consiste de um pipocador do tipo

batelada que possui um cilindro calibrado, no qual o milho estourado é recolhido. Este cilindro é calibrado para determinar a expansão do milho em mL g⁻¹.

O teor de água dos grãos foi determinado pelo método de estufa. Foram utilizadas amostras de 10 g em triplicata para cada repetição. Estas amostras foram colocadas em estufa com convecção forçada de ar e reguladas a 105±2 °C por 24 h (BRASIL, 2009). Após este período, procedeu-se a pesagem das amostras para a determinação do teor de água que foi expresso em base úmida (% b.u.).

Para a análise da condutividade elétrica foram utilizadas três amostras de 50 grãos e três repetições para cada concentração. As amostras foram pesadas e depois acondicionadas em copos plásticos contendo 75 mL de água destilada, as quais permaneceram em uma estufa incubadora do tipo BOD à temperatura de 25 °C, durante 24 h (Vieira et al., 2001). Após este período, foi medida a condutividade elétrica da solução de imersão utilizando um condutivímetro modelo MCA-15 (Tecnopon, Piracicaba, São Paulo, Brasil). O condutivímetro foi previamente calibrado com uma solução de cloreto de sódio com condutividade elétrica conhecida à temperatura de 25 °C. O valor da condutividade elétrica fornecida pelo aparelho ($\mu\text{S cm}^{-1}$) foi dividido pela massa dos 50 grãos e os resultados expressos em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

A mortalidade dos insetos foi avaliada nos períodos de exposição correspondentes ao tempo necessário para saturar a massa de grãos, com as concentrações de 500, 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para isto, três gaiolas cilíndricas (6,5 cm x 3,5 cm) contendo 50 g de milho de pipoca e 50 insetos adultos de *S. zeamais* foram dispostas no topo da coluna cilíndrica, preenchidas com grãos (Fig. 1b). As gaiolas com armação em PVC foram revestidas com tecido do tipo organza para conter os grãos, os insetos e permitir a passagem do gás ozônio no sentido axial e radial. A contabilização dos insetos vivos e mortos foi feita imediatamente após o período de exposição ao gás e depois de 48 h, para verificar o efeito retardado do ozônio sobre os insetos.

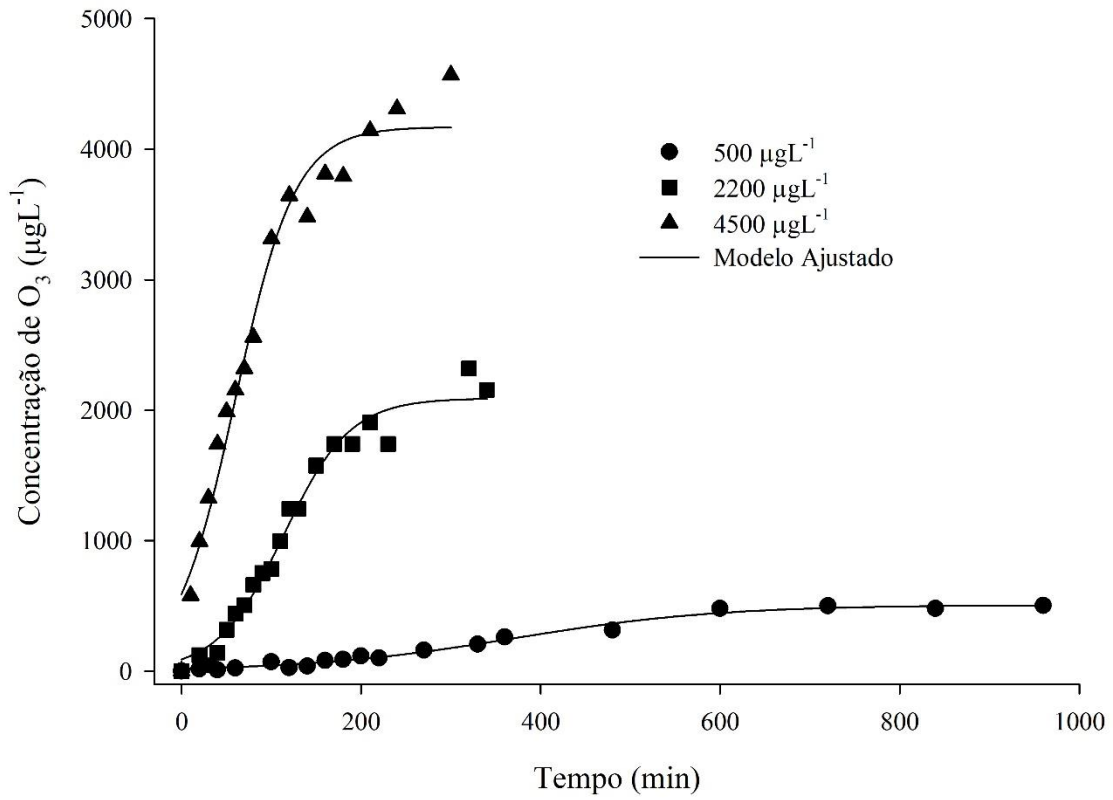
Os dados de volume de expansão e teor de água dos grãos após a ozonização foram comparados aos resultados dos testes de qualidade obtidos para amostras que foram expostas somente ao oxigênio (controle), por meio do teste de Dunnett a um nível de 5% de probabilidade. Os dados de condutividade elétrica foram submetidos a análise de regressão em função da concentração do gás ozônio, empregando o software SigmaPlot, v. 12.0 (Systat Software Inc, Germany). Os dados de mortalidade dos insetos não foram analisados em razão da não ocorrência de insetos sobreviventes após os períodos de exposição ao gás ozônio.

3. Resultados

3.1. Tempo de Saturação

Os grãos submetidos às concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de gás ozônio atingiram a saturação nos tempos de 593,39; 187,44 e 126,34 min, respectivamente (Figura 2 e Tabela. 2).

Figura 2 - Concentração residual de gás ozônio em função do tempo para o processo de saturação de grãos de milho de pipoca nas concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Silva (2022).

Tabela 2 - Equações de regressão ajustadas para concentração residual do ozônio durante o processo de saturação para as concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equações ajustadas	R^2	t_{sat} (min)
500	$\hat{C} = \frac{507,0554}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-371,45}{114,97}\right)}\right)}$	0,98	593,39
2200	$\hat{C} = \frac{2090,33}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-113,88}{36,78}\right)}\right)}$	0,97	187,44
4500	$\hat{C} = \frac{4170,88}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-59,95}{33,28}\right)}\right)}$	0,96	126,54

t_{sat} - tempo de saturação; \hat{C} - Concentração estimada do gás ozônio, $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Silva (2022).

3.2. Cinética de decomposição

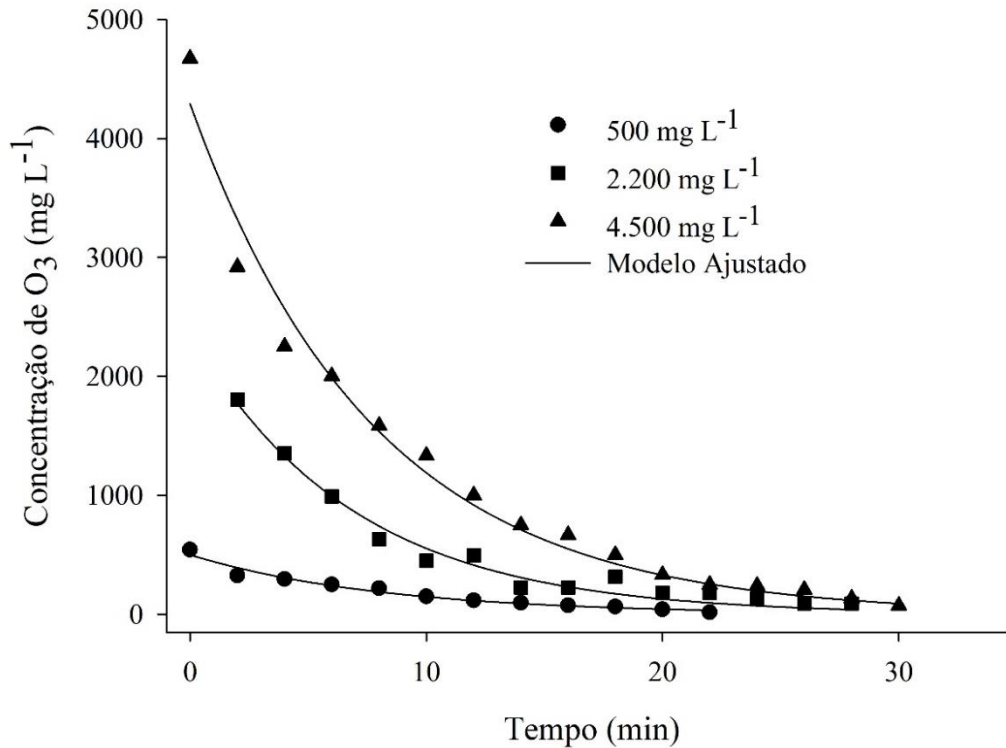
As curvas da decomposição do ozônio residual em função do tempo estão representadas na Figura 3. A concentração do O_3 reduziu nas análises realizadas a cada dois min após a interrupção da injeção do gás. As Equações. (5); (6) e (7) descrevem o processo de decaimento da concentração do gás ozônio no espaço intergranular dos grãos de milho de pipoca para as concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de determinação (R^2) para as Equações. (5), (6) e (7) foram de 0,96; 0,95 e 0,98.

$$\hat{C} = 501,47 e^{-0,12t} \quad (5)$$

$$\hat{C} = 2194,18 e^{-0,13t} \quad (6)$$

$$\hat{C} = 4146,94 e^{-0,12t} \quad (7)$$

Figura 3 - Concentração residual de gás ozônio em função do tempo, na massa de grãos previamente saturada.



Fonte: Silva (2022).

Na Tabela 3 apresentam-se os ajustes dos modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e da raiz da média do erro quadrado ($RMSE$), para cada modelo. A escolha do modelo foi baseada no menor valor de $RMSE$ e maior valor de (R^2), mesmo procedimento adotado por Ravi et al. (2015). O modelo de primeira ordem foi o melhor modelo para representar o decaimento da concentração de O_3 ao longo do tempo (Fig 4). A constante da taxa de decomposição (k) é dada pelo coeficiente angular da equação de regressão. O valor de k encontrado para as concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de -0,1245; -0,1114 e -0,1332 min^{-1} , respectivamente. O tempo de meia-vida do gás O_3 na massa de grãos de milho de pipoca dado pela Eq. 4, para as concentrações de 500, 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de 5,20; 6,22 e 5,56 min, respectivamente.

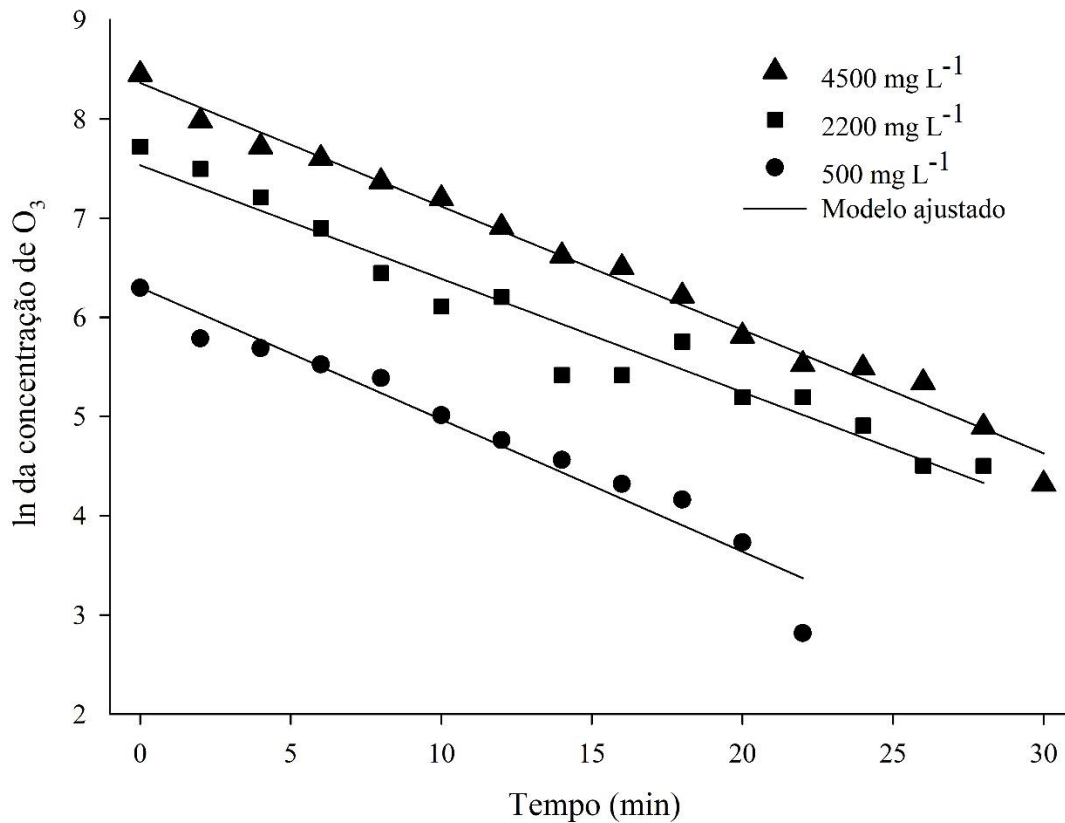
Tabela 3 - Modelos cinéticos ajustados para taxa decomposição do ozônio ao longo do tempo

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Modelos de cinética de decomposição	R^2	$RMSE$
500	$\hat{C} = -19,64t + 398,79$	0,86	53,0724
	$\ln(\hat{C}) = 0,1332t + 6,3024$	0,95	0,2070
	$\frac{1}{\hat{C}} = 0,0017t - 0,0059$	0,58	0,0099
2.200	$\hat{C} = -53,773t + 1318,8$	0,74	255,56
	$\ln(\hat{C}) = -0,1114t + 7,47$	0,94	0,2172
	$\frac{1}{\hat{C}} = 0,0004t - 0,0015$	0,87	0,0012
4.500	$\hat{C} = -117,29t + 2943,1$	0,78	570,6307
	$\ln(\hat{C}) = -0,1245t + 8,3643$	0,98	0,12582
	$\frac{1}{\hat{C}} = 0,00030t - 0,0017$	0,67	0,001902

*Os parâmetros estimados foram significativos a $P < 0,05$ pelo teste *t-Student*.

Fonte: Silva (2022).

Figura 4 - Ajuste do modelo de cinética de reação de primeira ordem aos dados de concentração residual de ozônio nos grãos de milho de pipoca.



Fonte: Silva (2022).

3.3. Análises de qualidade

A Tabela 4 apresenta uma comparação dos valores médios de capacidade de expansão e teor de água entre os tratamentos com o gás ozônio e o controle, comparados pelo teste de Dunnett ($P < 0,05$). A capacidade de expansão foi reduzida em comparação ao controle nas concentrações de 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o teor de água não sofreu alteração sob nenhuma das concentrações de ozônio em relação ao tratamento controle (Tabela 4).

O efeito das concentrações de O₃ (x) na condutividade elétrica (y) dos grãos foi descrito a um nível de significância de 5% por meio do modelo ($y = 0,0007x + 9,9722$) com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,94, $F_{1,2} = 36,30$ e $P < 0,026$. Pode-se observar que

houve aumento na condutividade elétrica dos grãos mediante o aumento nas concentrações de ozônio.

Tabela 4 - Valores médios da capacidade de expansão e teor de água dos grãos para o controle e tratamento com gás ozônio no período de 10 h, nas concentrações de 500, 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tratamento	Volume de expansão (mL g^{-1})	Teor de água (%)
Controle	39,16 [0,29]	10,40 [0,26]
500 $\mu\text{g L}^{-1}$	38,66 [0,29]	10,43 [0,29]
2.200 $\mu\text{g L}^{-1}$	37,83 [0,76]*	10,56 [0,46]
4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$	37,83 [0,29]*	10,63 [0,31]

*As médias diferem do controle pelo teste de Dunnett a $P < 0,05$.

Fonte: Silva (2022).

4. Discussão

4.1. Tempo de saturação

Os resultados encontrados para tempo de saturação seguiram o mesmo comportamento já estudado para o gás ozônio quando injetado em fluxo contínuo em grãos de milho, trigo, amendoim e arroz (Santos et al., 2007; Hardin et al., 2010; Alencar et al., 2011; Ravi et al., 2015). Conforme relatado por Kells et al. (2001) e Mendez et al. (2003), o transporte do gás ozônio na massa de grãos é muito reativo e apresenta duas fases. Em um primeiro momento, o gás reage com os sítios ativos na superfície do produto e esse fato acelera o processo de degradação do ozônio ocasionado pela reação com os grãos. À medida que o ozônio se move através da massa de grãos, todos os sítios ativos dos grãos reagem com o gás e a taxa de

degradação é reduzida. Isto explica o aumento da concentração do gás O₃ no meio intergranular (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003).

4.2. Cinética de decomposição

Após a saturação da massa de grãos e interrupção da injeção de O₃ observou-se que a concentração do gás O₃ reduziu com o passar do tempo. Pode-se inferir pela curva (Fig. 3), que 70% dessa redução ocorre nos 10 primeiros minutos. Este fato também foi observado para diferentes híbridos de milho comum (Santos et al., 2007; Souza et al., 2018). O melhor ajuste para os dados de decaimento da concentração ao longo do tempo foi verificado para o modelo de primeira ordem, baseado no maior valor de R^2 e no menor valor do $RMSE$ (Tabela 3). Este fato também foi observado por outros autores, quando estudaram a cinética de decomposição do gás ozônio em grãos de arroz, amendoim e milho (Santos et al., 2007; Alencar et al., 2011; Ravi et al., 2015).

Os valores negativos dos coeficientes angulares obtidos através dos ajustes para os modelos de primeira ordem para cada concentração estudada, confirma a tendência de decaimento da concentração do O₃ ao longo do tempo em uma massa de grãos previamente saturada. Os tempos de meia-vida calculados a partir dos coeficientes angulares estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Souza et al. (2018). Estes autores encontraram valores de tempo de meia-vida do ozônio na presença de alguns híbridos de milho entre 0,16 e 10,5 min⁻¹. O tempo de meia-vida do ozônio em de grãos de milho de pipoca saturados é baixo, quando comparado ao tempo de meia vida do ozônio no ar (20-40 min) (Kells et al., 2001). Isto indica que há uma interação entre o ozônio presente no ar intergranular com os grãos de milho de pipoca mesmo após a saturação de toda a massa de grãos.

4.3. Análises de qualidade

Para os grãos tratados com ozônio na concentração de 500 µg L⁻¹ não foi observado diferença estatística em relação ao controle a $P < 0,05$ de probabilidade. Para o tratamento com

ozônio nas concentrações de 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$, foi observada uma redução na capacidade de expansão de cerca de 4,3% (Tabela 4). Embora o volume de expansão dos grãos de milho expostos às concentrações de 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ tenham sido estatisticamente diferentes dos grãos do controle e dos expostos a concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, os valores encontrados estão acima do limite estabelecido pela instrução normativa 61/2011 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), que estabelece como valor mínimo para o volume de expansão 30 mL g^{-1} para enquadramento das amostras. Resultados semelhantes a este estudo também foram encontrados por Mendez et al. (2003), em que os autores não observaram nenhum efeito negativo do processo de ozonização na capacidade de expansão de milho de pipoca quando os grãos foram submetidos a uma concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ por 30 dias.

O modelo ajustado que melhor explicou a variação da condutividade elétrica em função das concentrações de O_3 permite concluir que o incremento de uma unidade no valor da concentração de ozônio aumenta em 0,0007 $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ a condutividade elétrica dos grãos. É possível que o tratamento com gás ozônio danifique as membranas das células que constituem o tecido dos grãos. Com as membranas celulares danificadas há maior liberação de exsudados e aumento na concentração de eletrólitos lixiviados em solução, obtendo-se assim maiores valores de condutividade elétrica (Vieira et al., 2001; Freitas et al., 2017).

Esta investigação mostra também que há um comportamento inverso entre a capacidade de expansão e a condutividade elétrica de grãos submetidos a mesmos níveis de concentração e períodos de exposição ao ozônio. Maiores valores de condutividade elétrica implicam em menores valores do volume de expansão. Este mesmo comportamento já foi relatado por Goneli et al. (2007), que relacionaram dados de condutividade elétrica de milho de pipoca submetidos a danos mecânicos com dados de capacidade de expansão.

As concentrações de 500; 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram letais aos insetos de *S. zeamais* nos períodos de exposição de 2,10; 3,12 e 10 h, respectivamente. Para a concentração de 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$,

foi observado 100% de mortalidade dos insetos imediatamente após o período de exposição. Nas concentrações de 500 e 2200 $\mu\text{g L}^{-1}$, após o período de exposição, observou-se 82 e 93% de mortalidade, respectivamente. Todavia 48 h depois dos períodos de exposição de 3,12 e 10h, verificou-se 100% de mortalidade dos insetos. É possível inferir que as concentrações de 500 e 2200 $\mu\text{g L}^{-1}$ causaram danos irreversíveis sobre os insetos sobreviventes. Esta observação indica também que o ozônio apresenta toxicidade crônica sobre os insetos. Outros autores também observaram efeitos retardados do ozônio sobre insetos-praga de armazenamento, como alterações no comportamento e mortalidade tardia (Kells et al., 2001; Işikber e Öztekin, 2009; Holmstrup et al., 2011).

McDonough et al. (2011) também avaliaram a exposição de insetos-praga ao gás ozônio nas concentrações de 95; 180; 920; 1870; 2780 e 3330 $\mu\text{g L}^{-1}$, em intervalos de tempo de 0,5 e 1 h. Estes autores verificaram que insetos adultos de *S. zeamais* expostos a concentração de 3.330 $\mu\text{g L}^{-1}$ por 1 h atingiam 90% de mortalidade. Destaca-se que neste estudo os insetos não foram inseridos na massa de grãos. Quando o gás ozônio é disponibilizado na massa de grãos o seu processo de decomposição é acelerado reduzindo rapidamente a sua concentração (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003). A concentração no ar intergranular somente será igual a inicial quando ocorre a saturação (Fig. 5). Esse fenômeno explica porque foram necessárias 2,10 h para atingir 100% de mortalidade na concentração de 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ no presente estudo.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão em consonância àqueles obtidos por outros autores (Wu et al., 2006; Rozado et al., 2008; McDonough et al., 2011; Işikber et al., 2015; Granella et al., 2018) e, desta forma, constituem-se em evidência adicional acerca do potencial do gás ozônio como fumigante de grãos de milho de pipoca.

5. Conclusão

O tempo em que a massa de grãos de milho de pipoca atingiu o estado de completa saturação com o gás ozônio para os tratamentos de 500, 2200 e 4500 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de 10,3, 1 e 21 h, respectivamente. O modelo que melhor explicou a cinética de decomposição do gás ozônio em contato com a massa de grãos saturada foi o de primeira ordem, para todas as concentrações. A constante da taxa de decomposição foi de 0,13; 0,11 e 0,12 min^{-1} para as concentrações de 500, 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$, com um tempo de meia-vida de 5,20; 6,22 e 5,56 min, respectivamente. Nas concentrações de ozônio utilizadas, a capacidade de expansão e o teor de água dos grãos não apresentaram alterações que venham comprometer o produto comercialmente. As concentrações de 500; 2.200 e 4.500 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram letais aos insetos adultos de *S. zeamais* nos períodos de exposição de 2,10; 3,12 e 10 h respectivamente.

Referências

- Alencar, E.R., Faroni, L.R.D., Martins, M.A., Costa, A.R., Cecon, P.R. (2011). Decomposition kinetics of gaseous ozone in peanuts. *Engenharia Agrícola*, 31, 930–939.
- Alencar, E.R., Faroni, L.R.D.A., Soares, N.D.F.F., da Silva, W.A., Carvalho, M.C.S. (2012). Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 899-905.
- Agriopoulou, S., Koliadima, A., Karaiskakis, G., & Kapolos, J. (2016). Kinetic study of aflatoxins' degradation in the presence of ozone. *Food Control*, 61, 221-226.
- Armitage, D.M., Cogan, P.M., Wilkin, D.R., (1994). Integrated pest management in stored grain: combining surface insecticide treatments with aeration. *Journal of Stored Products Research*, 30, 303-319.
- Arthur, F.H., Takahashi, K., Hoernemann, C.K., Soto, N. (2003). Potential for autumn aeration of stored rough rice and the potential number of generations of *Sitophilus zeamais* Motschulsky in milled rice in Japan. *Journal of Stored Products Research*, 39, 471-487.
- Beckett, S.J. (2011). Insect and mite control by manipulating temperature and moisture before and during chemical-free storage. *Journal of Stored Products Research*, 47, 284-292.
- BRASIL, 2009. Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Mapa/ACS, Brasília.
- Brodowska, A.J., Nowak, A., Smigielski, K. (2017). Ozone in the food industry: principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58, 2176-2201.

- Campabadal, C. A., Maier, D. E., & Mason, L. J. (2013). Efficacy of fixed bed ozonation treatment to control insects in stored bulk grain. *Applied Engineering Agriculture*, 29, 693-704.
- Ceylan, M., Karababa, E. (2002). Comparison of sensory properties of popcorn from various types and sizes of kernel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 127-133.
- Chen, R., Ma, F., Li, P. W., Zhang, W., Ding, X. X., Zhang, Q. I., ... & Xu, B. C. (2014). Effect of ozone on aflatoxins detoxification and nutritional quality of peanuts. *Food Chemistry*, 146, 284-288.
- Choi, H., Lim, H.N., Kim, J., Hwang, T.M., Kang, J.W. (2002). Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57, 81-98.
- Collins, P.J., Daghli, G.J., Pavic, H., Kopittke, R.A. (2005). Response of mixed-age cultures of phosphine-resistant and susceptible strains of lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica*, to phosphine at a range of concentrations and exposure periods. *Journal of Stored Products Research*, 41, 373-385.
- Eaton, A.D. Clesceri, L. S., & Greenberg, A. E. (2000). Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed), APHA/AWWA/WEF2, Washington
- FDA, United States Food and Drug Administration. (2001). Rules and regulations. Part 173-secondary direct food additives permitted in food for human consumption (21 CFR Part 173 authority:21 U.S.C. 321, 342, 348). Federal register 66, 123. Washington, DC.
- Freitas, R.D.S., Faroni, L.R.D.A., de Queiroz, M.E.L.R., Heleno, F.F., Prates, L.H.F. (2017). Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas. *Journal of Stored Products Research*, 74, 1-5.

- Glaze, W.H., Kang, J.W. (1988). Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. *Journal-American Water Works Association*, 80, 57-63.
- Gökmen, S. (2004). Effects of moisture content and popping method on popping characteristics of popcorn. *Journal of Food Engineering*, 65, 357-362.
- Goneli, A.L.D., Correa, P.C., Resende, O., Neto, S.R. (2007). Electrical conductivity for quality evaluation of popcorn kernels subjected to mechanical damage. *Biosystems Engineering*, 96, 361-367.
- Granella, S.J., Christ, D., Werncke, I., Bechlin, T.R., Coelho, S.R.M. (2018). Effect of drying and ozonation process on naturally contaminated wheat seeds. *Journal of Cereal Science*, 80, 205-211.
- Hansen, L.S., Hansen, P., Jensen, K.M.V. (2013). Effect of gaseous ozone for control of stored product pests at low and high temperature. *Journal of Stored Products Research*, 54, 59-63.
- Hardin, J.A., Jones, C.L., Bonjour, E.L., Noyes, R.T., Beeby, R.L., Eltiste, D.A., Decker, S. (2010). Ozone Fumigation of Stored Grain; Closed-loop Recirculation and Rate of Ozone Consumption. *Journal of Stored Products Research*, 46, 149-154.
- Holloway, J.C., Falk, M.G., Emergy, R.N., Collins, P.J., Nayak, M.K. (2016). Resistance to phosphine in *Sitophilus oryzae* in Australia: A national analysis of trends and frequencies over time and geographical spread. *Journal of Stored Products Research*, 69, 129-137.
- Holmstrup, M., Sørensen, J.G., Heckmann, L.H., Slotsbo, S., Hansen, P., Hansen, L.S. (2011). Effects of ozone on gene expression and lipid peroxidation in adults and larvae of the red flour beetle (*Tribolium castaneum*). *Journal of Stored Products Research*, 47, 378-384.

- Işikber, A.A., Öztekin, S. (2009). Comparison of susceptibility of two stored-product insects, *Ephestia kuehniella* Zeller and *Tribolium confusum* du Val to gaseous ozone. *Journal of Stored Products Research*, 45, 159-164.
- Işikber, A.A., Athanassiou, C.G. (2015). The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products. *Journal of Stored Products Research*, 64, 139-145.
- Kaliyan, N., Morey, R.V., Wilcke, W.F., Carrillo, M.A., Cannon, C.A. (2007). Low-temperature aeration to control Indianmeal moth, *Plodia interpunctella* (Hübner), in stored grain in twelve locations in the United States: a simulation study. *Journal of Stored Products Research*, 43, 177-192.
- Kells, S.A., Mason, L.J., Maier, D.E., Woloshuk, C.P. (2001). Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. *Journal of Stored Products Research*, 37, 371-382.
- Khadre, M.A., Yousef, A.E., Kim, J.G. (2001). Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, 66, 1242-1252.
- Lorini, I., Collins, P.J., Darglish, G.J., Nayak, M.K., Pavic, H. (2007). Detection and characterisation of strong resistance to phosphine in Brazilian *Rhyzopertha dominica* (F.)(Coleoptera: Bostrychidae). *Pest Management Science*, 63, 358-364.
- MAPA. Normative Instruction N°. 61, December 22, 2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Available in:
<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=263800632>. Accessed on August 13, 2018.
- Mason, L.J., Rulon, R.A., Maier, D.E. (1997). Chilled versus ambient aeration and fumigation of stored popcorn Part 2: pest management. *Journal of Stored Products Research*, 33, 51-58.

- McDonough, M.X., Mason, L.J., Woloshuk, C.P. (2011). Susceptibility of stored product insects to high concentrations of ozone at different exposure intervals. *Journal of Stored Products Research*, 47, 306-310.
- McKenzie, K.S., Sarr, A.B., Mayura, K., Bailey, R.H., Miller, D.R., Rogers, T.D., ... Phillips, T.D. (1997). Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. *Food and Chemical Toxicology*, 35, 807-820.
- Mendez, F., Maier, D.E., Mason, L.J., Woloshuk, C.P. (2003). Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. *Journal of Stored Products Research*, 39, 33-44.
- Navarro, S., & Noyes, R. T. (2001). *The mechanics and physics of modern grain aeration management*. CRC press.
- Olatunde, G., Atungulu, G. G., & Sadaka, S. (2016). CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. *Biosystems Engineering*, 151, 286-297.
- Paraginski, R.T., de Souza, N.L., Alves, G.H., Ziegler, V., de Oliveira, M., Elias, M.C. (2016). Sensory and nutritional evaluation of popcorn kernels with yellow, white and red pericarps expanded in different ways. *Journal of Cereal Science*, 69, 383-391.
- Pimentel, M.A.G., Faroni, L.R.A., Tótola, M.R., Guedes, R.N.C. (2007). Phosphine resistance, respiration rate and fitness consequences in stored-product insects. *Pest Management Science*, 63, 876-881.
- Quinn, P.V., Hong, D.C., Both, J.A. (2005). Increasing the size of a piece of popcorn. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 353, 637-648.
- Ravi, P., Venkatachalam, T., & Rajamani, M. (2015). Decay rate kinetics of ozone gas in rice grains. *Ozone: Science & Engineering*, 37, 450-455.

- Rozado, A.F., Faroni, L.R.A., Urruchi, W.M.I., Guedes, R. N., Paes, J.L. (2008). Aplicação de ozônio contra *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum* em milho armazenado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 12, 282-285.
- Santos, J.E., Martins, M.A., Faroni, L.R.A., Andrade, M.P., Carvalho, M.C.S. (2007). Ozonization process: saturation time, decomposition kinetics and quality of maize grains (*Zea mays* L.). In: IOA Conference and Exhibition. Valência, Spain (Vol. 5, pp. 1–6).
- Silva, M. V. A, Martins, M. A., Faroni, L. R. D. A., Vanegas, J. D. B., & de Sousa, A. H., 2019. CFD modelling of diffusive-reactive transport of ozone gas in rice grains. *Biosystems Engineering*, 179, 49-58.
- Sousa, A.D., Faroni, L.D.A., Guedes, R.N.C., Tótolá, M.R., Urruchi, W.I. (2008). Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect pests of stored products. *Journal of Stored Products Research*, 44, 379-385.
- Sousa, A.H., Faroni, L.R.D'A., Pimentel, M.A.G., Silva, G.N., & Guedes, R.N.C. (2016). Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. *Journal of Stored Products Research*, 65, 1-5.
- Souza, J.V.D.S., Alencar, E.R.D., Junqueira, A.M., Oliveira, G.P.D. (2018). Ozone saturation and decomposition kinetics in porous medium containing different hybrids of maize. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 22, 286-291.
- Souza, L. P., Faroni, L. R. D. A., Lopes, L. M., Sousa, A. H., Prates, L. H. F. (2018). Toxicity and sublethal effects of allyl isothiocyanate to *Sitophilus zeamais* on population development and walking behavior. *Journal of Pest Science*, 91, 761–770.
- Soylu, S., Tekkanat, A. (2007). Interactions amongst kernel properties and expansion volume in various popcorn genotypes. *Journal of Food Engineering*, 80, 336-341.

- Subramanyam, B., Xinyi, E., Savoldelli, S., Sehgal, B. (2017). Efficacy of ozone against *Rhyzopertha dominica* adults in wheat. *Journal of Stored Products Research*, 70, 53-59.
- Suleiman, R., Rosentrater, K.A., Bern, C.J. (2015). Evaluation of maize weevils *Sitophilus zeamais* Motschulsky infestation on seven varieties of maize. *Journal of Stored Products Research*, 64, 97-102.
- Systat Software. (2011). SigmaPlot for windows version 12.0.
- Tandjung, A.S., Janaswamy, S., Chandrasekaran, R., Aboubacar, A., Hamaker, B.R. (2005). Role of the pericarp cellulose matrix as a moisture barrier in microwaveable popcorn. *Biomacromolecules*, 6, 1654-1660.
- Tay, W.T., Beckett, S.J., Barro, P.J. (2016). Phosphine resistance in Australian *Cryptolestes* species (Coleoptera: Laemophloeidae): perspectives from mitochondrial DNA cytochrome oxidase I analysis. *Pest Management Science*, 72, 1250-1259.
- Tiwari, B.K., Brennan, C.S., Curran, T., Gallagher, E., Cullen, P.J., O'Donnell, C.P., (2010). Application of ozone in grain processing. *Journal of Cereal Science*, 51, 248-255.
- Vieira, R.D., Tekrony, D.M., Egli, D.B., Rucker, M. (2001). Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. *Seed Science and Technology*. 29, 599-608.
- Wright, M.R. An introduction to chemical kinetics. 1ª Edição. Editora John Wiley & Sons, Ltd. New York. 2004. 441p.
- Wu, J., Doan, H., Cuenca, M.A. (2006). Investigation of gaseous ozone as an anti-fungal fumigant for stored wheat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1288-1293.
- Yang, Y., Wilson, L.T., Arthur, F.H., Wang, J., Jia, C. (2017). Regional analysis of bin aeration as an alternative to insecticidal control for post-harvest management of

Sitophilus oryzae (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.). *Ecological Modelling*, 359, 165-181.

Zhu, F. (2018). Effect of ozone treatment on the quality of grain products. *Food Chemistry*, 264, 358-366.

Zunjare, R., Hossain, F., Muthusamy, V., Choudhary, M., Kumar, P., Sekhar, J. C., Gupta, H.S. (2015). Popping quality attributes of popcorn hybrids in relation to weevil (*Sitophilus oryzae*) infestation. *Indian Journal of Genetics and Plant Breeding*, 75, 510-513.

CAPITULO 2

Ozonização de milho de pipoca: cinética de saturação em diferentes vazões específicas, controle de *Aspergillus flavus* e qualidade

O gás ozônio (O_3) tem sido investigado como alternativa promissora para a inativação de fungos, em diversas *commodities* agrícolas. Dessa forma, este estudo objetivou: (i) determinar a influência do fluxo de ar utilizado no processo de saturação com gás O_3 em grãos de milho de pipoca; (ii) determinar o potencial do gás O_3 no controle de *Aspergillus flavus* e (iii) caracterizar a qualidade dos grãos ozonizados. Amostras de 3,0 kg de grãos de milho de pipoca foram expostas ao oxigênio (controle) e ao gás ozônio, nas vazões específicas de 0,15 e 1,00 $m^3 \text{ min}^{-1} t^{-1}$ e concentração de entrada do gás ozônio de 16,0 $mg L^{-1}$. Os períodos de exposição ao gás O_3 foram de: 0; 6; 12; 24; 36 e 48 h, respectivamente. Após exposição ao gás ozônio, foram avaliadas as seguintes variáveis determinantes da qualidade dos grãos: volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor. Na vazão específica de 0,15 $m^3 \text{ min}^{-1} t^{-1}$, o consumo total de gás ozônio, tempo de residência, o tempo e a concentração de saturação foram de 18,43 g, 6,72 min, 3,59 h e 8,59 $mg L^{-1}$, respectivamente. Para a vazão específica de 1,00 $m^3 \text{ min}^{-1} t^{-1}$, o consumo total de ozônio, tempo de residência, o tempo e a concentração de saturação foram de 138,24 g, 1,12 min, 0,88 h e 15,44 $mg L^{-1}$, respectivamente. Nas condições avaliadas, foi observado uma redução no percentual de grãos infectados por *A. flavus* após exposição ao O_3 , sendo essa tendência mais expressiva à medida que se elevou o período de exposição ao gás. A redução na infecção por *A. flavus* nos grãos foi de até 80% depois de 6 horas de exposição ao ozônio. O tratamento com ozônio não afetou a expansão e teor de água dos grãos quando o gás foi injetado na vazão específica de 0,15 $m^3 \text{ min}^{-1} t^{-1}$. Na vazão específica de 1,0 $m^3 \text{ min}^{-1} t^{-1}$ foram observadas reduções no teor de água e no volume de expansão dos grãos a medida que se aumentou o período de exposição ao gás ozônio. A condutividade elétrica dos grãos

aumentou em ambos os tratamentos com o gás ozônio sendo que este aumento foi mais expressivo quando se utilizou a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Foi possível concluir com este estudo que a ozonização dos grãos de milho de pipoca na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ foi eficiente na inativação do *A. flavus*, e não alterou a expansão, cor e teor de água dos grãos de milho de pipoca.

Palavras-chave: Descontaminação fúngica. Ozonização. *Zea mays everta*;

1. Introdução

A contaminação de grãos de cereais e de leguminosas por fungos promove a deterioração do produto e ainda pode ocorrer síntese de micotoxinas (Mohapatra et al., 2017; Ropelewska, 2019). A ação dos fungos em grãos promove a perda de qualidade nutricional, perda de peso, alterações organolépticas (D'Ovidio et al., 2007; Alconada et al., 2022). Nas sementes, os fungos causam a redução do poder germinativo e sua viabilidade (Mohapatra et al., 2017). Além da deterioração causada aos grãos, em condições ambientes apropriadas, algumas espécies de fungos produzem micotoxinas.

As micotoxinas são metabólitos secundários de baixo peso molecular, tóxicos produzidos por fungos filamentosos presentes em grãos contaminados (Hussein et al., 2001). A contaminação dos grãos por micotoxinas pode ocorrer no campo, durante o processamento ou armazenamento (Neme et al., 2017). A contaminação por micotoxinas representa risco à saúde humana (Wild et al., 2009; Ruyck et al., 2015). Espécies de fungos dos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium* são as principais responsáveis pela deterioração e contaminação por micotoxinas em grãos de milho (Covarelli et al., 2011; Ribeiro et al., 2021). As espécies *Aspergillus flavus* e *Aspergillus parasiticus* são as principais produtoras de aflatoxinas em alimentos (Abdel-Fattah et al., 1982; Gizachew et al., 2019).

Dentre as principais aflatoxinas, tem-se B1 (AFB1), B2 (AFB2), G1 (AFG1) e G2 (AFG2) (Coppock et al., 2018). A contaminação dos alimentos por aflatoxinas é considerada um problema mundial. As aflatoxinas são substâncias carcinogênicas, teratogênicas, mutagênicas e causam expressivas perdas econômicas em razão da rejeição do produto contaminado (Ismail et al., 2018). Diante do risco relacionado à saúde do consumidor e objetivando a aquisição de produto com qualidade nutricional e livre de contaminantes, diversos países estabeleceram limite máximo tolerado (LMT) para aflatoxinas por meio de órgãos governamentais (FDA, 2000; European Union, 2010 e Brasil, 2011).

Grãos de milho de pipoca assim como os grãos de milho comum e demais cereais são suscetíveis à ação de fungos e contaminação por micotoxinas (Katta et al., 1995; Dowd & Johnson, 2010; Alborch et al., 2012; Martins et al., 2012; Bordin et al., 2014; Oliveira et al., 2017; Andrade et al., 2018; Wit et al., 2018). No estudo realizado por Alborch et al. (2012) foi observada a presença de micotoxinas em farinha de milho e em grãos de milho de pipoca em supermercados da Espanha. Neste estudo foram analisadas 30 amostras de grãos de milho de pipoca. Em duas destas amostras, foram detectadas aflatoxinas B1 na concentração de $3,72 \mu\text{g kg}^{-1}$ e, em 10 amostras, a presença de ocratoxina, em concentrações que variaram de $0,79$ a $1,71 \mu\text{g kg}^{-1}$.

É de fundamental importância a investigação e desenvolvimento de pesquisas por métodos e técnicas para prevenção, controle de fungos e degradação de micotoxinas em alimentos, em especial em grãos de milho de pipoca, tendo em vista os riscos oferecidos à saúde dos consumidores e os danos causados aos grãos (Mir et al., 2021). O uso do gás ozônio tem se destacado como uma das tecnologias alternativas para a proteção e descontaminação de hortaliças, frutas e alimentos secos, tais como grãos (Mostafidi et al., 2020; Piechowiak et al., 2020; Watson et al., 2020).

O ozônio é um gás triatômico resultante do rearranjo de átomos de oxigênio. O ozônio pode ser gerado artificialmente por descargas elétricas ou pela incidência de radiação eletromagnética de alta energia (luz ultravioleta) no ar (Khadre et al., 2001; Liu et al., 2007; Hafeez et al., 2021). O ozônio na forma gasosa tem sido aplicado com sucesso na inativação de fungos e degradação de micotoxinas em diversos produtos agrícolas, tais como milho (Ribeiro et al., 2021), amendoim (Alencar et al., 2012), arroz (Savi et al., 2020) e castanhas (Oliveira et al., 2020). Tendo em vista essa característica, o ozônio pode ser uma alternativa para a inativação de espécies de fungos aflatoxigênicos em grãos de milho de pipoca e dessa forma, evitar a síntese de aflatoxinas.

Investigações científicas já demonstraram que, na forma de gás e aplicado em fluxo por convecção forçada, o ozônio é capaz de penetrar em grandes volumes de grãos e ser eficiente no controle de insetos-praga (Mendez et al., 2003; Hardin et al., 2010; Silva et al., 2020). O que se busca com este trabalho é utilizar vazões específicas comumente utilizadas em operações de aeração e secagem de grãos a baixa temperatura para aplicação de gás ozônio em grãos de milho de pipoca para realizar a descontaminação fúngica. Portanto, os objetivos deste estudo foram: (i) determinar a influência do fluxo de ar utilizado no processo de saturação dos grãos de milho de pipoca com ozônio; (ii) determinar o potencial do gás ozônio no controle de *A. flavus* e (ii) caracterizar a qualidade dos grãos de milho de pipoca após exposição ao ozônio.

2. Material e Métodos

2.1. Amostras de milho de pipoca

As amostras de milho de pipoca foram adquiridas em supermercado local, homogeneizadas e armazenadas em câmara fria a 5 °C até o início do experimento. Inicialmente, os grãos de milho de pipoca, apresentavam teor de água de $12.3 \pm 0.1 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$, em base úmida (b.u), volume de expansão de $38.5 \pm 1 \text{ mL g}^{-1}$, porcentagem de grãos não estourados igual a $1.6 \pm 0.6 \%$, volume do floco de $7.1 \pm 0.2 \text{ mL}$ e condutividade elétrica de $13.9 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Com relação a cor, os grãos de milho de pipoca inicialmente apresentavam para as variáveis luminosidade (L^*), tonalidade de cor (h^*) e saturação de cor (C^*) valores iguais a $59,55 \pm 5,38$; $81,13 \pm 2,57$ e $24,93 \pm 4,69$, respectivamente. Para a pipoca estourada, os valores de L^* , h^* e C^* foram de $61,19 \pm 7,01$; $100,26 \pm 1,70$ e $7,57 \pm 0,99$, respectivamente.

2.2. Procedimento experimental

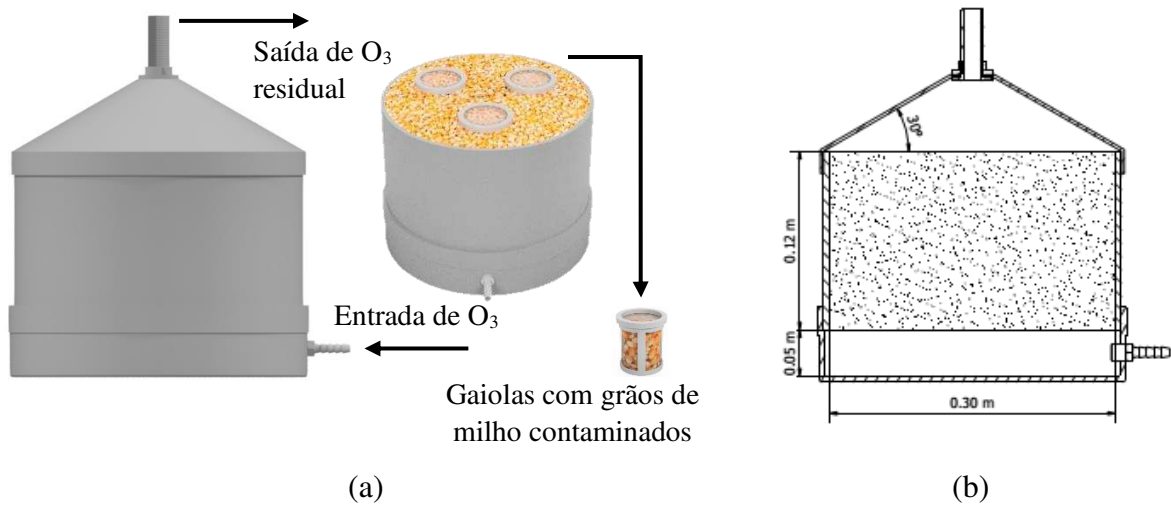
2.2.1. Protótipo para realização do experimento

O protótipo utilizado no experimento foi feito a partir de uma coluna cilíndrica em PVC dotada de um *plenum* com uma tela metálica na altura de 0,05 m para promover a sustentação

dos grãos e distribuir o gás O_3 pela massa de grãos (Figura 1). A coluna cilíndrica foi construída para conter 3,0 kg de grãos de milho de pipoca com dimensões que obedecem a relação entre altura e diâmetro (1,0 e 0,4) recomendada pela norma europeia de construção de silos baixos (EN 1991-4., 2006).

O protótipo foi construído de forma evitar a ocorrência do efeito parede (Mehta & Hawley 1969; Cohen et al., 1981). O efeito parede é caracterizado como um fenômeno que ocorre em escoamento de fluidos através de meios porosos em leito fixo. A ocorrência do efeito parede implica em escoamento preferencial do fluido pelas paredes do dispositivo que contém o meio poroso. Em experimentos laboratoriais onde se trabalha com geometrias em escala reduzida é fundamental levar em consideração a ocorrência deste fenômeno na concepção de protótipos com o objetivo de tornar o estudo mais representativo. O efeito parede é eliminado quando se respeita a relação (D_c/D_p) entre diâmetro da coluna (D_c) e diâmetro da partícula (D_p) proposta por Cohen et al. (1981), que deve ser maior que 30 para fluidos newtonianos e maior que 50 para fluidos não-newtonianos.

Figura 1 - Protótipo utilizado para o tratamento de grãos de milho de pipoca com gás ozônio e disposição dos recipientes contendo grãos contaminados com *A. flavus* no interior da massa de grãos (a). Desenho em corte longitudinal com cotas e representação da massa de grãos em hachura (b).



Fonte: Silva (2022).

O diâmetro de partícula (D_p) para o dimensionamento do protótipo foi obtido pela Equação 1 conforme descrito por Karababa. (2006). Ao considerar a relação altura e diâmetro do protótipo adequada para silos e eliminar o efeito parede para o dimensionamento do protótipo onde foram conduzidos os experimentos, espera-se que os resultados obtidos sejam mais representativos e coerentes com a aplicação do gás em geometrias de maior volume.

$$D_p = a \times WC_{b,u} + b \quad (1)$$

Em que:

D_p é o diâmetro geométrico médio (mm);

$WC_{b,u}$ é o teor de água dos grãos de milho de pipoca em base úmida (b.u);

a e b são constantes do modelo.

2.2.2. Tratamento dos grãos com gás ozônio

O ozônio foi obtido de um gerador de ozônio por descarga corona modelo M10 (myOZONE, Jaguariúna, São Paulo, Brasil). O gerador de ozônio foi alimentado por um concentrador de oxigênio modelo EverFlo (Philips Respironics, Murrysville, Pensilvânia, EUA) nas vazões volumétricas de 0,45 e 3 L min⁻¹. A quantificação da vazão volumétrica de oxigênio foi feita por um medidor de vazão modelo MF5700 (Siargo Ltd, Chengdu, Sichuan, China). A concentração de ozônio foi mensurada pelo método iodométrico (Rakness et al., 1996).

O gás ozônio foi aplicado na massa de grãos nas vazões específicas de 0,15 e 1,00 m³ min⁻¹ t⁻¹, considerando-se o tratamento de 3,0 kg de massa de grãos, para vazões volumétricas de 0,5 e 3 L min⁻¹, respectivamente. As vazões específicas adotadas estão dentro dos limites recomendados para as operações de aeração (0,1 a 0,5 m³ min⁻¹ t⁻¹) (Weber, 2005; Kaliyan et al., 2007; Olatunde et al., 2016; Yang et al., 2017; Binelo et al., 2019) ou aeração de secagem (0,9 a 2,5 m³ min⁻¹ t⁻¹) (Jayas & White, 2003; GRDC, 2017; Panigrahi et al., 2021). Foram adotadas duas vazões específicas distintas, com o intuito de determinar uma condição mais favorável para a aplicação do gás ozônio no controle de *A. flavus* e que seja possível de ser replicada em maiores volumes de produto. O tratamento controle foi feito com aplicação de oxigênio (O₂), nas mesmas vazões específicas utilizadas na aplicação do gás ozônio. A concentração de ozônio de entrada foi de 16,0 mg L⁻¹, nos períodos de exposição de 6, 12, 24, 36 e 48 h em ambas as vazões específicas. A concentração de ozônio utilizada neste estudo foi definida através de testes preliminares e de acordo com investigações anteriores que também utilizaram gás ozônio para descontaminação fúngica em grãos de milho (Ribeiro et al., 2021). As doses do gás ozônio utilizadas quando injetado nas vazões específicas de 0,15 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ foram de 144 e 960 mg h⁻¹ kg⁻¹, respectivamente (Van Leeuwen, 2015).

2.2.3. Saturação dos grãos com gás ozônio

Para determinação do tempo de saturação, a concentração residual do ozônio foi mensurada após o gás passar pelos grãos de milho de pipoca. O tempo de saturação foi determinado no instante em que a concentração de ozônio residual não variou. Os dados de concentração de ozônio residual em função do tempo foram ajustados a uma equação sigmoidal (Equação 2). Após o ajuste da equação sigmoidal aos dados, o tempo de saturação foi obtido a partir da Equação 3, conforme descrita por Venegas et al. (1998). Conhecendo a vazão volumétrica, a área da seção transversal ao escoamento e a altura da camada de grãos, foi possível determinar o tempo de residência do gás ozônio no sistema pela Equação 4 (Hardin et al., 2010). Calculou-se a massa de ozônio injetada nos grãos (C_{O_3}), considerando-se a vazão volumétrica, a concentração de entrada do gás e o tempo de exposição (Equação 5). A partir da equação ajustada que descreve a concentração residual de ozônio em função do tempo, foi feito o cálculo do consumo de ozônio pela massa de grãos (Equação 6)

$$C = \frac{a}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-b}{c}\right)}\right)} \quad (2)$$

$$t_{\text{sat}} = b + 2c \quad (3)$$

$$t_{\text{res}} = \frac{\varepsilon}{Q} \cdot A \cdot H \quad (4)$$

$$C_{O_3} = \int_0^t C_0 Q dt \quad (5)$$

$$C_{O_3 \text{ grãos}} = \int_0^t C_0 Q dt - \int_0^t \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{t-b}{c}\right)}} Q dt \quad (6)$$

Em que:

C = Concentração de gás ozônio (mg L^{-1})

t = Tempo (min)

Q = Vazão volumétrica de gás ozônio (L min^{-1})

A = Área da seção transversal ao fluxo de ar (m^2);

H = Altura da camada de grãos (m)

ε = Porosidade dos grãos

C_{O_3} = Massa total de ozônio injetada nos grãos (g);

$C_{O_3,grãos}$ = Consumo de ozônio pela massa de grãos (g);

a, b, c = constantes;

t_{sat} = Tempo de saturação (h);

t_{res} = Tempo de residência (min).

2.3. Controle de *A. flavus* em grãos de milho de pipoca tratados com ozônio

2.3.1. Inoculação de *A. flavus* em milho de pipoca

A cepa utilizada para a inoculação de *A. flavus* em milho de pipoca, denominada CCUB1405, foi isolada de amendoins comerciais sintomáticos em meio de cultura *A. flavus* e *parasiticus* Agar (AFPA) (Pitt & Hocking, 2009, p. 519) e foi caracterizada por análise de sequência do ITS e gene parcial da beta-tubulina (BenA) (Oliveira et al., 2020). Uma sequência do isolado usado foi depositada no banco de dados do GenBank sob o número de acesso CCUB1405. Para inoculação de *A. flavus* em milho de pipoca, 10 mL de água destilada estéril foram adicionados a cada placa, e a suspensão de conídios do isolado foi ajustada para a concentração de 10^5 conídios mL^{-1} . Os grãos de milho de pipoca foram imersos por 10 min na suspensão de conídios (Michel & Radcliffe, 1995). Após a inoculação, as amostras foram dispostas sobre uma superfície plana em camada de 2 cm na temperatura ambiente por sete dias. Este período foi necessário para que a água superficial dos grãos fosse removida naturalmente.

2.3.2. Quantificação de *A. flavus*

Para determinar o potencial do ozônio na inativação de *A. flavus* em grãos de milho de pipoca expostos ao gás ozônio, três recipientes contendo 30,0 g de grãos inoculados com fungos foram inseridos na massa de grãos (Figura 1a). Os recipientes foram construídos com armação

em PVC e recobertos com tecido do tipo organza (100% polyester, 35 g m⁻², Eur/fabtex) para conter os grãos e permitir a passagem do ozônio nas direções axial e radial. Após exposição ao ozônio nos períodos de 6, 12, 24, 36 e 48 h, os grãos contidos nos recipientes foram retirados e foi feito o plaqueamento direto para determinar o percentual de infecção por *A. flavus* nos grãos (Pitt & Hocking, 2009). O plaqueamento direto dos grãos foi feito em meio de cultura Ágar *Aspergillus flavus-parasiticus* (AFPA). Foram utilizados 15 grãos por placa com e sem desinfecção superficial. Para a desinfecção superficial dos grãos, foi utilizado uma solução de hipoclorito de sódio na concentração de 0,4 g 100 mL⁻¹. Na incubação, adotou-se a temperatura de 30 °C, por 42 h (Pitt, Hocking e Glenn, 1983). Após 42 h, foi feita a contagem dos grãos que apresentaram o desenvolvimento de colônias de coloração amarelo alaranjado e os resultados foram expressos em porcentagem.

2.4. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

As variáveis de qualidade analisadas para as amostras de milho de pipoca expostas ao gás ozônio e ao oxigênio (controle) nas duas vazões específicas e períodos de exposição estudados foram: expansão dos grãos de milho de pipoca, teor de água, condutividade elétrica e cor. Todas as análises de qualidade dos grãos foram conduzidas em triplicata e os valores médios e desvio padrão foram calculados.

2.4.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca

Para avaliar a expansão dos grãos de milho, foi determinado o volume de expansão, tamanho do floco e porcentagem de grãos não estourados. A metodologia utilizada para determinar o volume de expansão dos grãos de milho de pipoca foi a adotada por Mendez et al. (2003), Goneli et al. (2007) e Silva et al. (2021). Amostras de 250 g de grãos foram submetidas ao processo de expansão com 100 mL de óleo de coco em uma máquina do tipo Metric Weight Volume Tester (MWVT) modelo CR13101 (Cretors & Company, Chicago, Illinois, EUA). Esta máquina consistia de uma pipocadora do tipo batelada que permitia o estouro dos grãos de

forma uniforme e recolhia a pipoca estourada em um cilindro calibrado para determinar o volume de expansão em mL g⁻¹. Além do volume de expansão, a partir do número médio de grãos contidos nas amostras de 250 g, foi determinado o volume do floco e a porcentagem de grãos não estourados (Ceylan & Karababa, 2002; Soyly & Tekkanat 2007; García-Pinilla et al., 2021).

2.4.2. Teor de água

A determinação do teor de água dos grãos foi feita de acordo com o método padrão descrito pela ASAE (American Society of Agricultural Engineers, 2000), em estufa com circulação forçada de ar, a 103 °C, por 72 h. Os resultados foram expressos em base úmida (g 100 g⁻¹ b.u).

2.4.3. Condutividade elétrica

A análise de condutividade elétrica foi feita adotando-se metodologia proposta por Vieira et al. (2001). Para cada combinação entre vazão específica utilizada e período de exposição ao ozônio e ao oxigênio (controle), amostras de 50 grãos foram pesadas e acondicionadas em recipientes plásticos contendo 75 mL de água destilada. Em seguida, as amostras permaneceram em câmara climática tipo BOD a 25 °C, por 24 h. Decorrido esse período, efetuou-se a leitura da condutividade elétrica da solução de imersão em condutivímetro modelo MCA-150 (Tecnopon, Piracicaba, São Paulo, Brasil), e os resultados foram expressos em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

2.4.4. Cor

A avaliação da cor dos grãos de milho e da pipoca foi feita através da leitura direta de reflectância das coordenadas L^* (intensidade de branco a preto), a^* (intensidade de vermelho a verde), e b^* (intensidade de amarelo a azul) utilizando um colorímetro modelo CR410 (Konica Minolta, Osaka, Japão). A partir dos valores de L^* , a^* e b^* foram determinados a tonalidade de cor ou hue angle (h^* , Equação 5), a saturação de cor ou chroma (C^* , Equação 6) e a diferença

total de cor (ΔE^* , Equação 7). Para o cálculo da diferença total de cor, utilizaram-se como referência as coordenadas L^* , a^* e b^* de amostras não expostas ao ozônio ou ao oxigênio.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (7)$$

$$h^* = \arctang\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (8)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (9)$$

Em que L_0^* , a_0^* e b_0^* são as coordenadas obtidas antes da exposição dos grãos ao ozônio e ao oxigênio.

2.5. Análise estatística

Os dados referentes a concentração residual de ozônio para as duas vazões específicas e variáveis de qualidade em função do tempo foram submetidos à análise de regressão. A escolha dos modelos foi baseada na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste t ao nível de 5% de probabilidade, no coeficiente de determinação (R^2) e no fenômeno em estudo. Para as análises e construção dos gráficos foi utilizado o software SigmaPlot versão 12.0 (Systat Software Inc, Germany).

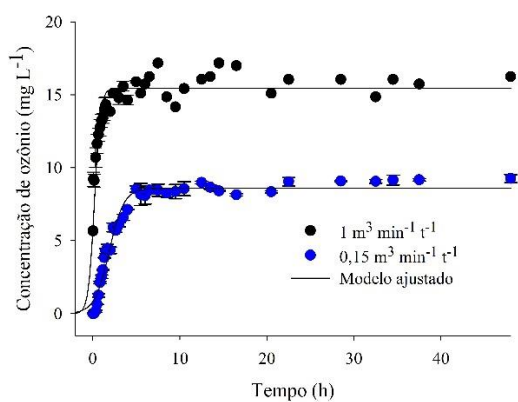
3. Resultados

3.1. Saturação dos grãos com gás ozônio

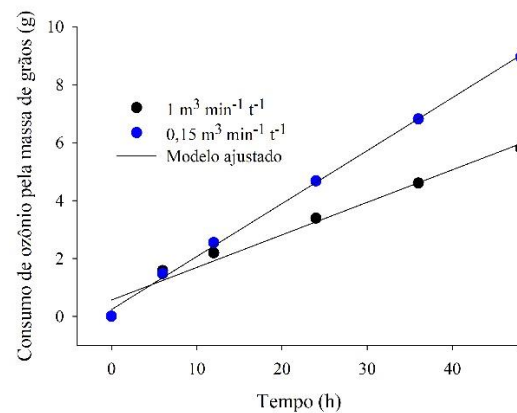
Tem-se na Figura 2a a variação da concentração residual de ozônio em função do tempo durante o processo de saturação dos grãos de milho de pipoca com a concentração de 16 mgL^{-1} , nas vazões específicas de $0,15$ e $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. A Figura 2b apresenta a relação entre consumo de ozônio pela massa de grãos e período de exposição dos grãos. Apresentam-se na Tabela 1, as equações ajustadas que descrevem a variação da concentração residual de ozônio durante o processo de saturação. Na Tabela 2 apresenta-se as equações ajustadas que explicam o consumo

de ozônio pela massa de grãos de milho de pipoca em função do período de exposição. Na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, a massa total de ozônio injetada nos grãos, o tempo de residência, o tempo e a concentração de saturação foram de 18,43 g, 6,72 min, 3,59 h e $8,59 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1). Para a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, a massa total de ozônio injetada nos grãos, tempo de residência, o tempo e a concentração de saturação foram de 138,24 g, 1,12 min, 0,88 h e $15,44 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1).

Figura 2 – Concentração residual de gás ozônio em função do tempo, no processo de saturação dos grãos de milho de pipoca (a) e consumo de ozônio pela massa de grãos (b) para a concentração inicial de 16 mg L^{-1} aplicado nas vazões específicas de 1 e $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$.



(a)



(b)

Fonte: Silva (2022).

Tabela 1 - Equações de regressão ajustadas a partir da concentração residual de ozônio durante o processo de saturação dos grãos de milho de pipoca na concentração inicial de 16 mg L⁻¹ e nas vazões específicas de 0,15 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹.

Vazão específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)	Equações ajustadas	t _{res} (min)	t _{sat} (h)	C _{sat} (mg L ⁻¹)	C _{O₃} (g)	R ²	SEE
0,15	$\hat{C} = \frac{8,59}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-1,89}{0,85}\right)}\right)}$	6,72	3,59	8,59	18,43	0,96	0,59
1,0	$\hat{C} = \frac{15,44}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-0,20}{0,34}\right)}\right)}$	1,12	0,88	15,44	138,24	0,84	1,40

t_{sat} – Tempo de saturação; t_{res} - Tempo de residência do ozônio; \hat{C} - concentração de ozônio estimada; C_{O₃}= massa total de ozônio injetada nos grãos (g); C_{sat} - Concentração de saturação; R² - coeficiente de determinação; SEE - Erro Padrão da Estimativa.

Fonte: Silva (2022).

Tabela 2 - Equações de regressão ajustadas a partir da relação entre consumo de ozônio pela massa de grãos e o período de exposição dos grãos.

Vazão específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)	Equações ajustadas	R ²	SEE
0,15	$\hat{C}_{O_3,gr\tilde{a}os} = 0,23 + 0,18t$	0,99	0,15
1,0	$\hat{C}_{O_3,gr\tilde{a}os} = 0,56 + 0,11t$	0,97	0,37

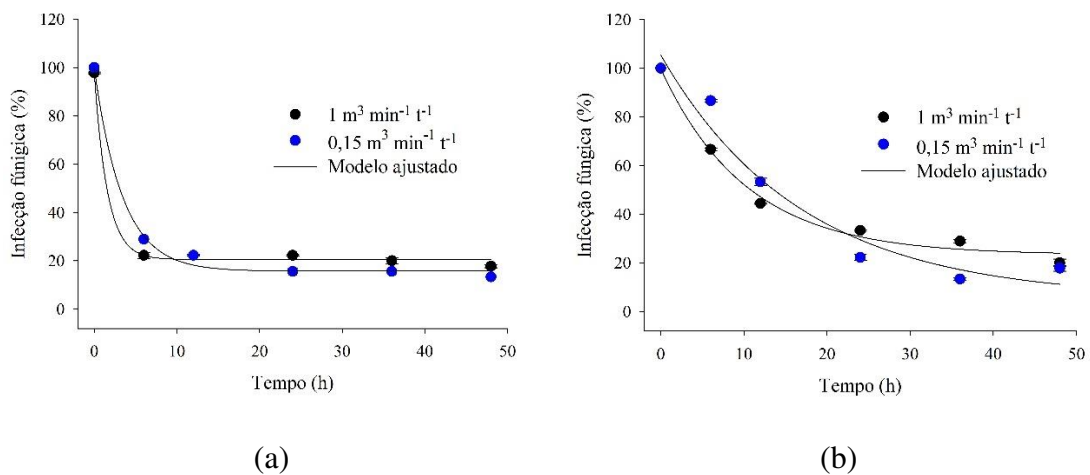
R² - coeficiente de determinação; SEE - Erro Padrão da Estimativa.

Fonte: Silva (2022).

3.2. Controle de *A. flavus* em grãos de milho de pipoca com ozônio

Tem-se na Figura 3, o percentual de infecção por *A. flavus* em grãos de milho de pipoca em função do período de exposição ao gás ozônio, na concentração de 16 mg L^{-1} , aplicado nas vazões específicas de $0,15$ e $1,00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. As Figuras 3a e 3b demonstram a porcentagem de redução da infecção por *A. flavus* nas amostras de grãos utilizando a técnica do plaqueamento direto sem desinfecção superficial e com desinfecção superficial, respectivamente. O gás ozônio aplicado nas duas vazões específicas ($0,15$ e $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) foi eficiente na redução do percentual de infecção por *A. flavus* nos grãos (Figuras 3 e 4). Destaca-se que a redução da infecção interna por *A. flavus*, evidenciada no plaqueamento direto com desinfecção superficial (Figura 3a), foi de 80% decorrido 6 h de exposição ao gás ozônio. Na Tabela 3 estão representadas as equações de regressão que descrevem as relações representadas na Figura 3.

Figura 3 – Percentual de infecção por *A. flavus* em grãos de milho de pipoca em função do período de exposição ao gás ozônio em diferentes vazões específicas para grãos com desinfecção superficial (a) e sem desinfecção superficial (b).



Fonte: Silva (2022).

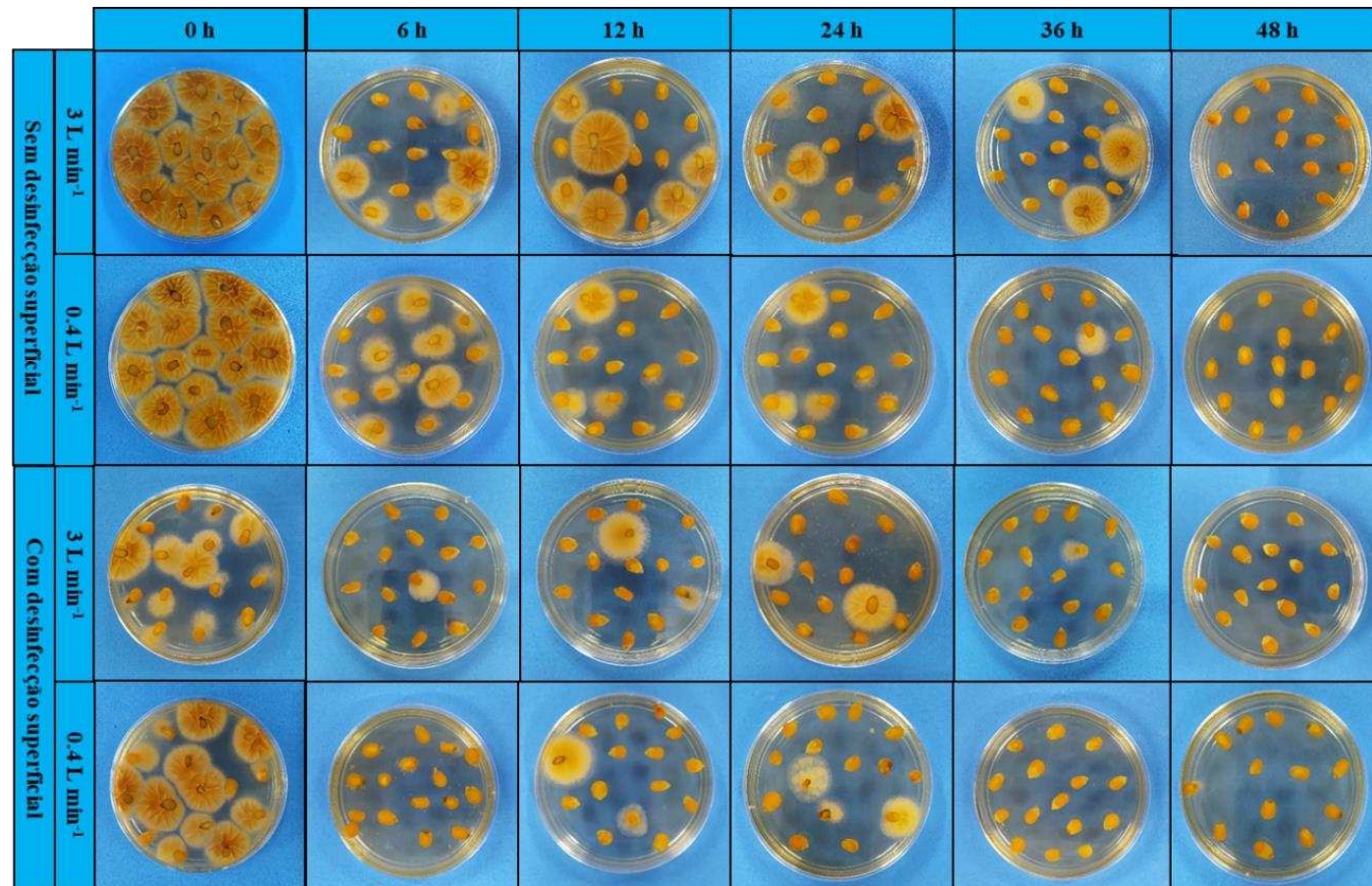
Tabela 3 - Equações de regressão ajustadas que representam a redução percentual da contaminação por *A. flavus* (com e sem desinfecção) em grãos de milho de pipoca em função do período de exposição ao gás ozônio na concentração de 16 mg L⁻¹ aplicado nas vazões específicas de 0,15 e 1 m³ min⁻¹ t⁻¹.

Vazão específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)	Com desinfecção superficial		Sem desinfecção superficial	
	Equações ajustadas	R ²	Equações ajustadas	R ²
0,15	$\hat{y} = 15,70 + 84,18e^{(-0,29t)}$	0,99	$\hat{y} = 5,42 + 100,02e^{(-0,06t)}$	0,99
1	$\hat{y} = 20,53 + 77,25e^{(-0,63t)}$	0,99	$\hat{y} = 23,30 + 76,55e^{(-0,09t)}$	0,96

\hat{y} - Porcentagem estimada de redução da contaminação por *A. flavus* em grãos de milho de pipoca.

Fonte: Silva (2022).

Figura 4 – Plaqueamento direto dos grãos de milho de pipoca expostos ao ozônio) e ao oxigênio (controle) em diferentes períodos de exposição e vazões do gás ozônio.



Fonte: Silva (2022).

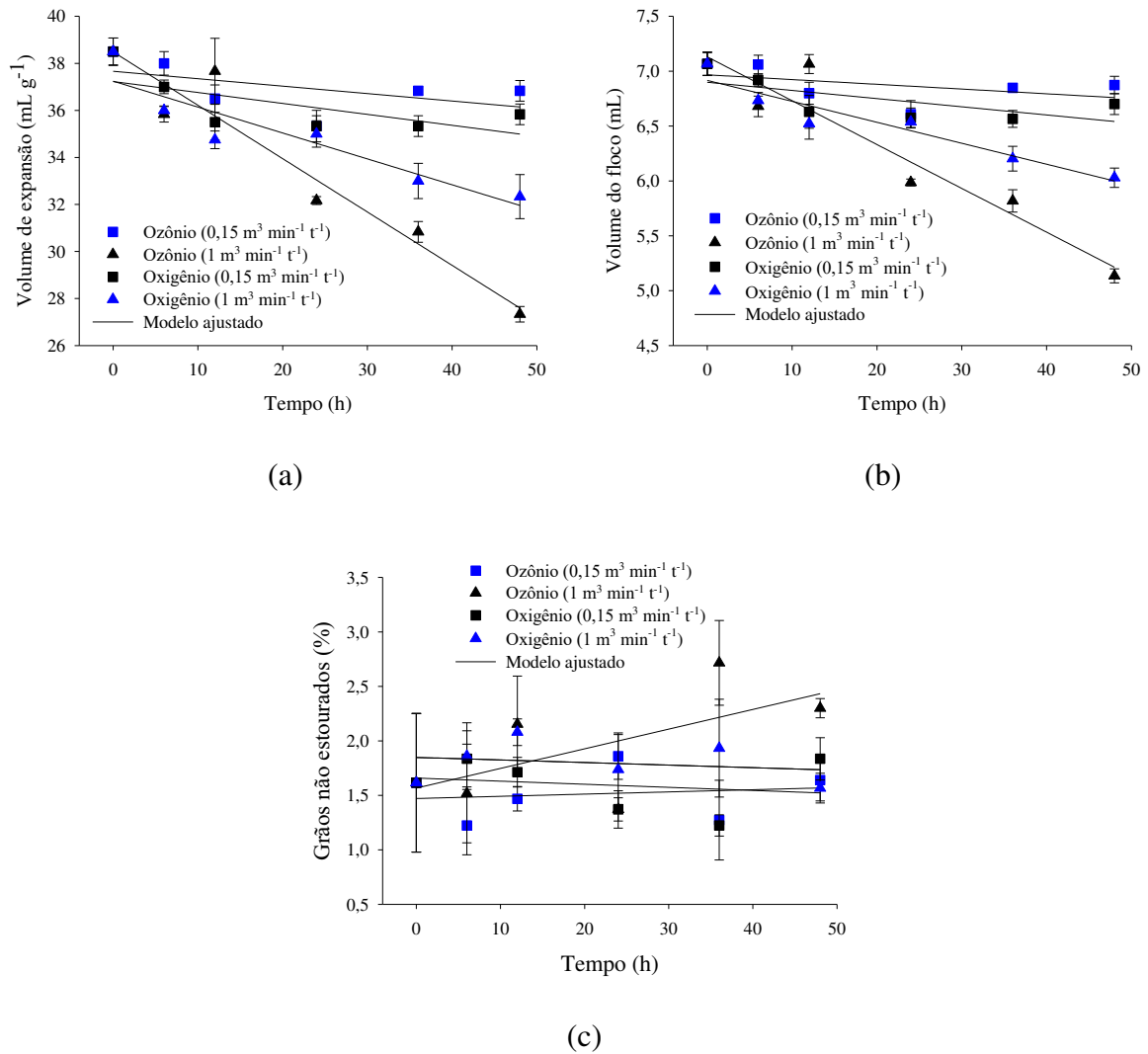
3.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

Apresentam-se na Tabela 3, as equações de regressão ajustadas com os respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrado da estimativa (SEE) para as análises de qualidade das amostras expostas ao gás ozônio e oxigênio (controle), nas vazões específicas de 0,15 e 1 m³ min⁻¹ t⁻¹. As equações de regressão são referentes ao volume de expansão, ao volume de floco, à porcentagem de grãos não estourados, ao teor de água, à condutividade elétrica e à cor.

3.3.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca

O tratamento com ozônio não afetou o volume de expansão, volume do floco e porcentagem de grãos não estourados quando o gás foi injetado na vazão específica de 0,15 m³ min⁻¹ t⁻¹, por período de até 48 h (Tabela 4 e Figura 5). Essa tendência também foi observada quando se utilizou somente oxigênio. Por outro lado, para o tratamento com ozônio e oxigênio na vazão específica de 1,00 m³ min⁻¹ t⁻¹ e período de ozonização de até 48 h, foram observadas alterações significativas no volume de expansão (Tabela 4 e Figura 5a) e volume do floco (Tabela 4 e Figura 5b). Em relação aos grãos não estourados (Tabela 4 e Figura 5c) não foram observadas alterações significativas ($P < 0,05$) em relação ao período de exposição dos grãos ao gás ozônio e ao oxigênio. À medida que o período de exposição dos grãos ao ozônio e ao oxigênio aumentou, foi observado uma redução no volume de expansão e no tamanho do floco. Esta redução foi mais expressiva no tratamento com ozônio.

Figura 5 – Volume de expansão (a), volume do floco (b) e porcentagem de grãos de milho de pipoca não estourados (c) em função da exposição ao ozônio e ao oxigênio em diferentes períodos de exposição.



Fonte: Silva (2022).

Tabela 4 - Equações de regressão ajustadas que representam as características de expansão dos grãos de milho de pipoca, teor de água, condutividade elétrica, além dos parâmetros de cor, tais como, tonalidade de cor (h^*), saturação de cor (C^*) e diferença de cor (ΔE^*) para os grãos de milho e para a pipoca estourada em função do período de exposição ao gás ozônio e ao oxigênio na concentração de 16 mg L^{-1} aplicado nas vazões específicas de $0,15$ e $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$

Vazão específica ($\text{m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$)	Controle (O_2)			Ozônio (O_3)		
	Equações ajustadas	R^2	SEE	Equações ajustadas	R^2	SEE
Expansão dos grãos de milho de pipoca						
Volume de expansão						
0,15	$\hat{y} = 37,23$	-	-	$\hat{y} = 37,66$	-	-
1	$\hat{y} = 37,24 - 0,11^{**} t$	0,85	0,96	$\hat{y} = 38,48 - 0,23^{**} t$	0,93	1,26
Volume do floco						
0,15	$\hat{y} = 6,89$	-	-	$\hat{y} = 6,96$	-	-
1	$\hat{y} = 6,91 - 0,02^{**} t$	0,90	0,12	$\hat{y} = 7,13 - 0,04^{**} t$	0,90	0,26
Porcentagem grãos não estourados						
0,15	$\hat{y} = 1,66$	-	-	$\hat{y} = 1,47$	-	-
1	$\hat{y} = 1,84$	-	-	$\hat{y} = 1,56$	-	-
Teor de água						
0,15	$\hat{y} = 12,00$	-	-	$\hat{y} = 12,11$	-	-
1	$\hat{y} = 11,81 - 0,03^* t$	0,83	0,33	$\hat{y} = 12,17 - 0,06^{**} t$	0,85	0,57
Condutividade elétrica						
0,15	$\hat{y} = 13,96$	-	-	$\hat{y} = 14,86 + 0,57^{**} t$	0,96	2,18
1	$\hat{y} = 14,04$	-	-	$\hat{y} = 15,76 + 0,34^{**} t$	0,91	2,16

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,05$) ** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,01$). Fonte: Silva (2022).

Tabela 4 – Equações de regressão ajustadas que representam as características de expansão dos grãos de milho de pipoca, teor de água, condutividade elétrica, além dos parâmetros de cor, tais como, tonalidade de cor (h^*), saturação de cor (C^*) e diferença de cor (ΔE^*) para os grãos de milho e para a pipoca estourada em função do período de exposição ao gás ozônio na concentração de 16 mg L⁻¹ aplicado nas vazões específicas de 0,15 e 1 m³ min⁻¹ t⁻¹ Continuação...

Vazão específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)	Controle (O ₂)			Tratamento (O ₃)		
	Equações ajustadas	R ²	SEE	Equações ajustadas	R ²	SEE
<i>Cor dos grãos de milho de pipoca</i>						
Tonalidade de cor (h^*)						
0,15	$\hat{y} = 80,49$	-	-	$\hat{y} = 80,20$	-	-
1	$\hat{y} = 80,77$	-	-	$\hat{y} = 80,58$	-	-
Saturação de cor (C^*)						
0,15	$\hat{y} = 24,36$	-	-	$\hat{y} = 24,60$	-	-
1	$\hat{y} = 23,06$	-	-	$\hat{y} = 23,07$	-	-
Diferença de cor (ΔE^*)						
0,15	$\hat{y} = 4,77$	-	-	$\hat{y} = 4,42$	-	-
1	$\hat{y} = 6,54$	-	-	$\hat{y} = 5,64$	-	-

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,05$) ** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,05$)

Fonte: Silva (2022).

Tabela 4 – Equações de regressão ajustadas que representam as características de expansão dos grãos de milho de pipoca, teor de água, condutividade elétrica, além dos parâmetros de cor, tais como, tonalidade de cor (h^*), saturação de cor (C^*) e diferença de cor (ΔE^*) para os grãos de milho e para a pipoca estourada em função do período de exposição ao gás ozônio na concentração de 16 mg L⁻¹ aplicado nas vazões específicas de 0,15 e 1 m³ min⁻¹ t⁻¹ Continuação...

<i>Cor da pipoca</i>						
Tonalidade de cor (h^*)						
0,15	$\hat{y} = 98,93$	-	-	$\hat{y} = 99,41$	-	-
1	$\hat{y} = 99,56$	-	-	$\hat{y} = 101,24 - 0,12^* t$	0,70	1,61
Saturação de cor (C^*)						
0,15	$\hat{y} = 8,86$	-	-	$\hat{y} = 8,57$	-	-
1	$\hat{y} = 8,09$	-	-	$\hat{y} = 8,67$	-	-
Diferença de cor (ΔE^*)						
0,15	$\hat{y} = 7,04$	-	-	$\hat{y} = 7,48$	-	-
1	$\hat{y} = 7,29$	-	-	$\hat{y} = 9,16$	-	-

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t ($P < 0.05$) ** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,05$)

Fonte: Silva (2022).

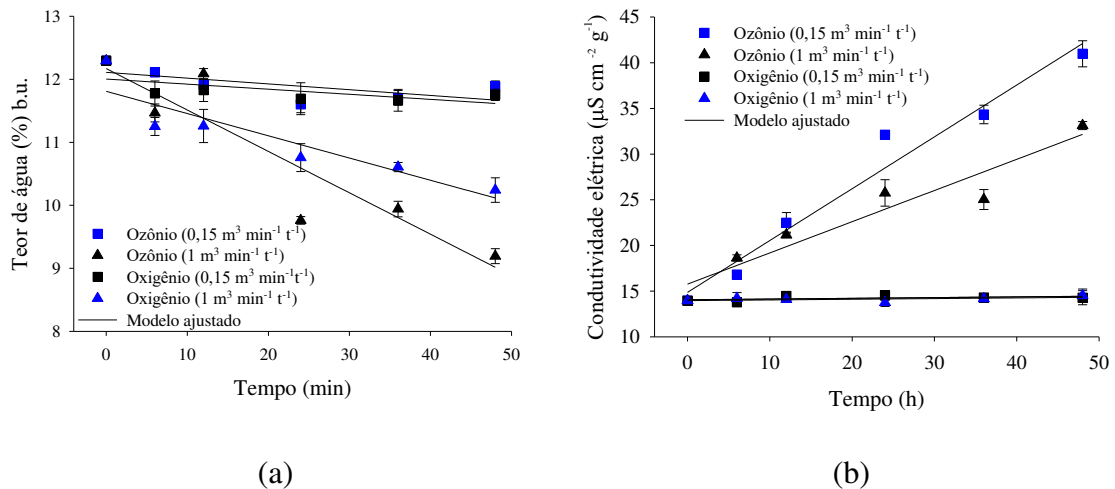
3.3.2. Teor de água

Para a variável teor de água, o período de exposição ao ozônio e ao oxigênio não afetou significativamente os grãos quando o gás foi injetado na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (Tabela 4). Quando o ozônio foi injetado na vazão específica de $1,00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, houve redução do teor de água em função do período de exposição no tratamento com ozônio e oxigênio (Tabela 4).

3.3.3. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi alterada em ambas as condições de tratamento com o gás ozônio ($0,15$ e $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) em contrapartida a exposição ao oxigênio nas mesmas vazões específicas não provocou alterações significativas (Tabela 4 e Figura 6b). Observou-se aumento linear nos valores de condutividade em função do período de exposição ao ozônio (Figura 6b). As amostras tratadas com gás ozônio injetado na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ apresentaram maiores valores de condutividade em relação as amostras submetidas ao tratamento com gás ozônio na vazão específica de $1,00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ à medida que se aumentou o período de exposição (Figura 6b).

Figura 6 – Teor de água (a) e condutividade elétrica (b) dos grãos de milho de pipoca em função do período de exposição ao gás ozônio.



Fonte: Silva (2022).

3.3.4. Cor

Em relação à cor dos grãos de milho de pipoca, o período de exposição ao gás ozônio e ao oxigênio não promoveu alterações na tonalidade de cor (h^*), saturação de cor (C^*) e diferença de cor (ΔE^*), em ambas as vazões específicas adotadas ($0,15$ e $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) (Tabela 4). No que se refere à pipoca, apenas a tonalidade de cor (h^*) apresentou variação em função do período de exposição ao gás ozônio. À medida que elevou o período de exposição ao ozônio, houve redução da tonalidade de cor (h^*) da pipoca (Tabela 5). O aspecto visual da pipoca obtida a partir de grãos submetidos ou não à ozonização, nas diferentes condições, é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Grãos de milho de pipoca estourados expostos ao ozônio e ao oxigênio em diferentes intervalos de tempo e vazões.



Fonte: Silva (2022).

4. Discussão

4.1. Saturação dos grãos com gás ozônio

Os resultados obtidos para a cinética de saturação dos grãos de milho de pipoca seguem o mesmo comportamento já reportado em outras investigações científicas que estudaram o processo de saturação de grãos com gás ozônio (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003; Hardin et al., 2010; Silva et al., 2019). Ficou evidente neste estudo que mesmo em vazões específicas de ar distintas, o escoamento do ozônio pela massa de grãos ocorre em duas fases. No primeiro momento, a interação do ozônio com os grãos é muito intensa e o gás se degrada rapidamente em oxigênio. No segundo momento, após todos os sítios ativos do produto terem reagido com ozônio, o gás passa a escoar livremente pela massa de grãos, sendo o indicativo de que foi atingido o estado de saturação (Mendez et al., 2003).

A primeira fase do processo de saturação dos grãos ficou mais evidente, quando se utilizou a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (Figura 2a). Nessa vazão específica, o tempo de residência do ozônio com os grãos foi maior (6,72 min), em relação ao tempo de residência do gás ozônio quando injetado na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (1,12 min). Um maior tempo de residência implica em maior tempo de contato e maiores taxas de reação do ozônio com os grãos, o que favorece a decomposição do gás (Hardin et al., 2010; Silva et al., 2020). Tal fato permite explicar a razão pela qual o tempo de saturação para a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ foi superior (3,59 h), com menor concentração de saturação ($8,59 \text{ mg L}^{-1}$), em relação aos resultados obtidos para a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$.

O cálculo da massa total de ozônio injetada nos grãos e do consumo de ozônio pela massa de grãos também permite mostrar qual é a influência de diferentes vazões específicas no processo de saturação. Quando se utilizou a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, a massa total de ozônio injetada foi 7,5 vezes (138,24 g) ao valor obtido para a vazão de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (18,43 g). Entretanto, o consumo de ozônio pela massa de grãos apresentou comportamento

inverso. Na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ foi observado maiores valores de consumo de ozônio pela massa de grãos em comparação ao tratamento com vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (Figura 2a; Tabela 1). Quando se utiliza vazões específicas maiores, a massa de grãos atinge o estado de saturação em menor tempo. Entretanto, há uma maior demanda de oxigênio para suprir a produção de ozônio. Isso implica em maiores gastos, principalmente em sistemas de geração de ozônio que utilizam oxigênio industrial como insumo. Por outro lado, quando se utiliza vazões específicas menores, o tempo requerido para saturar a massa de grãos e, conseqüentemente, realizar o tratamento será maior.

4.2. Controle de *A. flavus* em grãos de milho de pipoca com ozônio

Os resultados referentes à redução do percentual de infecção dos grãos de milho por *A. flavus* podem ser atribuídos ao potencial de oxidação do gás ozônio (2,07 mV) (McKenzie et al., 1997; Rositano et al., 1998; Choi et al., 2002; Parsons et al., 2004). Investigações científicas anteriores já demonstraram que o gás ozônio foi eficiente na inativação de fungos em amendoim (Alencar et al., 2012; Ferreira et al., 2020), castanhas (Oliveira et al., 2020), grãos de trigo (Wu et al., 2006), de arroz (Savi et al., 2020; Luz et al., 2021) e de milho comum (Ribeiro et al., 2021). O ozônio molecular e os radicais livres gerados durante a sua decomposição atuam sobre os constituintes da membrana e da parede celular dos microrganismos. Isso afeta a integridade celular, implicando na liberação de constituintes intracelulares (Wen et al., 2021; Liang et al., 2021). Dessa forma, justifica-se a inativação de *A. flavus* nos grãos de milho de pipoca. É importante mencionar que a vazão específica não influenciou a redução do percentual de infecção dos grãos por *A. flavus*.

4.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

4.3.1. Expansão dos grãos de milho de pipoca

O volume de expansão é uma variável de qualidade que engloba o volume de floco e a porcentagem de grãos não estourados. A redução do volume de expansão foi observada apenas nos grãos de milho de pipoca expostos ao ozônio na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Comportamento similar foi observado para o volume de floco, sendo que a porcentagem de grãos não estourados não variou para as diferentes vazões específicas. Isso comprova que a redução do volume de expansão é função apenas da redução do volume do floco. Esse resultado sugere que adotar menores vazões específicas podem resultar na mesma eficácia no controle de *A. flavus*, sem incorrer em custos desnecessários e prejudicar a qualidade do produto.

A redução do volume do floco e, conseqüentemente, do volume de expansão está relacionada à redução do teor de água dos grãos (Gökmen, 2004) e, possivelmente, à integridade física dos grãos (Pohndorf et al., 2019). Apesar de ter sido observada uma redução do volume de expansão também no tratamento controle, a tendência observada nos grãos tratados com ozônio foi mais acentuada. Na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, associada ao período de exposição de 48 h, foi observado valores de volume de expansão inferiores a 30 mL g^{-1} , o que, de acordo com a Instrução Normativa N° 61/ 2011 (MAPA, 2011), implica em enquadramento como fora do tipo para fins de comercialização. Essa redução no volume de expansão pode estar associada a possível efeito negativo do ozônio no que se refere à integridade física dos grãos, aumentando-se, dessa forma, a fragilidade do pericarpo.

A integridade do pericarpo dos grãos é o principal requisito para que ocorra o processo de expansão (Sweley et al., 2013). Grãos que apresentam um pericarpo mais frágil durante o processo de expansão podem apresentar alívio de pressões internas antes do estouro e, por consequência, menores valores de volume de expansão. Pohndorf et al. (2019) observaram este fenômeno quando avaliaram a influência da temperatura e velocidade do ar de secagem nas

propriedades de expansão de grãos de pipoca vermelha. Segundo estes autores, quando os grãos são submetidos a temperaturas de 70 a 100 °C, pode ocorrer a formação de trincas e rachaduras. Tais trincas e rachaduras proporcionam o alívio de pressões internas nos locais danificados antes do grão estourar, reduzindo-se, dessa forma, o rendimento na expansão.

4.3.2. Teor de água

Quando se utilizou a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, era esperado que não fosse observado variação no teor de água, pois esta vazão específica se encontra dentro da faixa recomendada para aeração de grãos (Weber, 2005; Kaliyan et al., 2007; Olatunde et al., 2016; Yang et al., 2017; Binelo et al., 2019). O objetivo da operação de aeração é de homogeneizar a temperatura e a umidade relativa do ar intergranular numa massa grãos armazenados, sem interferir no teor de água dos grãos. A redução no teor de água dos grãos observado no tratamento com a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ se deve ao fato de que esta vazão é empregada em situações onde se busca a secagem dos grãos (Jayas & White, 2003; GRDC, 2017; Panigrahi et al., 2021). Associado a isso, o fato de ter utilizado oxigênio isento de umidade para gerar ozônio favoreceu a redução do teor de água dos grãos (Oliveira et al., 2020). Mendez et al. (2003) também observaram redução no teor de água dos grãos de milho de pipoca submetidos ao tratamento com gás ozônio em fluxo. Vale ressaltar que essa redução não é exclusivamente ocasionada pelo gás ozônio, mas pela vazão específica de ar adotada. Maiores vazões específicas implicam em maiores valores de coeficientes de transferência de massa, o que explica a redução do teor de água dos grãos tratados com ozônio e oxigênio (vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) (Incropera et al., 1996; Uddin et al., 2016).

4.3.3. Condutividade elétrica

A integridade física de grãos e sementes pode ser mensurada indiretamente pela correlação com valores de condutividade elétrica (Vieira et al., 2001; Fessel et al., 2006). Em função do nível de deterioração dos grãos, quando imersos em água, há a liberação de íons.

Quanto mais comprometida estiver a integridade física dos grãos maior será a liberação de lixiviados e maior será a condutividade elétrica da solução de imersão. Estudos anteriores já demonstraram que o gás ozônio tem influência sobre a condutividade elétrica dos grãos de milho de pipoca (Silva et al., 2019; Silva et al., 2021).

Neste estudo, a condutividade elétrica foi uma variável de qualidade bastante sensível ao tratamento com gás ozônio. Maiores períodos de exposição ao gás ozônio implicaram em maiores valores de condutividade elétrica como verificado na Tabela 3 e Figura 6b. As amostras de grãos expostas ao ozônio aplicado na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ apresentaram valores de condutividade elétrica superior às amostras expostas ao ozônio na vazão de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Isso pode ser explicado pelo fato de que menores valores de vazão específica implicam em menores valores de velocidade intersticial e conseqüentemente maiores valores de tempo de residência do ozônio como apresentado na Tabela 1. Apesar disso, os grãos ozonizados quando se adotou a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ apresentaram maior volume de expansão, em comparação com aqueles tratados na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (Figura 5).

Maiores valores de tempo de residência implicam em uma maior interação do gás ozônio com os grãos, maiores taxas de reação e maior consumo de ozônio pelos grãos como apresentado na Figura 2b e Tabela 1. O gráfico apresentado na Figura 2b, que representa o consumo de ozônio pelos grãos, tem o mesmo comportamento do gráfico da Figura 6b, que representa os valores de condutividade elétrica, quando se compara os tratamentos com ozônio nas duas vazões específicas utilizadas.

Os grãos submetidos à menor vazão específica ($0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) apresentaram maiores valores de consumo de ozônio e maiores valores de condutividade elétrica da solução de imersão (Tabela 2). Em contrapartida, a adoção da maior vazão específica ($1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$) implicou em menores valores de condutividade elétrica e menores valores de consumo de ozônio pela massa de grãos. A partir das análises de qualidade referentes a expansão dos grãos

de milho, pode-se inferir que o aumento observado nos valores de condutividade elétrica, principalmente nos tratamentos com a vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, não foi o responsável pela redução observada no volume de expansão dos grãos e volume de floco. Possivelmente, a redução no teor de água teve maior influência na expansão dos grãos em relação a condutividade elétrica.

4.3.4. Cor

A cor é uma das variáveis de qualidade de grande interesse, principalmente em alimentos prontos para o consumo, como é o caso da pipoca já estourada (Ertas et al., 2009; Paraginski et al., 2016; Cañizares et al., 2020). Os grãos de milho de pipoca não apresentaram nenhuma alteração nos parâmetros de cor estudados em todos os tratamentos conduzidos. Resultados semelhantes também foram encontrados por Silva et al. (2021), que avaliaram a cor de grãos de milho de pipoca expostos ao gás ozônio em sistema de injeção de ozônio a baixas pressões. No presente estudo, além da cor dos grãos foi também avaliada a cor da pipoca estourada. Na pipoca estourada, também não foi observada alteração na saturação de cor (C^*) e diferença de cor (ΔE^*). Entretanto no tratamento com ozônio para a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, foi observada redução nos valores de tonalidade de cor (h^*) em função do período de exposição. Estudos anteriores já demonstraram que o ozônio foi responsável por aumentar os valores de L^* (luminosidade) e diminuir o amarelecimento das amostras de farinha de milho e sorgo (Marston et al., 2015; Zhu, 2018).

5. Conclusão

A aplicação do gás ozônio em diferentes vazões específicas influenciou o processo de saturação dos grãos de milho de pipoca. A injeção de ozônio na menor vazão específica implicou em um processo de saturação da massa de grãos mais lento. Em relação a redução do percentual de infecção por *A. flavus*, ficou evidente que a ozonização, nas duas vazões específicas adotadas, foi eficiente. Entretanto, na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ foi observada alterações na expansão, teor de água e condutividade elétrica dos grãos. Foi possível concluir com este estudo que aplicar o ozônio na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ é eficiente na inativação de *A. flavus* e não prejudica a qualidade dos grãos de milho de pipoca.

Referências

- Abdel-Fattah, H. M., Kamel, Y. Y., Megalla, S. E., & Hafez, A. H. (1982). Aflatoxin and aflatoxicosis. I. Fungal flora of some food and animal feeds with special references to aflatoxin-producing abilities. *Mycopathologia*, *77*, 129-135.
- Alborch, L., Bragulat, M. R., Castellá, G., Abarca, M. L., & Cabañes, F. J. (2012). Mycobiota and mycotoxin contamination of maize flours and popcorn kernels for human consumption commercialized in Spain. *Food Microbiology*, *32*, 97-103.
- Alconada, T. M., & Moure, M. C. (2022). Deterioration of lipids in stored wheat grains by environmental conditions and fungal infection—A review. *Journal of Stored Products Research*, *95*, 101914.
- Andrade, G. C. R. M., Pimpinato, R. F., Francisco, J. G., Monteiro, S. H., Calori-Domingues, M. A., & Tornisielo, V. L. (2018). Evaluation of mycotoxins and their estimated daily intake in popcorn and cornflakes using LC-MS techniques. *LWT*, *95*, 240-246.
- ASAE - American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture measurement—Unground grain and seeds. *Standards*, 563-563.
- Binelo, M. O., Faoro, V., Kathatourian, O. A., & Ziganshin, B. (2019). Airflow simulation and inlet pressure profile optimization of a grain storage bin aeration system. *Computers and Electronics in Agriculture*, *164*, 104923.
- Bordin, K., Rosim, R. E., Neeff, D. V., Rottinghaus, G. E., & Oliveira, C. A. F. (2014). Assessment of dietary intake of fumonisin B1 in São Paulo, Brazil. *Food Chemistry*, *155*, 174-178.

- BRASIL. Resolução n° 7, de 18 de fevereiro de 2011. Dispõe sobre limites máximos tolerados (LMT) para micotoxinas em alimentos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 2011.
- Cañizares, L. D. C. C., da Silva Timm, N., Ramos, A. H., Neutzling, H. P., Ferreira, C. D., & de Oliveira, M. (2020). Effects of moisture content and expansion method on the technological and sensory properties of white popcorn. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 22, 100282.
- Ceylan, M., & Karababa, E. (2002). Comparison of sensory properties of popcorn from various types and sizes of kernel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 127-133.
- Choi, H., Lim, H. N., Kim, J., Hwang, T. M., & Kang, J. W. (2002). Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57, 81-98.
- Cohen, Y., & Metzner, A. B. (1981). Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds. *AIChE Journal*, 27, 705-715.
- Coppock, R. W., Christian, R. G., & Jacobsen, B. J. (2018). Aflatoxins. In *Veterinary toxicology* (pp. 983-994). Academic Press.
- Covarelli, L., Beccari, G., & Salvi, S. (2011). Infection by mycotoxigenic fungal species and mycotoxin contamination of maize grain in Umbria, central Italy. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2365-2369.
- de Alencar, E. R., Faroni, L. R. D. A., Soares, N. D. F. F., da Silva, W. A., & da Silva Carvalho, M. C. (2012). Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 899-905.

- de Oliveira, G. B., Vieira, C. M. D. C. G., Orlando, R. M., & Faria, A. F. (2017). Simultaneous determination of fumonisins B1 and B2 in different types of maize by matrix solid phase dispersion and HPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, 233, 11-19.
- De Ruyck, K., De Boevre, M., Huybrechts, I., & De Saeger, S. (2015). Dietary mycotoxins, co-exposure, and carcinogenesis in humans: Short review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 766, 32-41.
- Dowd, P. F., & Johnson, E. T. (2010). Field incidence of mycotoxins in commercial popcorn and potential environmental influences. *Mycotoxin Research*, 26, 15-22.
- D'Ovidio, K. L., Trucksess, M. W., Devries, J. W., & Bean, G. (2007). Effects of irradiation on fungi and fumonisin B1 in corn, and of microwave-popping on fumonisins in popcorn. *Food additives and contaminants*, 24, 735-743.
- EC. EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation n. 165/2010 of 26 February 2010 amending Regulation EC n. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards aflatoxins. *Official Journal of the European Union*, v. 50, p. 8-12, 2010.
- EN, B. (1991). 1-7: 2006: Eurocode 1: Actions on Structures: Part 1-7: General actions- Accidental actions. *British Standards Institution, London*.
- Ertas, N., Soylu, S., & Bilgicli, N. (2009). Effects of kernel properties and popping methods on popcorn quality of different corn cultivars. *Journal of Food Process Engineering*, 32, 478-496.
- Ferreira, W. F. D. S., de Alencar, E. R., Blum, L. E. B., Ferreira, M. D. A., Mendonca, M. A., Racanicci, A. M. C., & Urruchi, W. M. I. (2021). Ozonation of Brazil nuts in aqueous media at different pH levels: Ozone decomposition, *Aspergillus flavus* inactivation, and

effects on nut color and crude oil lipid profile. *Ozone: Science & Engineering*, 43, 351-362.

Fessel, S. A., Vieira, R. D., Cruz, M. C. P. D., Paula, R. C. D., & Panobianco, M. (2006).

Electrical conductivity testing of corn seeds as influenced by temperature and period of storage. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41, 1551-1559.

García-Pinilla, S., Gutiérrez-López, G. F., Hernández-Sánchez, H., Cález-Ramírez, G., García-Armenta, E., & Alamilla-Beltrán, L. (2021). Quality parameters and morphometric characterization of hot-air popcorn as related to moisture content. *Drying Technology*, 39, 77-89.

Gizachew, D., Chang, C. H., Szonyi, B., De La Torre, S., & Ting, W. T. E. (2019). Aflatoxin B1 (AFB1) production by *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* on ground Nyjer seeds: The effect of water activity and temperature. *International Journal of Food Microbiology*, 296, 8-13.

Gökmen, S. (2004). Effects of moisture content and popping method on popping characteristics of popcorn. *Journal of Food Engineering*, 65, 357-362.

Goneli, A. L. D., Correa, P. C., Resende, O., & Neto, S. R. (2007). Electrical conductivity for quality evaluation of popcorn kernels subjected to mechanical damage. *Biosystems Engineering*, 96, 361-367.

GRDC. GRDC grain storage GrowNotes national. Grain Research and Development Corporation (2017). Retrieved from https://Grdc.Com.Au/_data/Assets/Pdf_file/0019/244045/GRDC-Grain-Storage-GrowNotes-National.Pdf June

GUIDANCE, FDA Mycotoxin Regulatory. A Guide for Grain Elevators. Feed Manufacturers, Grain Processors and Exporters, 2011.

Hafeez, A., Shezad, N., Javed, F., Fazal, T., ur Rehman, M. S., & Rehman, F. (2021).

Developing multiplexed plasma micro-reactor for ozone intensification and wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 162, 108337.

Hardin et al., J.A. Hardin, C.L. Jones, E.L. Bonjour, R.T. Noyes, R.L. Beeby, D.A. Eltiste, S. Decker. (2010). Ozone fumigation of stored grain; closed-loop recirculation and the rate of ozone consumption *Journal of Stored Products Research*, 46,149-154

Hussein, H. S., & Brasel, J. M. (2001). Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology*, 167, 101-134.

Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (1996). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (Vol. 6). New York: Wiley.

Ismail, A., Gonçalves, B. L., de Neeff, D. V., Ponzilacqua, B., Coppa, C. F., Hintzsche, H., ... & Oliveira, C. A. (2018). Aflatoxin in foodstuffs: Occurrence and recent advances in decontamination. *Food Research International*, 113, 74-85.

J. Rositano, B.C. Nicholson & P. Pieronne (1998) Destruction of cyanobacterial toxins by ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 20, 223-238.

Jayas, D. S., & White, N. D. (2003). Storage and drying of grain in Canada: low cost approaches. *Food Control*, 14, 255-261.

Kaliyan, N., Morey, R. V., Wilcke, W. F., Carrillo, M. A., & Cannon, C. A. (2007). Low-temperature aeration to control Indianmeal moth, *Plodia interpunctella* (Hübner), in stored grain in twelve locations in the United States: a simulation study. *Journal of Stored Products Research*, 43, 177-192.

Karababa, E. (2006). Physical properties of popcorn kernels. *Journal of Food Engineering*, 72, 100-107.

- Katta, S. K., Eskridge, K. M., & Bullerman, L. B. (1995). Mold content of commercial popcorn. *Journal of Food Protection*, *58*, 1014-1017.
- Kells, S. A., Mason, L. J., Maier, D. E., & Woloshuk, C. P. (2001). Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. *Journal of Stored Products Research*, *37*, 371-382.
- Khadre, M. A., Yousef, A. E., & Kim, J. G. (2001). Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, *66*, 1242-1252.
- Liang, Z., Xu, X., Cao, R., Wan, Q., Xu, H., Wang, J., ... & Wen, G. (2021). Synergistic effect of ozone and chlorine on inactivating fungal spores: Influencing factors and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, *420*, 126610.
- Liu, H. H., Wu, Y. C., & Chen, H. L. (2007). Production of ozone and reactive oxygen species after welding. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *53*, 513-518.
- Luz, S. R., Villanova, F. A., Rockembach, C. T., Ferreira, C. D., Dallagnol, L. J., Monks, J. L. F., & de Oliveira, M. (2022). Reduced of mycotoxin levels in parboiled rice by using ozone and its effects on technological and chemical properties. *Food Chemistry*, *372*, 131174.
- MAPA, 2011. MAPA. Normative Instruction N° 61. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento MAPA (December 22, 2011) Available in:
<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=263800632>, Accessed 19th November 2021.

- Marston, K., Khouryieh, H., & Aramouni, F. (2015). Evaluation of sorghum flour functionality and quality characteristics of gluten-free bread and cake as influenced by ozone treatment. *Food Science and Technology International*, *21*, 631-640.
- Martins, F. A., Ferreira, F. M. D., Ferreira, F. D., Bando, É., Nerilo, S. B., Hirooka, E. Y., & Machinski Jr, M. (2012). Daily intake estimates of fumonisins in corn-based food products in the population of Parana, Brazil. *Food Control*, *26*, 614-618.
- McKenzie, K. S., Sarr, A. B., Mayura, K., Bailey, R. H., Miller, D. R., Rogers, T. D., ... & Phillips, T. D. (1997). Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. *Food and Chemical Toxicology*, *35*, 807-820.
- Mehta, D., & Hawley, M. C. (1969). Wall effect in packed columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *8*, 280-282.
- Mendez, F., Maier, D. E., Mason, L. J., & Woloshuk, C. P. (2003). Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. *Journal of Stored Products Research*, *39*, 33-44.
- Michel, B. E., & Radcliffe, D. (1995). A computer program relating solute potential to solution composition for five solutes. *Agronomy Journal*, *87*, 126-130.
- Mir, S. A., Dar, B. N., Shah, M. A., Sofi, S. A., Hamdani, A. M., Oliveira, C. A., ... & Sant'Ana, A. S. (2021). Application of new technologies in decontamination of mycotoxins in cereal grains: challenges, and perspectives. *Food and Chemical Toxicology*, 111976.
- Mohapatra, D., Kumar, S., Kotwaliwale, N., & Singh, K. K. (2017). Critical factors responsible for fungi growth in stored food grains and non-chemical approaches for their control. *Industrial Crops and Products*, *108*, 162-182.

- Mostafidi, M., Sanjabi, M. R., Shirkhan, F., & Zahedi, M. T. (2020). A review of recent trends in the development of the microbial safety of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, *103*, 321-332.
- Neme, K., & Mohammed, A. (2017). Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as a mitigation strategies. A review. *Food Control*, *78*, 412-425.
- Olatunde, G., Atungulu, G. G., & Sadaka, S. (2016). CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. *Biosystems engineering*, *151*, 286-297.
- Oliveira, J. M., de Alencar, E. R., Blum, L. E. B., de Souza Ferreira, W. F., Botelho, S. D. C. C., Racanicci, A. M. C., ... & da Silva, C. R. (2020). Ozonation of Brazil nuts: Decomposition kinetics, control of *Aspergillus flavus* and the effect on color and on raw oil quality. *LWT*, *123*, 109106.
- Panigrahi, S. S., Singh, C. B., & Fielke, J. (2021). Strategies to mitigate dead-zones in on-farm stored grain silos fitted with aeration ducting modelled using computational fluid dynamics. *Biosystems Engineering*, *205*, 93-104.
- Paraginski, R. T., de Souza, N. L., Alves, G. H., Ziegler, V., de Oliveira, M., & Elias, M. C. (2016). Sensory and nutritional evaluation of popcorn kernels with yellow, white and red pericarps expanded in different ways. *Journal of Cereal Science*, *69*, 383-391.
- Parsons, S. (Ed.). (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing.

- Piechowiak, T., Grzelak-Błaszczak, K., Sójka, M., & Balawejder, M. (2020). Changes in phenolic compounds profile and glutathione status in raspberry fruit during storage in ozone-enriched atmosphere. *Postharvest Biology and Technology*, *168*, 111277.
- Pitt, J. I., & Hocking, A. D. (2009). *Fungi and food spoilage* (Vol. 519, p. 388). New York: Springer.
- Pitt, J. I., Hocking, A. D., & Glenn, D. R. (1983). An improved medium for the detection of *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus*. *Journal of Applied Bacteriology*, *54*, 109-114.
- Pohndorf, R. S., Lang, G. H., Ferreira, C. D., Ziegler, V., Goebel, J. T., & de Oliveira, M. (2019). Kinetic evaluation and optimization of red popcorn grain drying: Influence of the temperature and air velocity on the expansion properties and β -carotene content. *Journal of Food Process Engineering*, *42*, e13204.
- Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., ... & Somiya, I. (1996). Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone: Science & Engineering*, *18*, 209-229.
- Ribeiro, D. F., Faroni, L. R. D. A., Pimentel, M. A. G., Prates, L. H. F., Heleno, F. F., & De Alencar, E. R. (2022). Ozone as a fungicidal and detoxifying agent to maize contaminated with fumonisins. *Ozone: Science & Engineering*, *44*, 38-49.
- Ropelewska, E. (2019). Post-harvest assessment of wheat and barley kernel infections with fungi of the genus *Fusarium* using thermal analysis. *Journal of Stored Products Research*, *83*, 61-65.
- Savi, G. D., Gomes, T., Canever, S. B., Feltrin, A. C., Piacentini, K. C., Scussel, R., ... & Angioletto, E. (2020). Application of ozone on rice storage: A mathematical modeling

of the ozone spread, effects in the decontamination of filamentous fungi and quality attributes. *Journal of Stored Products Research*, 87, 101605.

Silva, M. V. A., Faroni, L. R. A., Martins, M. A., Sousa, A. H., & Bustos-Vanegas, J. D. (2020). CFD simulation of ozone gas flow for controlling *Sitophilus zeamais* in rice grains. *Journal of Stored Products Research*, 88, 101675.

Silva, M. V. A., Faroni, L. R. A., Sousa, A. H., Prates, L. H. F., & Abreu, A. O. (2019). Kinetics of the ozone gas reaction in popcorn kernels. *Journal of Stored Products Research*, 83, 168-175.

Silva, M. V. D. A., Faroni, L. R. D. A., de Alencar, E. R., de Sousa, A. H., Cecon, P. R., Nogueira, J. V. F., & Mason Filho, V. (2022). Ozone Injection at Low Pressure: Decomposition Kinetics, Control of *Sitophilus zeamais*, and Popcorn Kernel Quality. *Ozone: Science & Engineering*, 44, 66-78.

Soylu, S., & Tekkanat, A. (2007). Interactions amongst kernel properties and expansion volume in various popcorn genotypes. *Journal of Food Engineering*, 80, 336-341.

Sweley, J. C., Rose, D. J., & Jackson, D. S. (2013). Quality traits and popping performance considerations for popcorn (*Zea mays everta*). *Food Reviews International*, 29, 157-177.

Systat Software. (2011). SigmaPlot for windows version 12.0.

Uddin, Z., Suppakul, P., & Boonsupthip, W. (2016). Effect of air temperature and velocity on moisture diffusivity in relation to physical and sensory quality of dried pumpkin seeds. *Drying Technology*, 34, 1423-1433.

Van Leeuwen, J. (2015). Proposed OS&E requirement: measuring ozone dosage. *Ozone: Science & Engineering*, 37, 191-192.

- Venegas, J. G., Harris, R. S., & Simon, B. A. (1998). A comprehensive equation for the pulmonary pressure-volume curve. *Journal of Applied Physiology*, *84*, 389-395.
- Vieira, R. D., Tekrony, D. M., Egli, D. B., & Rucker, M. (2001). Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. *Seed Science and Technology*, *599-608*.
- Vieira, R. D., Tekrony, D. M., Egli, D. B., & Rucker, M. (2001). Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. *Seed Science and Technology*, *599-608*.
- Watson, I., Kamble, P., Shanks, C., Khan, Z., & El Darra, N. (2020). Decontamination of chilli flakes in a fluidized bed using combined technologies: Infrared, UV and ozone. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *59*, 102248.
- Weber, É. A. (2005). *Exelência em beneficiamento e armazenagem de grãos*. Salles.
- Wen, G., Liang, Z., Xu, X., Cao, R., Wan, Q., Ji, G., ... & Huang, T. (2020). Inactivation of fungal spores in water using ozone: kinetics, influencing factors and mechanisms. *Water Research*, *185*, 116218.
- Wild, C. P., & Gong, Y. Y. (2010). Mycotoxins and human disease: a largely ignored global health issue. *Carcinogenesis*, *31*, 71-82.
- Wit, M., Ochodzki, P., Warzecha, R., Goliński, P., Waśkiewicz, A., Mirzwa-Mróz, E., & Wakuliński, W. (2018). The risks of sweet corn and popcorn contamination by fumonisin FB1 produced due to *Fusarium verticillioides* infection. *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus*, *17*, 145-155.

- Wu, J., Doan, H., & Cuenca, M. A. (2006). Investigation of gaseous ozone as an anti-fungal fumigant for stored wheat. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81, 1288-1293.
- Yang, Y., Wilson, L. T., Arthur, F. H., Wang, J., & Jia, C. (2017). Regional analysis of bin aeration as an alternative to insecticidal control for post-harvest management of *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhizopertha dominica* (F.). *Ecological Modelling*, 359, 165-181
- Zhu, F. (2018). Effect of ozone treatment on the quality of grain products. *Food Chemistry*, 264, 358-366.

CAPITULO 3

Injeção de ozônio a baixas pressões: cinética de decomposição, controle de *Sitophilus zeamais* e qualidade de milho de pipoca

O objetivo deste estudo foi caracterizar a cinética de decomposição do gás ozônio (O_3) injetado a baixa pressão no controle de *Sitophilus zeamais* e o seu efeito na qualidade dos grãos de milho de pipoca. A ozonização dos grãos foi feita em câmara hipobárica com volume de 70 L. Foram utilizadas amostras de 5,0 kg de grãos embalados em sacos de polipropileno trançado. A pressão interna da câmara foi reduzida para 250 hPa e o O_3 injetado nas concentrações de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 $mg L^{-1}$ até atingir a pressão de 940 hPa. O decaimento da concentração de ozônio dentro da câmara e da embalagem foi monitorado. As variáveis de qualidade analisadas incluíram o volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor dos grãos de milho de pipoca. A cinética de decomposição do ozônio obedeceu ao modelo de primeira ordem para todas as concentrações estudadas. Os valores de constante da taxa de decomposição (k) encontrados variaram de 0,030 a 0,014 min^{-1} , dentro da embalagem e de 0,030 a 0,015 min^{-1} dentro da câmara. Os tempos de meia vida do ozônio variaram de 22,7 a 49,86 min dentro da embalagem e de 20,6 a 46,5 min no interior da câmara. O gás ozônio aplicado em sistemas de injeção a baixa pressão, a 13,0 $mg L^{-1}$, controlou 94,45% dos insetos na massa de grãos. A injeção do gás ozônio a baixa pressão não alterou o volume de expansão, teor de água e condutividade elétrica dos grãos de milho de pipoca.

Palavras-chave: Câmara hipobárica. Ozonização. *Zea mays everta*. Caruncho do milho. Armazenamento.

1. Introdução

O gás ozônio é uma forma de proteção e de descontaminação que tem sido utilizada em frutas, vegetais e alimentos secos (Mostafidi et al., 2020; Piechowiak et al., 2020; Watson et al., 2020). Em alimentos secos, tais como grãos e especiarias, o ozônio na forma gasosa é aplicado para degradação de micotoxinas (Afsah-Hejri et al., 2020), de resíduos de agrotóxicos (Freitas et al., 2017; Ávila et al., 2017), no controle de fungos (Ferreira et al., 2020) e de insetos-pragas (Moraglio et al., 2018; Silva et al., 2020). Melhorar as formas de aplicação do gás ozônio e viabilizar sua utilização na proteção de grãos armazenados tem sido objetivo de muitas pesquisas.

O tempo de meia vida do gás ozônio sob pressão atmosférica é de 20 a 40 min e na presença de material biológico este tempo é reduzido (Kells et al., 2001; Pandiselvam et al., 2015). Em função desse comportamento, a aplicação do ozônio em grãos tem sido feita de forma contínua, através da movimentação forçada de ar pela massa de grãos (Pandiselvam et al., 2017; Pandiselvam et al., 2018; Mendez et al., 2003; Silva et al., 2019). Tem sido estudado também a aplicação de gás ozônio em grãos associado a sistemas de recirculação (Hardin et al., 2010), em fluxo contínuo nos transportadores helicoidais de grãos (McDonough et al., 2011) e durante a secagem em leito fixo (Granella et al., 2018).

Outra estratégia que ainda precisa ser explorada é aplicação do gás ozônio em sistemas fechados sobre pressão controlada. A utilização do ozônio em altas pressões (500 MPa) já demonstrou ser eficiente na descontaminação microbiológica de alimentos frescos (Markland et al., 2013). Baixas pressões (0,66 hPa) tem sido associada a outras tecnologias, como de plasma frio para a inativação de microrganismos. Resultados satisfatórios foram obtidos quando se analisaram a inativação de fungos do gênero *Aspergillus* e *Penicillium* em lentilha, feijão, soja (Selcuk et al., 2008), arroz (Thirumdas et al., 2016) e em castanhas (Basaran et al., 2008).

Os efeitos positivos do uso de baixas pressões para desinfestação de frutas frescas (Jiao et al., 2012; Jiao et al., 2013; Thompson et al., 2015; Pristijono et al., 2017) e controle de insetos em grãos (Navarro et al., 2007; Jahromi et al., 2012; Rivera et al., 2014; Kumar et al., 2017) já são conhecidos. A redução da pressão atmosférica na faixa de 66,66 a 133,32 hPa em ambientes de armazenamento, diminui a concentração de oxigênio. Menor concentração de oxigênio no espaço intergranular, reduz a taxa metabólica dos insetos ocasionando a morte (Adler, 2000; Finkelman et al., 2003; Mbata et al., 2004; Finkelman et al., 2006; Navarro et al., 2007; Johnson, 2010; Murdock et al., 2012; Kučerová et al., 2013; Rivera et al., 2014). Espera-se que, ao associar a aplicação do gás ozônio a baixas pressões, o gás tenha maior estabilidade e sua distribuição no interior de produtos embalados seja facilitada.

O milho de pipoca (*Zea mays everta*) é suscetível ao ataque de insetos-praga como o *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). O *S. zeamais* é uma praga primária capaz de perfurar o tegumento dos grãos (Zunjare et al., 2015; Suleiman et al., 2015). O valor comercial do milho de pipoca está relacionado principalmente com o seu volume de expansão. Esta variável qualitativa é diretamente afetada quando a integridade física do tegumento dos grãos é prejudicada por danos mecânicos (Goneli et al., 2007) ou pelo ataque de insetos-praga (Silva et al., 2019b).

O controle tradicional dos insetos-praga é feito com o uso do gás fosfina (PH₃). Entretanto várias pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de indicar métodos alternativos de controle desses insetos (Germinara et al., 2010; Licciardello et al., 2013; Silva et al., 2019; Ribeiro et al., 2020). O ozônio aplicado em fluxo tem demonstrado ser eficiente para controle de insetos-praga em grãos (Xinyi et al., 2019; Silva et al., 2019). Para produtos embalados, a aplicação de gás ozônio associada a baixas pressões pode ser uma estratégia viável.

Para utilizar o ozônio em sistema de injeção a baixas pressões, é fundamental que a cinética de decomposição do gás seja caracterizada, além das possíveis alterações na qualidade

do produto ozonizado. A partir do conhecimento da constante da taxa de reação do ozônio com os grãos neste sistema, é possível realizar dimensionamento de câmaras hipobáricas e estabelecer quantidades adequadas de produtos em uma operação. Dessa forma, este estudo introduz uma estratégia para aplicação de gás ozônio em produtos embalados. A injeção do gás ozônio em sistema com baixas pressões não exige recirculação ou dispositivo de degradação do ozônio residual. Isto é relevante para indústrias de processamento de alimentos. O ozônio residual pode representar riscos à saúde dos trabalhadores, caso a concentração do gás no ambiente seja superior aos limites de exposição estabelecidos pela legislação (Craig et al. 2020; Lefohn et al. 2018). A adoção de sistema de injeção de ozônio utilizando-se baixas pressões pode ser uma alternativa à indústria de alimentos, no intuito de incorporar o gás ozônio ao fluxograma de processamento, minimizando o risco aos trabalhadores.

Os objetivos deste trabalho foram: (i) caracterizar a cinética de decomposição do gás ozônio em sistema a baixa pressão (ii) avaliar a eficácia do ozônio em sistema de injeção a baixa pressão para controlar *S. zeamais* em grãos de milho de pipoca embalados e (iii) avaliar a qualidade dos grãos de milho de pipoca após exposição ao gás ozônio.

2. Metodologia

2.1. Caracterização dos grãos de milho de pipoca

O experimento foi realizado com grãos de milho de pipoca, com teor de água de $12,2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1} \pm 0,3$, em base úmida (b.u.), com volume de expansão de $38,5 \text{ mL } \text{g}^{-1} \pm 0,87$, condutividade elétrica de $10,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \pm 0,78$ e luminisodade (L^*), tonalidade de cor (h^*) e saturação de cor (C^*) iguais a $63,15 \pm 4,61$, $79,07 \pm 1,94$ e $26,01 \pm 1,18$, respectivamente. Os grãos de milho de pipoca foram adquiridos em supermercado local. As amostras foram homogeneizadas e armazenadas a $5 \text{ }^\circ\text{C}$ até o início do experimento.

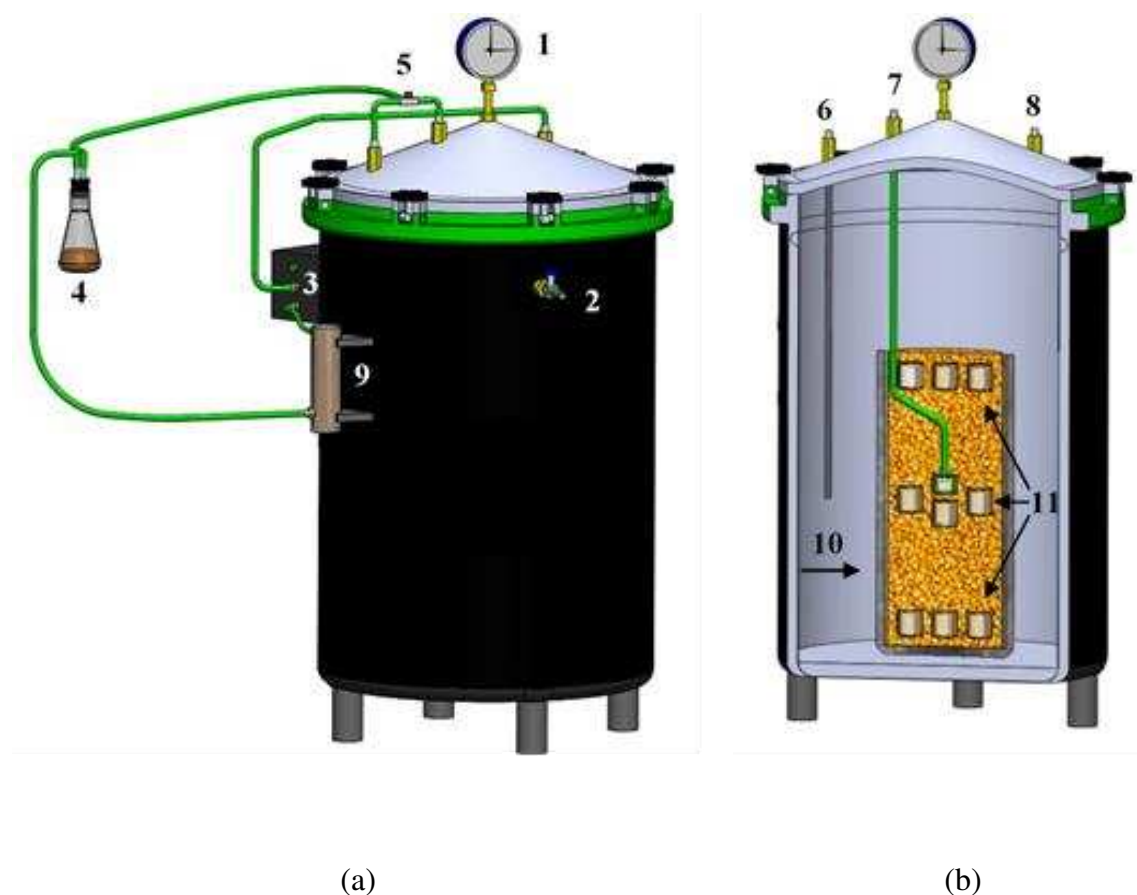
2.2. Procedimento experimental

Para a ozonização dos grãos em sistema fechado com baixa pressão, foi utilizado uma câmara hipobárica modelo CV10 (myOZONE, Jaguariúna, São Paulo, Brasil) (Figura 1). Na câmara de volume interno igual a 70 L, um orifício na parte inferior interligava uma bomba de vácuo de duplo estágio modelo VP 260ND. A bomba de vácuo promovia a redução da pressão interna da câmara de 940 a 250 hPa.

O gás ozônio foi obtido de um gerador por descarga corona, modelo M10 (myOZONE, Jaguariúna, São Paulo, Brasil). Um concentrador de oxigênio modelo Mark 5 Plus (Oxxisul, Curitiba, Paraná, Brasil) produzia oxigênio a uma vazão volumétrica de 1 L min^{-1} para alimentar o gerador de ozônio.

Para o monitoramento da pressão no interior da câmara foi instalado um manômetro (1). Na parte superior do corpo cilíndrico da câmara havia um orifício (2) para realizar a injeção do gás ozônio. O sistema de monitoramento da concentração do ozônio era composto de uma bomba de sucção (3) e erlenmeyer com solução de iodeto de potássio 2% (4). Por meio de uma válvula (5) era possível determinar a concentração do gás dentro da câmara (6) e dentro da embalagem (sacos de polipropileno trançado) que continha os grãos de milho de pipoca (7). Para não alterar a pressão interna da câmara, após reagir com a solução de iodeto de potássio o ozônio residual retornava para a câmara (8). Antes do retorno à câmara, o ozônio residual passava por um reator de carulite (9) para garantir a degradação do ozônio que não tivesse sido retido na solução de iodeto de potássio, a fim de não danificar a bomba de sucção.

Figura 1 – 1- Manômetro; 2 – Entrada de ozônio; 3 – Bomba de sucção; 4 – Erlenmeyer com solução de Iodeto de Potássio (KI); 5 – Válvula; 6 - Leitura de ozônio dentro da câmara; 7 – Leitura de ozônio dentro da embalagem; 8 - Retorno do gás ozônio; 9 – Reator de carulite; 10 – Saco de rafia com milho de pipoca; 11 - Gaiolas com insetos.



Fonte: Silva (2022).

Em cada tratamento, foram inseridos no interior da câmara hipobárica amostras de 5,0 kg de grãos embalados (10). É importante destacar que o material da embalagem utilizado no experimento permitia a troca gasosa. A proporção entre o volume ocupado pelos grãos e o volume interno da câmara foi de 1:10. Após o fechamento da câmara, a pressão interna foi reduzida para 250 hPa e o gás ozônio injetado na vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$, nas concentrações de 5,0; 6,7; 8,5 e $13,0 \text{ mg L}^{-1}$. O tempo necessário para reduzir a pressão interna da câmara para 250 hPa foi de 7 min e o período de injeção das diferentes concentrações do gás ozônio foi de 60 min. A injeção do gás foi interrompida quando a pressão interna da câmara atingia o valor

da pressão atmosférica local, equivalente a 940 hPa. Considerando a concentração de ozônio de 5,0; 6,7; 8,5; e 13,0 mg L⁻¹, na vazão volumétrica de 1,0 L min⁻¹, 60 min de tempo de injeção e 5,0 kg milho de pipoca, as doses de ozônio aplicadas foram de 0,06, 0,08, 0,10 e 0,16 g de ozônio por kg de milho de pipoca, respectivamente (van Leeuwen 2015).

2.2.1. Cinética de decomposição do gás ozônio

Após interromper a injeção do gás ozônio foi feito o monitoramento da concentração dentro da câmara (6) e dentro da embalagem (7) (Figura 1b). Para a determinação da concentração do ozônio, utilizou-se o método iodométrico (Clesceri et al., 2000). A concentração de gás ozônio dentro da câmara e da embalagem que continha os grãos de milho de pipoca foi monitorada até o momento em que não foi mais possível ser quantificada.

Para determinar a taxa de decomposição, modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem (Tabela 1) foram ajustados aos dados de concentração de ozônio, dentro da câmara e da embalagem que continha os grãos, em função do tempo (Wright, 2004). A partir do melhor ajuste e da constante da taxa de decomposição foi determinado o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do gás ozônio, considerando-se o modelo de cinética que melhor se ajustou aos dados.

Tabela 1 – Modelos de cinética de reação e respectivas equações linearizadas utilizados para determinar a taxa de decomposição do ozônio com os tempos de meia-vida correspondentes.

Ordem	Equações diferenciais	Equação integrada e linearizada	Meia-vida (min)
0	$\frac{dC}{dt} = -k$	$C = C_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$\frac{dC}{dt} = -kC$	$\ln C = \ln C_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
2	$\frac{dC}{dt} = -kC^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

C – Concentração de ozônio (mg L^{-1}); k – Constante da taxa de decomposição (s^{-1}); t – tempo (s); C_0 – Concentração inicial de ozônio (mg L^{-1}).

Fonte: Wright (2004).

2.3. Controle de *Sitophilus zeamais*

Os insetos utilizados no experimento foram criados em recipientes de vidro de 0,8 L, sob condições constantes de temperatura (27 ± 2 °C), umidade relativa ($70 \pm 5\%$) e escotofase (24 h) (Sousa et al., 2016; Souza et al 2018b). Grãos de milho de pipoca com 12,2 g 100 g⁻¹ de teor de água (bu) foram usados como substrato alimentar. Os grãos foram mantidos à temperatura de -18 °C até o momento das análises, para evitar a infestação por insetos.

Para determinar a eficiência do tratamento com gás ozônio na mortalidade de insetos adultos de *S. zeamais*, nove gaiolas contendo 20 insetos cada foram inseridas no interior da embalagem. As gaiolas (11) foram dispostas no topo, meio e base da embalagem (Figura 1b), para avaliar a uniformidade de distribuição do gás ozônio injetado na câmara. As gaiolas foram construídas com armação em PVC, e revestidas com tecido do tipo organza para conter os insetos, os grãos e permitir a passagem do gás ozônio nas direções radial e axial. A porcentagem de insetos sobreviventes foi avaliada 48 h depois do período de exposição ao ozônio. Para cada

concentração de ozônio, utilizou-se tratamento controle, em que era injetado oxigênio na câmara hipobárica.

2.4. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

Na avaliação da qualidade dos grãos, foram determinados o volume de expansão, o teor de água, a condutividade elétrica e a cor. Os experimentos relativos às análises de qualidade dos grãos de milho de pipoca foram conduzidos em triplicata e os valores médios e desvio padrão foram calculados. As análises qualitativas foram realizadas imediatamente depois do tratamento com ozônio e depois de 90 dias de armazenamento. O tempo de armazenamento de 90 dias foi definido a partir de investigações científicas anteriores (Allred-Coyle et al. 2001; Katta & Bullerman, 1995). As amostras foram armazenadas em sacos plásticos de 1,0 kg, na temperatura de 25 °C e umidade relativa de 60%. Para cada concentração de ozônio, utilizou-se tratamento controle, em que era injetado oxigênio na câmara hipobárica.

2.4.1. Volume de expansão

A metodologia utilizada na determinação do volume de expansão do milho de pipoca foi a mesma adotada por Mendez et al. (2003), Goneli et al. (2007) e Silva et al. (2019b), utilizando-se amostras de 250 g de grãos. A expansão do milho de pipoca foi realizada em uma máquina Cretors MWVT (Metric Weight Volume Tester). Este dispositivo consiste de um pipocador do tipo batelada que possui um cilindro calibrado para recolher o milho estourado e determinar o volume de expansão em mL g⁻¹.

2.4.2. Teor de água

A determinação do teor de água dos grãos foi feita de acordo com o método padrão descrito pela ASABE (American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2013), em estufa com circulação forçada de ar, a 103 °C, por 72 h. Os resultados foram expressos em base úmida (g 100 g⁻¹ b.u).

2.4.3. Condutividade elétrica

Para a análise de condutividade elétrica, adotou-se metodologia proposta por Vieira et al. (2001). Para cada combinação entre tratamento e período de armazenamento, amostras de 50 grãos foram pesadas e acondicionadas em recipientes de plástico contendo 75 mL de água destilada. Depois disso, as amostras permaneceram em câmara climática tipo BOD a 25 °C, por 24 h. Decorrido esse período, efetuou-se a leitura da condutividade elétrica da solução de imersão em condutivímetro modelo MCA-150 (Tecnoyon, Piracicaba, São Paulo, Brasil), sendo os resultados expressos em $\mu\text{S cm}^{-1}\text{g}^{-1}$.

2.4.4. Cor

A avaliação de cor dos grãos de milho de pipoca foi feita através da leitura direta de reflectância das coordenadas L^* (intensidade de branco a preto), a^* (intensidade de vermelho a verde), e b^* (intensidade de amarelo a azul) utilizando um colorímetro modelo CR410 (Konica Minolta, Osaka, Japão). A partir dos valores de L^* , a^* e b^* foram determinados a tonalidade de cor ou hue angle (h^* , Equação 1), a saturação de cor ou chroma (C^* , Equação 2) e a diferença total de cor (ΔE^* , Equação 3). Para o cálculo da diferença total de cor, utilizaram-se como referência as coordenadas L^* , a^* e b^* de amostras não expostas ao ozônio ou ao oxigênio.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (3)$$

Em que L_0 , a_0 and b_0 são as coordenadas obtidas antes da ozonização dos grãos de milho de pipoca.

2.5 Análise estatística

Os dados referentes ao decaimento da concentração de ozônio foram submetidos à análise de regressão através do software SigmaPlot versão 12.0 (Systat Software Inc, Germany).

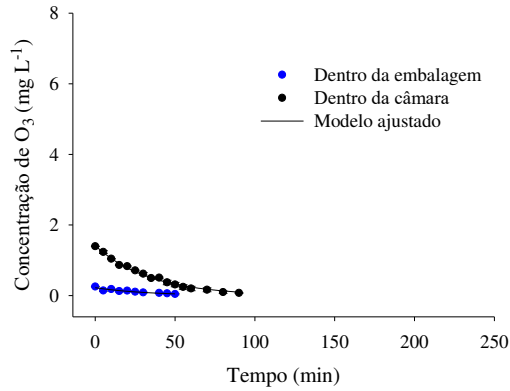
A porcentagem de insetos adultos sobreviventes no controle (oxigênio) e no tratamento (ozônio) foram comparadas pelo teste F com 5% de significância. Os dados dos testes de qualidade foram submetidos a análise de variância (ANOVA de dois fatores) e as médias foram comparadas utilizando-se o teste Tukey com um nível de significância de 5% através do software SigmaPlot versão 12.0.

3. Resultados

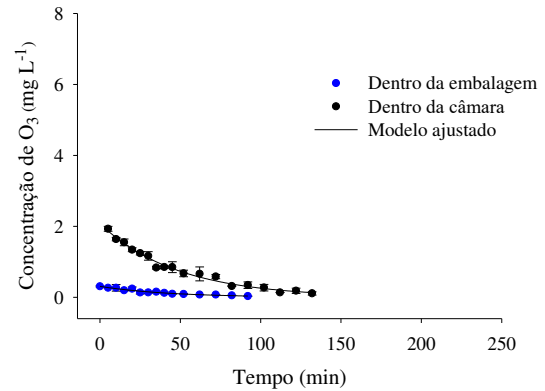
3.1. Cinética de decomposição do gás ozônio

A Figura 2 representa o decaimento da concentração de ozônio no interior da câmara hipobárica e dentro da embalagem para cada concentração de ozônio injetada (5,0; 6,7; 8,6; e 13,0 mg L⁻¹). Na Tabela 2 são apresentadas as equações de regressão que descrevem o decaimento da concentração de ozônio e os respectivos coeficientes de determinação (R^2). Somando-se o período de injeção do gás de 1,0 h, os grãos de milho de pipoca embalados permaneceram expostos ao ozônio por 2,5; 3,2; 4,2 e 4,75 h, nas concentrações de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹, respectivamente (Figura 2a-d).

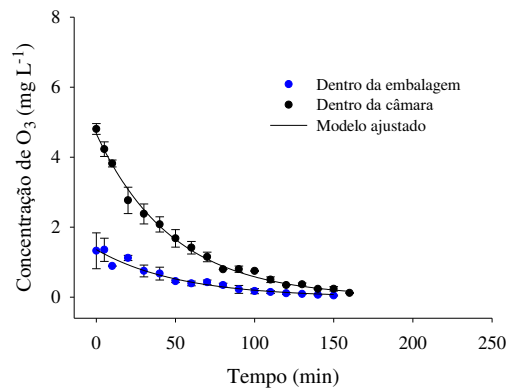
Figura 2 – Decaimento da concentração de ozônio no interior da câmara hipobárica e dentro da embalagem que continha milho de pipoca para as concentrações de 5,0 (a); 6,7 (b); 8,6 (c) e 13,0 mg L⁻¹ (d).



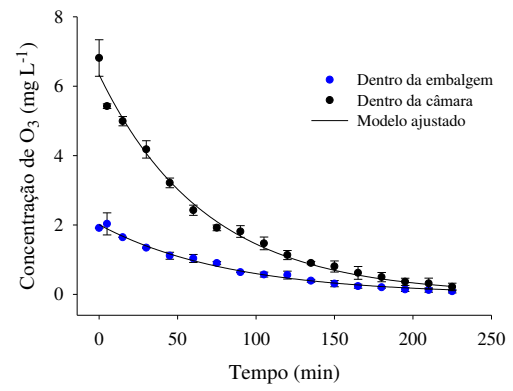
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Silva (2022).

Tabela 2 – Equações de regressão para decaimento da concentração de ozônio no interior da câmara e da embalagem que continha milho de pipoca e respectivos coeficientes de determinação

Tratamentos	Interior da câmara		Dentro da embalagem	
	Modelo ajustado	R^2	Modelo ajustado	R^2
5,0 mg L ⁻¹	$\hat{C}=1,4160e^{-0,0295t}$	0,99	$\hat{C}=0,2240e^{-0,0302t}$	0,87
6,7 mg L ⁻¹	$\hat{C}=2,0762e^{-0,0208t}$	0,98	$\hat{C}=0,3090e^{-0,0229t}$	0,97
8,5 mg L ⁻¹	$\hat{C}=4,6686e^{-0,0208t}$	0,99	$\hat{C}=1,3597e^{-0,0192t}$	0,92
13,0 mg L ⁻¹	$\hat{C}=6,3316e^{-0,0147t}$	0,99	$\hat{C}=2,0094e^{-0,0121t}$	0,99

\hat{C} – Concentração de ozônio estimada (mg L⁻¹)

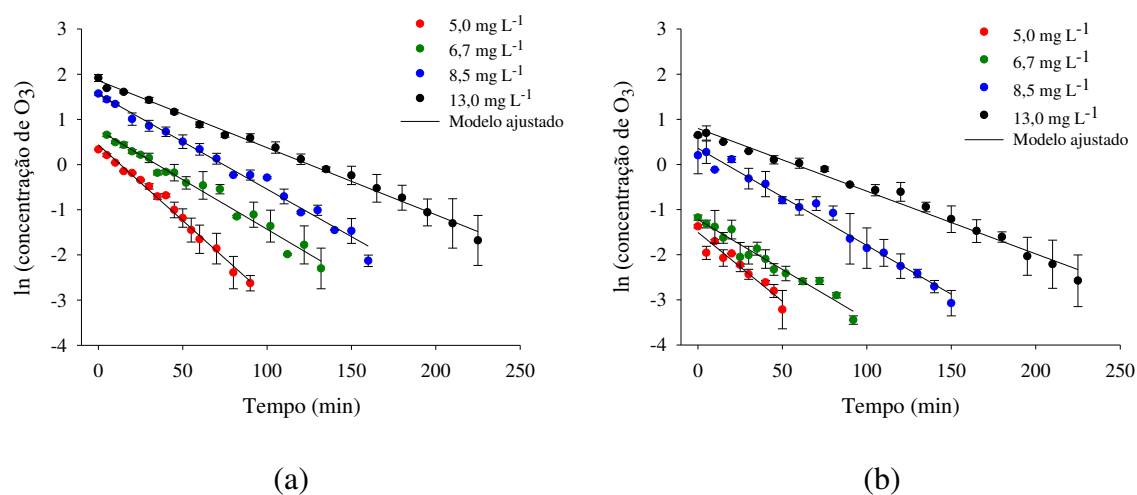
Fonte: Silva (2022).

O modelo cinético de primeira ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados de decaimento da concentração de ozônio no interior da câmara e dentro da embalagem de grãos de milho de pipoca (Tabela 3). A Figura 3 apresenta graficamente o ajuste do modelo de cinética de primeira ordem no interior da câmara e da embalagem de milho de pipoca. A Tabela 3 apresenta os modelos de cinética de reação com o tempo de meia vida ($t_{1/2}$), os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e a raiz quadrada erro médio (RMSE). Os resultados referentes aos modelos cinéticos de ordem zero e segunda ordem são apresentados na Tabela 4 e na Tabela 5, respectivamente.

A constante da taxa de decomposição (k) é dada pelo coeficiente angular da equação de regressão. Os valores de k encontrados variaram de 0,030 a 0,014 min⁻¹ dentro da embalagem e 0,030 a 0,015 min⁻¹ no interior da câmara (Tabela 3). Os tempos de meia vida encontrados variaram de 22,7 a 49,86 min dentro da embalagem e de 20,6 a 46,5 min no interior da câmara (Tabela 3). É importante salientar que à medida que se elevou a concentração de entrada do

ozônio, verificou-se aumento da meia vida do gás, no interior da câmara e da embalagem de grãos de milho de pipoca.

Figura 3 – Ajuste do modelo de cinética de primeira ordem aos dados de decaimento da concentração de ozônio no interior da câmara (a) e da embalagem (b) que continha milho de pipoca para as concentrações de entrada de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹.



Fonte: Silva (2022).

Tabela 3 – Modelo de cinética de primeira ordem para decomposição do gás ozônio em função do tempo (t) no interior da câmara e da embalagem que continha milho de pipoca para as concentrações de entrada de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹.

Tratamentos	Modelo ajustado	t _{1/2} (min)	R ²	RMSE (mg L ⁻¹)
Interior da câmara				
5,0 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 0,440 - 0,034t	20,63	0,98	0,089
6,7 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 0,765 - 0,022t	31,50	0,97	0,132
8,5 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 1,556 - 0,021t	33,00	0,98	0,124
13,0 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 1,859 - 0,015t	46,52	0,99	0,082
Interior da embalagem				
5,0 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = -1,503 - 0,030t	22,72	0,96	0,143
6,7 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = -1,221 - 0,022t	31,36	0,94	0,139
8,5 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 0,359 - 0,021t	32,09	0,98	0,145
13,0 mg L ⁻¹	ln(\hat{C}) = 0,798 - 0,014t	49,86	0,98	0,125

\hat{C} – Concentração estimada de ozônio em mg L⁻¹; t_{1/2} – Tempo de meia-vida do gás ozônio; RSME - raiz quadrada erro médio

Fonte: Silva (2022).

Tabela 4 – Modelo de cinética de ordem zero para decomposição do gás ozônio em função do tempo (t) no interior da câmara e da embalagem que continha milho de pipoca para as concentrações de entrada de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹.

Tratamentos	Modelo ajustado	R ²	RMSE (mg L ⁻¹)
Dentro da câmara			
5,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 1,1426 - 0,0145t$	0,90	0,1197
6,7 mg L ⁻¹	$\hat{C} = -0,0130t + 1,5758$	0,88	0,1767
8,5 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 3,5530 - 0,0260t$	0,85	0,5606
13,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 4,8624 - 0,0252t$	0,84	0,7913
Dentro da embalagem			
5,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,2020 - 0,0033t$	0,84	0,0239
6,7 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,2614 + 0,0028t$	0,86	0,0314
8,5 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 1,0975 - 0,0084t$	0,86	0,1551
13,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = -0,0082t + 1,6527$	0,90	0,1925

\hat{C} – Concentração estimada de ozônio em mg L⁻¹; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida do gás ozônio;
RSME - raiz quadrada erro médio

Fonte: Silva (2022).

Tabela 5 – Modelo de cinética de segunda ordem para decomposição do gás ozônio em função do tempo (t) no interior da câmara e da embalagem que continha milho de pipoca para as concentrações de entrada de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹.

Tratamentos	Modelo ajustado	R ²	RMSE (mg L ⁻¹)
Dentro da câmara			
5,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = -1,2776 + 0,1226t$	0,80	1,5233
6,7 mg L ⁻¹	$\hat{C} = -0,7649 + 0,0548t$	0,80	1,0352
8,5 mg L ⁻¹	$\hat{C} = -0,0336t - 0,7460$	0,70	1,1107
13,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,0153t - 0,4043$	0,79	0,5630
Inside the package			
5,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 2,9550 + 0,3142t$	0,88	1,9202
6,7 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,2349 + 0,5861t$	0,82	3,0114
8,5 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,1019t - 1,9687$	0,76	2,6870
13,0 mg L ⁻¹	$\hat{C} = 0,0374t - 0,9278$	0,78	1,3953

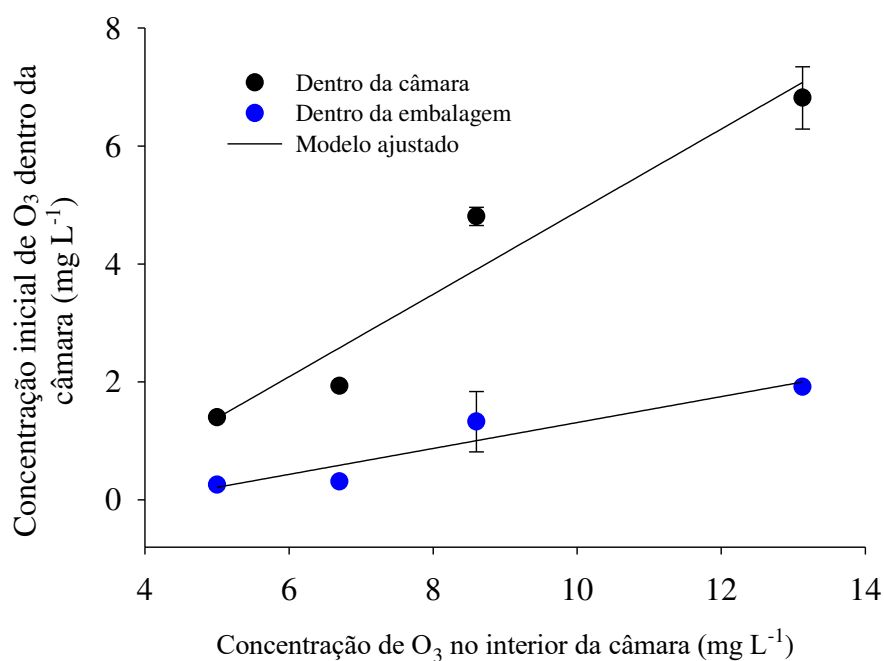
\hat{C} – Concentração estimada de ozônio em mg L⁻¹; $t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida do gás ozônio; RSME - raiz quadrada erro médio

Fonte: Silva (2022).

Na Figura 4 é apresentada a relação entre as concentrações de entrada do gás e as concentrações máximas atingidas no interior da câmara e dentro da embalagem com grãos de milho. Como esperado, para maiores concentrações de entrada do ozônio resultaram em maiores concentrações iniciais do gás no interior da câmara e dentro da embalagem que continha os grãos (Figura 4). As Equações (4) e (5) descrevem a variação da concentração inicial de ozônio no interior da câmara e dentro da embalagem respectivamente, em função da concentração de entrada do ozônio. Observou-se que quanto maior é a concentração de entrada do ozônio, maior é o gradiente de concentração estabelecido no interior da câmara e dentro da

embalagem que continha os grãos (Figura 4). O aumento de uma unidade na concentração de entrada do gás implica em um aumento de $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$ na concentração inicial do ozônio no interior da câmara e dentro da embalagem (Figura 4). Por outro lado, o aumento de uma unidade na concentração de entrada do ozônio implica em aumento de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ na concentração inicial do ozônio no interior da embalagem que continha os grãos (Figura 4).

Figura 4 – Relação entre as concentrações máximas atingidas no interior da câmara e dentro da embalagem que continha grãos de milho de pipoca e as concentrações de entrada do gás ozônio.



Fonte: Silva (2022).

$$\hat{C}_{\text{Interior da câmara}} = 0,70 C_{\text{entrada da câmara}} - 2,11 \quad R^2 = 0,91 \quad (4)$$

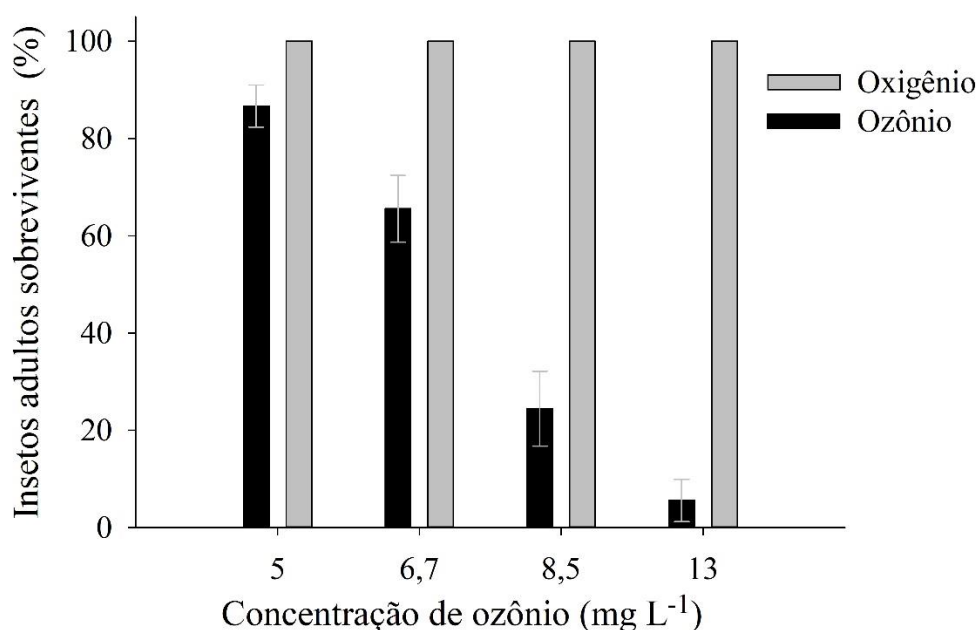
$$\hat{C}_{\text{interior da embalagem}} = 0,22 C_{\text{entrada da câmara}} - 0,88 \quad R^2 = 0,93 \quad (5)$$

3.2. Controle de *Sitophilus zeamais*

Não houve variação significativa na porcentagem de insetos sobreviventes em decorrência da posição (base, meio e topo) das gaiolas no interior da embalagem contendo milho de pipoca, para cada concentração de entrada do gás isoladamente. Por outro lado,

verificou-se diferença significativa ($P < 0,05$) no percentual de insetos sobreviventes quando se comparou os resultados obtidos referentes às diferentes concentrações de entrada do ozônio e os respectivos controles (com oxigênio) (Figura 5). Quando se adotou a concentração de entrada de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, o percentual de insetos sobreviventes foi de $86,66 \pm 12,99\%$, enquanto que para a concentração de entrada de $13,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi de $5,0 \pm 13,23 \%$ (Figura 5). Cada concentração de entrada do ozônio implicou em um período de exposição diferente devido a diferença apresentada na cinética de decomposição de cada concentração. Concentrações de entrada maiores implicaram em decomposição do ozônio mais lenta e conseqüentemente maiores tempos de meia-vida, o que possibilitou maior tempo de contato do gás com os grãos no interior da câmara. Os resultados obtidos indicaram que maiores concentrações de entrada do ozônio implicaram em menores porcentagens de insetos sobreviventes.

Figura 5 – Sobrevivência (%) de insetos adultos de *Sitophilus zeamais* após exposição ao gás ozônio nas concentrações de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹ em sistema com baixa pressão e tempos de exposição de 2,5; 3,2; 4,2 e 4,75 h, respectivamente. Os dados foram plotados a partir de dados não corrigidos e não transformados. O asterisco indica diferença significativa entre cada tratamento e seu controle correspondente de acordo com o teste F a um nível de significância de 5%.



Fonte: Silva (2022).

3.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de volume de expansão, de teor de água e de condutividade elétrica para os grãos milho de pipoca após exposição ao gás ozônio e ao oxigênio e depois de 90 dias de armazenamento. Para volume de expansão, a concentração de 8,5 mg L⁻¹ apresentou diferença significativa ($P < 0,05$) apenas em relação ao período de armazenamento. O volume de expansão reduziu 1,5 mL g⁻¹ após 90 dias em relação ao volume de expansão medido logo após o fim do experimento nas amostras expostas ao ozônio (Tabela 6). A injeção do gás ozônio em baixas pressões para controle de *S. zeamais* em grãos de milho

de pipoca não alterou significativamente ($P > 0,05$) o teor de água dos grãos em todas as concentrações estudadas e seus respectivos períodos de armazenamento.

Para a variável condutividade elétrica, não houve diferença significativa ($P > 0,05$) para as concentrações de entrada de 5,0 e 6,7 mg L⁻¹ e respectivos controles, após a ozonização e decorridos 90 dias de armazenamento. Na concentração de entrada de 8,5 mg L⁻¹, foi observada diferença significativa ($P < 0,05$) no valor de condutividade obtido imediatamente depois da ozonização ($11,39 \pm 0,76 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$) e aquele obtido após 90 dias de armazenamento ($12,62 \pm 0,34 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Na concentração de entrada de 13,0 mg L⁻¹, observou-se diferença significativa ($P < 0,05$) no valor de condutividade obtido imediatamente após a ozonização ($12,41 \pm 0,84 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$) em relação ao tratamento controle ($10,68 \pm 0,25 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Resultado similar foi verificado depois de 90 dias de armazenamento, em que o valor médio da condutividade elétrica nos grãos ozonizados ($12,76 \pm 0,47 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$) diferiu significativamente ($P < 0,05$) daquele obtido nos grãos não ozonizados (controle) ($11,58 \pm 0,45 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$).

Tabela 6 – Valores médios de volume de expansão, de teor de água e de condutividade elétrica de grãos de milho de pipoca ozonizados com diferentes concentrações de entrada em câmara hipobárica, imediatamente depois da exposição (0 dias) e depois de 90 dias de armazenamento.

Tratamentos	Volume de expansão (mL g ⁻¹) [DP]		Teor de água (%) [DP]		Condutividade elétrica (μS cm ⁻¹ g ⁻¹) [DP]	
	0 dias	90 dias	0 dias	90 dias	0 dias	90 dias
	Controle/2,5 h	37,50 [0,00] aA	37,17 [0,76] aA	12,50 [0,11] aA	11,98 [0,14] aA	11,12 [0,27] aA
5,0 mg L ⁻¹ /2,5 h	38,17 [0,50] aA	37,17 [0,29] aA	12,28 [0,15] aA	11,72 [0,36] aA	11,29 [0,22] aA	11,28 [1,02] aA
Controle/3,2 h	37,17 [0,30] aA	37,00 [0,00] aA	12,08 [0,67] aA	12,05 [0,12] aA	10,17 [0,78] aA	11,30 [0,21] aA
6,7 mg L ⁻¹ /3,2 h	36,83 [0,29] aA	37,17 [0,76] aA	12,24 [0,37] aA	12,00 [0,11] aA	10,90 [0,59] aA	11,25 [0,83] aA
Controle/4,2 h	37,83 [1,04] aA	38,00 [0,87] aA	12,36 [0,33] aA	12,02 [0,08] aA	11,00 [0,49] aA	12,16 [0,83] aA
8,5 mg L ⁻¹ /4,2 h	38,67 [0,29] aA	37,17 [0,76] aB	12,35 [0,13] aA	11,72 [0,71] aA	11,39 [0,76] aB	12,62 [0,34] aA
Controle/4,75 h	37,50 [0,50] aA	37,33 [1,53] aA	12,48 [0,07] aA	12,18 [0,30] aA	10,68 [0,25] bA	11,58 [0,45] bA
13,0 mg L ⁻¹ /4,75 h	38,33 [0,29] aA	37,50 [0,58] aA	12,20 [0,27] aA	11,92 [0,48] aA	12,41 [0,84] aA	12,76 [0,47] aA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha para cada variável não diferem estatisticamente pelo teste t a um nível de significância de 5%. [DP] - Desvio padrão

Fonte: Silva (2022).

Os valores médios referentes à diferença total de cor (ΔE^*), tonalidade de cor ou ângulo hue (h^*) e saturação de cor ou croma (C^*) dos grãos de milho de pipoca expostos ao gás ozônio e ao oxigênio em sistema com baixa pressão, são apresentados na Tabela 7. No tratamento controle da concentração de $13,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi observada diferença significativa ($P < 0,05$) na tonalidade de cor (h^*). O valor médio obtido no início do armazenamento ($81,31 \pm 2,88$) foi inferior ao valor de tonalidade de cor obtido após 90 dias de armazenamento ($84,37 \pm 1,53$) (Tabela 7). No que se refere à saturação de cor (C^*), houve diferença significativa ($P < 0,05$) quando se comparou os valores médios referentes aos grãos expostos ao oxigênio ($20,90 \pm 2,56$) com dos grãos ozonizados ($24,51 \pm 2,65$) na concentração de $13,0 \text{ mg L}^{-1}$ aos 90 dias de armazenamento (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores médios de diferença de cor (ΔE^*), tonalidade de cor ou ângulo hue (h^*) e saturação de cor ou croma (C^*).

Tratamento	ΔE^* [SD]		h^* [SD]		C^* [SD]	
	0 dias	90 dias	0 dias	90 dias	0 dias	90 dias
Controle/2,5 h	3,13 [1,07] aA	2,42 [1,92] aA	80,81 [2,89] aA	81,52 [2,25] aA	25,95 [1,18] aA	24,73 [1,48] aA
5,0 mg L ⁻¹ /2,5 h	4,63 [4,26] aA	5,26 [2,15] aA	80,23 [2,60] aA	82,55 [3,73] aA	24,72 [1,46] aA	24,84 [2,92] aA
Controle/3,2 h	4,17 [2,06] aA	4,52 [2,41] aA	81,99 [3,26] aA	79,91 [1,94] aA	24,59 [1,91] aA	24,64 [3,01] aA
6,7 mg L ⁻¹ /3,2 h	5,92 [0,86] aA	5,99 [3,56] aA	85,34 [2,17] aA	82,44 [3,12] aA	22,37 [0,66] aA	24,92 [1,28] aA
Controle/4,2 h	4,72 [2,19] aA	5,49 [1,55] aA	82,36 [1,15] aA	82,57 [2,38] aA	25,29 [1,44] aA	23,89 [3,02] aA
8,5 mg L ⁻¹ /4,2 h	6,33 [1,78] aA	3,85 [1,90] aA	83,94 [3,33] aA	81,05 [1,98] aA	22,90 [1,83] aA	25,11 [1,48] aA
Controle/4,75 h	6,14 [1,68] aA	8,53 [1,89] aA	81,31 [2,88] aB	84,37 [1,53] aA	22,47 [1,92] aA	20,90 [2,56] bA
13,0 mg L ⁻¹ /4,75 h	4,00 [1,08] aA	6,08 [3,29] aA	83,10 [1,96] aA	81,89 [1,82] aA	23,90 [1,24] aA	24,51 [2,65] aA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha para cada variável de cor não diferem estatisticamente pelo teste t a um nível de significância de 5%. [DP] - Desvio padrão

Fonte: Silva (2022).

4. Discussão

4.1. Cinética de decomposição do gás ozônio

A decomposição do ozônio aplicado em sistema com baixa pressão seguiu modelo cinético de primeira ordem (Tabela 2). Esse resultado foi semelhante ao verificado por outros autores em meios porosos com diferentes produtos agrícolas, sob condições atmosféricas, incluindo milho comum (Souza et al. 2018a), milho de pipoca (Silva et al., 2019), arroz (Pandiselvam et al., 2015), feijão mungo-verde (Pandiselvam and Thirupathi 2015) e castanha do Brasil (Oliveira et al. 2020).

A aplicação do ozônio em sistema com baixa pressão resultou em aumento na meia vida do gás. Na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, a meia vida do ozônio dentro da embalagem de grãos de milho foi de 22,72 min. Nessa condição, a meia vida do ozônio foi superior ao valor obtido por Silva et al., (2019) que verificaram que para grãos de milho de pipoca expostos a concentração de entrada de $4,5 \text{ mg L}^{-1}$, sob condições atmosféricas, o tempo de meia vida foi de 5,56 min. Na ausência de material biológico, o tempo de meia vida do gás ozônio varia de 20 a 40 min (Kells et al., 2001).

No presente estudo, também foi verificado que a injeção de gás ozônio em sistemas de baixa pressão, o tempo de meia vida do gás ozônio no interior da câmara e da embalagem é diretamente proporcional à concentração de entrada do gás. Na concentração de entrada de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, a meia vida do gás foi de 22,72 min no interior da embalagem que continha os grãos, enquanto que para $13,0 \text{ mg L}^{-1}$, o tempo de meia vida foi de 49,86 min. Essa tendência difere da observada por outros autores para meio poroso contendo produtos agrícolas, em condições atmosféricas. Silva et al. (2019) adotaram diferentes concentrações de entrada do gás (entre $0,5$ e $4,5 \text{ mg L}^{-1}$) e obtiveram valores entre 5,20 e 6,22 min. Oliveira et al. (2020) determinaram a meia vida do ozônio em castanha-do-Brasil, com concentrações de entrada entre 2,42 e $13,24 \text{ mg L}^{-1}$, e obtiveram meia-vida entre 3,96 e 4,59 min. É possível que esta diferença esteja

associada a forma de aplicação do gás ozônio. Silva et al., (2019b) e Oliveira et al., (2020) aplicaram o ozônio em fluxo, diferentemente do presente estudo, em que o ozônio foi injetado a baixa pressão.

É importante salientar que o esperado era que o tempo de meia vida do gás ozônio no interior da embalagem fosse inferior ao tempo de meia vida do gás ozônio no interior da câmara e dentro da embalagem. No espaço intergranular, a reação do gás ozônio com os grãos apresenta maiores taxas de reação (Silva et al., 2020; Savi et al., 2020). Entretanto, conforme apresentado na Tabela 2, os tempos de meia vida no interior da câmara e dentro da embalagem foram similares. Isto pode ser explicado pela tendência que existe de movimento do gás para o interior da embalagem em função da diferença de pressão durante a injeção, o gradiente de concentração e a proporção entre volume ocupado pelos grãos e o volume interno da câmara.

O transporte do gás ozônio para o interior da embalagem com grãos de milho de pipoca ocorre primeiramente por convecção forçada e posteriormente por difusão. No momento da injeção o mecanismo de transporte predominante é a convecção forçada em função do gradiente de pressão (Hunter, 1983). No início da injeção do ozônio, a pressão interna da câmara foi de 250 hPa e pressão atmosférica local de 940 hPa. Ao longo do processo de injeção, o gradiente de pressão reduz até a pressão interna da câmara atingir a pressão atmosférica. A diferença de pressão associada ao gradiente de concentração do ozônio é responsável pelo escoamento do gás para o interior da embalagem. Após a injeção do ozônio na câmara ser interrompida, a pressão interna da câmara se iguala a pressão atmosférica. A partir deste instante, o movimento do ozônio ocorre apenas pela diferença de concentração do gás (Silva et al., 2019a). Além do gradiente de pressão e do gradiente de concentração, a proporção entre o volume ocupado pelos grãos e o volume interno da câmara, que foi de 1:10, pode ter influenciado a meia-vida do gás ozônio. É possível que ao adotar proporções superiores à do presente estudo, os tempos de meia-vida do ozônio dentro da embalagem sejam inferiores aos obtidos dentro da câmara.

O sistema de injeção em baixas pressões e em fluxo são estratégias distintas de aplicação de gás ozônio sendo a injeção em baixas pressões indicadas para produtos já embalados. Neste sistema, todo o gás ozônio injetado reage com o produto. A injeção do gás ozônio associada a baixas pressões não exige sistemas de recirculação ou mesmo um sistema de degradação do ozônio residual. Na injeção em fluxo, o ozônio residual pode representar riscos aos trabalhadores em um ambiente industrial, caso não ocorra a sua degradação de maneira adequada (Craig et al. 2020; Lefohn et al. 2018). Alguns estudos que investigaram a injeção do gás ozônio em fluxo apresentam algumas estratégias para degradação do ozônio residual, como os métodos térmico ou catalítico (Oliveira et al., 2020; Pandiselvam et al., 2015; Silva et al., 2019).

O limite máximo permitido de exposição para o ser humano é de 0,075 ppm por 8 horas, de acordo com USEPA (2015). No Brasil a Norma Regulamentadora Nº 15 que trata das atividades e operações insalubres estabelece um limite máximo de exposição de 0,08 ppm de ozônio para jornadas de trabalho de 48 h semanais (BRASIL, 1978). Em ambientes e instalações industriais o risco por exposição ao ozônio pode ser reduzido com a adoção de sistemas de injeção de ozônio a baixa pressão similar ao descrito neste estudo, respeitando as devidas proporções de massa de grãos a ser tratada.

4.2. Controle de *Sitophilus zeamais*

O ozônio aplicado em sistema com baixa pressão, na concentração de 13,0 mg L⁻¹, possibilitou o controle de 94,45% dos insetos da massa de grãos. O cálculo do consumo de ozônio por massa de grãos pode ser uma variável interessante para fins de comparação entre o sistema de injeção de ozônio a baixas pressões e em fluxo para controle de insetos-praga. A partir da razão entre o produto da concentração, vazão e tempo de exposição pela massa de grãos, é possível determinar o consumo de ozônio por massa de grãos. No estudo desenvolvido por Silva et al. (2019), o consumo de ozônio, quando injetado em fluxo, para controle de *S.*

zeamais em milho de pipoca, foi de 98,8; 137,28 e 189,9 mg kg⁻¹, para as concentrações de 0,5; 2,2 e 4,5 mg L⁻¹, respectivamente. No presente estudo, para as concentrações de entrada de 5,0; 6,7; 8,5 e 13,0 mg L⁻¹ injetadas em sistema com baixa pressão, o consumo de ozônio foi de 60,0; 80,4; 102,0 e 156,0 mg kg⁻¹. Na concentração de 13,0 mg L⁻¹, o consumo de ozônio foi inferior ao requerido para tratar uma massa de grãos pelo sistema de injeção em fluxo, na concentração de 4,5 mg L⁻¹.

4.3. Qualidade dos grãos de milho de pipoca

Elevados valores de volume de expansão em grãos de milho de pipoca estão associados à alta qualidade do produto. O milho de pipoca é comercializado em peso, mas seu produto final, a pipoca, é comercializado em volume (Ceylan et al., 2002; Sweley et al., 2013).

As alterações observadas no volume de expansão dos grãos de milho de pipoca expostos ao gás ozônio injetado em sistema com baixa pressão não comprometeram o produto comercialmente. A Instrução Normativa Nº 61 de dezembro de 2011, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011) estabelece que o limite mínimo de volume de expansão para comercialização de milho de pipoca é de 30 mL g⁻¹. Estudos anteriores mostram que o ozônio injetado em fluxo também não alterou significativamente o volume de expansão de grãos de milho de pipoca, quando expostos às concentrações de 0,1 mg L⁻¹, por 30 dias (Mendez et al., 2003) ou de 0,5 mg L⁻¹, por 10 h (Silva et al., 2019b).

O sistema de injeção de ozônio com baixa pressão não alterou o teor de água dos grãos. Na injeção de ozônio em fluxo, é possível ocorrer a secagem dos produtos agrícolas (Mendez et al., 2003; Oliveira et al., 2020). A mistura de gases contendo ozônio que passa pelos grãos tem sua umidade relativa reduzida em função do processo de geração do gás, o que favorece a secagem dos produtos (Oliveira et al., 2020). Mendez et al. 2003 observaram que a injeção do gás ozônio em fluxo reduziu o teor de água dos grãos de milho de pipoca e, conseqüentemente, a redução do volume de expansão. O teor de água dos grãos associado a temperatura de estouro

é determinante para a qualidade final e as características físicas dos flocos (García-Pinilla et al., 2019). No sistema de injeção de ozônio com baixa pressão todo o gás injetado fica contido no interior da câmara hipobárica impedindo a perda de água do produto. Dessa forma, a concepção de um método efetivo para controlar insetos-praga nesse tipo de grão e que não altere o teor de água é de fundamental importância.

A condutividade elétrica avalia a integridade física de grãos e sementes (Vieira et al., 2001; Fessel et al., 2006). Quando imerso em água, os grãos e sementes liberam íons, açúcares e outros metabólitos (Fessel et al., 2006). A liberação destes metabólitos está relacionada ao nível de deterioração e de danos mecânicos causados nos grãos (Gonelli et al., 2007).

Silva et al. (2019) constataram que a condutividade elétrica de grãos de milho de pipoca é diretamente proporcional a concentração de ozônio quando injetado em fluxo. No presente estudo, destacou-se o aumento na condutividade elétrica nos grãos ozonizados na concentração de entrada de $13,0 \text{ mg L}^{-1}$, em comparação com os grãos não ozonizados (controle). Apesar desse aumento na condutividade elétrica, não foi observado redução no volume de expansão dos grãos de milho de pipoca mesmo depois de 90 dias de armazenamento. Na concentração de $13,0 \text{ mg L}^{-1}$ o aumento na condutividade elétrica durante o período de armazenamento foi menor do que o aumento observado no controle. Isto mostra que o tratamento com ozônio a baixas pressões não acelera a degradação dos grãos durante o armazenamento.

A cor é uma das características físicas que desperta mais atenção durante a comercialização do produto e muito utilizada em investigações científicas como indicador de qualidade (Park et al., 2001; Sweley et al., 2013; Paraginski et al., 2016; Bayomy, 2017). Alterações significativas nos parâmetros de cor podem levar a rejeição do produto pelos processadores e consumidores. A aplicação do ozônio em sistema com baixa pressão não acarretou alterações na cor dos grãos de milho de pipoca, mesmo depois de 90 dias de armazenamento.

Os resultados deste estudo reforçam o potencial de aplicação do ozônio nas indústrias de armazenamento e processamento de produtos agrícolas. Novas investigações científicas devem ser feitas para determinar a eficiência da injeção de ozônio em sistema com baixas pressões no controle de fungos, degradação de micotoxinas e de resíduos de agrotóxicos em grãos já embalados.

5. Conclusões

Este estudo avaliou uma nova estratégia para aplicação de gás ozônio em grãos de milho de pipoca já embalados. Quando aplicado em sistema de baixa pressão, o modelo cinético de primeira ordem apresentou o melhor ajuste aos dados de decaimento da concentração de ozônio, tanto dentro da câmara quanto dentro da embalagem com os grãos de milho de pipoca. Os valores encontrados para a constante de taxa de decomposição (k) variaram de 0,030 a 0,014 min^{-1} , dentro da embalagem, e de 0,030 a 0,015 min^{-1} , dentro da câmara. Os tempos de meia-vida do ozônio variaram de 22,7 e 49,8 min, dentro da embalagem, e de 20,6 e 46,5 min, dentro da câmara. Em um sistema de injeção a baixa pressão, a meia-vida do ozônio foi superior aos valores relatados na literatura para condições atmosféricas e foi diretamente proporcional à concentração de entrada do gás. O ozônio aplicado em sistema de baixa pressão na concentração de 13,0 mg L^{-1} controlou 94,45% dos insetos adultos de *S. zeamais* na massa de grãos. Os resultados indicaram que altas concentrações de ozônio na entrada levaram a menores porcentagens de insetos sobreviventes. Em última análise, a injeção de gás ozônio a baixa pressão não alterou o volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor de forma que pudesse comprometer comercialmente a qualidade dos grãos de milho de pipoca.

Referências

- Adler, C., Corinth, H. G., & Reichmuth, C. (2000). Modified atmospheres. In *Alternatives to Pesticides in Stored-product IPM* (pp. 105-146). Springer, Boston, MA.
- Afsah-Hejri, L., Hajeb, P., & Ehsani, R. J. (2020). Application of ozone for degradation of mycotoxins in food: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *19*, 1777-1808.
- Allred-Coyle, T. A., Toma, R. B., Reiboldt, W., & Thakur, M. (2001). Effects of bag capacity, storage time and temperature, and salt on the expansion volume of microwave popcorn. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *81*, 121-125.
- ASAE - American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture Measurement - Unground Grain and Seeds. In: Standards, St. Joseph: ASAE.
- Ávila, M. B., Faroni, L. R. A., Heleno, F. F., de Queiroz, M. E. L., & Costa, L. P. (2017). Ozone as degradation agent of pesticide residues in stored rice grains. *Journal of Food Science And Technology*, *54*, 4092-4099.
- Basaran, P., Basaran-Akgul, N., & Oksuz, L. (2008). Elimination of *Aspergillus parasiticus* from nut surface with low pressure cold plasma (LPCP) treatment. *Food Microbiology*, *25*, 626-632.
- Bayomy, H. M. (2017). Sensory, Nutritional and Popping Qualities of Yellow and Purple Popcorn. *Journal of Food and Dairy Sciences*, *8*, 361-367.
- BRASIL. Ministério do trabalho e do emprego. NR 15 – Atividades e Operações Insalubres, Portaria GM nº. 3.214, de 08 de junho de 1978, Diário oficial da união. 06.07.1978, Brasília, DF. Accessed 16th Jan 2021:
https://sit.trabalho.gov.br/portal/images/SST/SST_normas_regulamentadoras/NR-15-atualizada-2019.pdf.

- Ceylan, M., & Karababa, E. (2002). Comparison of sensory properties of popcorn from various types and sizes of kernel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 127-133.
- Clesceri, L.S., A.E. Greenberg, and A.D. Eaton. 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. Denver: American Water Works Association (Part 2000).
- Craig, K., Erdakos, G., Chang, S. Y., & Baringer, L. (2020). Air quality and source apportionment modeling of year 2017 ozone episodes in Albuquerque/Bernalillo County, New Mexico. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 70, 1101-1120.
- de Oliveira, J. M., de Alencar, E. R., Blum, L. E. B., de Souza Ferreira, W. F., Botelho, S. D. C. C., Racanicci, A. M. C., ... & da Silva, C. R. (2020). Ozonation of Brazil nuts: Decomposition kinetics, control of *Aspergillus flavus* and the effect on color and on raw oil quality. *LWT*, 123, 109106.
- Ferreira, W. F. D. S., de Alencar, E. R., Blum, L. E. B., Ferreira, M. D. A., Mendonça, M. A., Racanicci, A. M. C., & Urruchi, W. M. I. (2021). Ozonation of Brazil nuts in aqueous media at different pH levels: ozone decomposition, *Aspergillus flavus* inactivation, and effects on nut color and crude oil lipid profile. *Ozone: Science & Engineering*, 43, 351-362.
- Fessel, S. A., Vieira, R. D., Cruz, M. C. P. D., Paula, R. C. D., & Panobianco, M. (2006). Electrical conductivity testing of corn seeds as influenced by temperature and period of storage. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41, 1551-1559.
- Finkelman, S., Navarro, S., Rindner, M., & Dias, R. (2006). Effect of low pressure on the survival of *Trogoderma granarium* Everts, *Lasioderma serricorne* (F.) and

Oryzaephilus surinamensis (L.) at 30° C. *Journal of Stored Products Research*, 42, 23-30.

Finkelman, S., Navarro, S., Rindner, M., Dias, R., & Azrieli, A. (2003). Effect of low pressures on the survival of cocoa pests at 18 C. *Journal of Stored Products Research*, 39, 423-431.

Freitas, R. D. S., Faroni, L. R. D. A., de Queiroz, M. E. L. R., Heleno, F. F., & Prates, L. H. F. (2017). Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas. *Journal of Stored Products Research*, 74, 1-5.

García-Pinilla, S., Gutiérrez-López, G. F., Hernández-Sánchez, H., Cáez-Ramírez, G., García-Armenta, E., & Alamilla-Beltrán, L. (2021). Quality parameters and morphometric characterization of hot-air popcorn as related to moisture content. *Drying Technology*, 39, 77-89.

Goneli, A. L. D., Correa, P. C., Resende, O., & Neto, S. R. (2007). Electrical conductivity for quality evaluation of popcorn kernels subjected to mechanical damage. *Biosystems Engineering*, 96, 361-367.

Granella, S. J., Christ, D., Werncke, I., Bechlin, T. R., & Coelho, S. R. M. (2018). Effect of drying and ozonation process on naturally contaminated wheat seeds. *Journal of Cereal Science*, 80, 205-211.

Hardin et al., J.A. Hardin, C.L. Jones, E.L. Bonjour, R.T. Noyes, R.L. Beeby, D.A. Eltiste, S. Decker. (2010). Ozone fumigation of stored grain; closed-loop recirculation and the rate of ozone consumption *Journal of Stored Products Research*, 46,149-154

Hunter, A. J. (1983). Pressure difference across an aerated seed bulk for some common duct and store cross-sections. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 28, 437-450.

- Jahromi, M. G., Pourmirza, A. A., Sadeghi, G. R., & Hoseini, S. A. (2012). Using different amounts of vacuum and acrolein in various exposure periods to control two stored products insects. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, *45*, 526-533.
- Jiao, S., Johnson, J. A., Fellman, J. K., Mattinson, D. S., Tang, J., Davenport, T. L., & Wang, S. (2012). Evaluating the storage environment in hypobaric chambers used for disinfesting fresh fruits. *Biosystems Engineering*, *111*, 271-279.
- Jiao, S., Johnson, J. A., Tang, J., Mattinson, D. S., Fellman, J. K., Davenport, T. L., & Wang, S. (2013). Tolerance of codling moth, and apple quality associated with low pressure/low temperature treatments. *Postharvest Biology and Technology*, *85*, 136-140.
- Johnson, J. A. (2010). Effect of relative humidity and product moisture on response of diapausing and nondiapausing Indianmeal moth (Lepidoptera: Pyralidae) larvae to low pressure treatments. *Journal of Economic Entomology*, *103*, 612-618.
- Katta, S. K., & Bullerman, L. B. (1995). Effects of high temperature and relative humidity on mold content and quality of stored popcorn. *Journal of Food Protection*, *58*, 1018-1022.
- Kells, S. A. Mason. LJ; Maier, DE and Woleshok, CP (2001). *Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. Journal of Stored Products Research*, *37*, 371-382.
- Kučerová, Z., Kýhos, K., Aulický, R., & Stejskal, V. (2013). Low-pressure treatment to control food-infesting pests (*Tribolium castaneum*, *Sitophilus granarius*) using a vacuum packing machine. *Czech Journal of Food Sciences*, *31*, 94-98.
- Kumar, S., Mohapatra, D., Kotwaliwale, N., & Singh, K. K. (2017). Vacuum hermetic fumigation: A review. *Journal of stored products research*, *71*, 47-56.
- Lefohn, A. S., Malley, C. S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., ... & Lewis, A. (2018). Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate

change, human health, and crop/ecosystem research. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6.

- Licciardello, F., Muratore, G., Suma, P., Russo, A., & Nerín, C. (2013). Effectiveness of a novel insect-repellent food packaging incorporating essential oils against the red flour beetle (*Tribolium castaneum*). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 19, 173-180.
- MAPA, 2011. Normative Instruction N° 61. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento MAPA (December 22, 2011) Accessed 16th Jan 2021:
<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=263800632>
- Markland, S. M., Kniel, K. E., Setlow, P., & Hoover, D. G. (2013). Nonthermal inactivation of heterogeneous and superdormant spore populations of *Bacillus cereus* using ozone and high pressure processing. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 19, 44-49.
- Mbata, G. N., Phillips, T. W., & Payton, M. (2004). Mortality of eggs of stored-product insects held under vacuum: effects of pressure, temperature, and exposure time. *Journal of Economic Entomology*, 97, 695-702.
- McDonough, M. X., Campabadal, C. A., Mason, L. J., Maier, D. E., Denvir, A., & Woloshuk, C. (2011). Ozone application in a modified screw conveyor to treat grain for insect pests, fungal contaminants, and mycotoxins. *Journal of Stored Products Research*, 47, 249-254.
- Mendez, F., Maier, D. E., Mason, L. J., & Woloshuk, C. P. (2003). Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. *Journal of Stored Products Research*, 39, 33-44.

- Moraglio, S. T., Bosco, L., Pogolotti, C., & Tavella, L. (2018). Effect of ozone gas against life stages of *Ephestia kuehniella* Zeller (Lepidoptera: Pyralidae) in laboratory and a storehouse. *Journal of Stored Products Research*, 79, 132-138.
- Mostafidi, M., Sanjabi, M. R., Shirkhan, F., & Zahedi, M. T. (2020). A review of recent trends in the development of the microbial safety of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 103, 321-332.
- Murdock, L. L., Margam, V., Baoua, I., Balfe, S., & Shade, R. E. (2012). Death by desiccation: effects of hermetic storage on cowpea bruchids. *Journal Of Stored Products Research*, 49, 166-170.
- Navarro, S., S. Finkelman, J. E. Donahaye, A. Isikber, M. Rindner, and R. Dias. 2007. "Development of a Methyl Bromide Alternative for the Control of Stored Product Insects Using a Vacuum Technology." Paper presented at the International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, Gold-Coast Australia, August 227- 234.
- Pandiselvam, R., Kothakota, A., Thirupathi, V., Anandakumar, S., & Krishnakumar, P. (2017). Numerical simulation and validation of ozone concentration profile in green gram (*Vigna radiate*) bulks. *Ozone: Science & Engineering*, 39, 54-60.
- Pandiselvam, R., & Thirupathi, V. (2015). Reaction kinetics of ozone gas in Green gram (*Vigna radiate*). *Ozone: Science & Engineering*, 37, 309-315.
- Ravi, P., Venkatachalam, T., & Rajamani, M. (2015). Decay rate kinetics of ozone gas in rice grains. *Ozone: Science & Engineering*, 37, 450-455.
- Pandiselvam, R., Kaavya, R., Jayanath, Y., Veenuttranon, K., Lueprasitsakul, P., Divya, V., ... & Ramesh, S. V. (2020). Ozone as a novel emerging technology for the dissipation of pesticide residues in foods—a review. *Trends in Food Science & Technology*, 97, 38-54.

- Pandiselvam, R., Thirupathi, V., Chandrasekar, V., Kothakota, A., & Anandakumar, S. (2018). Numerical simulation and validation of mass transfer process of ozone gas in rice grain bulks. *Ozone: Science & Engineering*, 40, 191-197.
- Paraginski, R. T., de Souza, N. L., Alves, G. H., Ziegler, V., de Oliveira, M., & Elias, M. C. (2016). Sensory and nutritional evaluation of popcorn kernels with yellow, white and red pericarps expanded in different ways. *Journal of Cereal Science*, 69, 383-391.
- Park, D., & Maga, J. A. (2001). Color, texture and sensory evaluation of selected hybrids of popped popcorn. *Journal of Food Quality*, 24, 563-574.
- Pei, Y., Tao, T., Yang, G., Wang, Y., Yan, W., & Ding, C. (2018). Lethal effects and mechanism of infrared radiation on *Sitophilus zeamais* and *Tribolium castaneum* in rough rice. *Food Control*, 88, 149-158.
- Piechowiak, T., Grzelak-Błaszczak, K., Sójka, M., & Balawejder, M. (2020). Changes in phenolic compounds profile and glutathione status in raspberry fruit during storage in ozone-enriched atmosphere. *Postharvest Biology and Technology*, 168, 111277.
- Pristijono, P., Scarlett, C. J., Bowyer, M. C., Vuong, Q. V., Stathopoulos, C. E., Jessup, A. J., & Golding, J. B. (2017). Use of low-pressure storage to improve the quality of tomatoes. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 92, 583-590.
- Ribeiro, L. P., Domingues, V. C., Gonçalves, G. L., Fernandes, J. B., Gloria, E. M., & Vendramim, J. D. (2020). Essential oil from *Duguetia lanceolata* St.-Hil. (Annonaceae): Suppression of spoilers of stored-grain. *Food Bioscience*, 36, 100653.
- Rivera, P., Silva, G., Figueroa, I., Tapia, M., & Rodríguez, J. C. (2014). Effect of vacuum storage on shelf life of a grain protector based on *Peumus boldus* Molina foliage powder and lime against *Sitophilus zeamais* Motschulsk. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 74, 49-54.

- Savi, G. D., Gomes, T., Canever, S. B., Feltrin, A. C., Piacentini, K. C., Scussel, R., ... & Angioletto, E. (2020). Application of ozone on rice storage: A mathematical modeling of the ozone spread, effects in the decontamination of filamentous fungi and quality attributes. *Journal of Stored Products Research*, 87, 101605.
- Selcuk, M., Oksuz, L., & Basaran, P. (2008). Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus spp.* and *Penicillium spp.* by cold plasma treatment. *Bioresource Technology*, 99, 5104-5109.
- Silva, M. V. A., Faroni, L. R. A., Sousa, A. H., Prates, L. H. F., & Abreu, A. O. (2019). Kinetics of the ozone gas reaction in popcorn kernels. *Journal of Stored Products Research*, 83, 168-175.
- Silva, M. V. A., Faroni, L. R. A., Martins, M. A., Sousa, A. H., & Bustos-Vanegas, J. D. (2020). CFD simulation of ozone gas flow for controlling *Sitophilus zeamais* in rice grains. *Journal of Stored Products Research*, 88, 101675.
- Silva, M. V. A., Martins, M. A., Faroni, L. R. D. A., Vanegas, J. D. B., & de Sousa, A. H. (2019). CFD modelling of diffusive-reactive transport of ozone gas in rice grains. *Biosystems Engineering*, 179, 49-58.
- Sousa, A. H., LRD'A, F., Pimentel, M. A. G., Silva, G. N., & Guedes, R. N. C. (2016). Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. *Journal of Stored Products Research*, 65, 1-5.
- Souza, J. V. D. S., Alencar, E. R. D., Junqueira, A. M., & Oliveira, G. P. D. (2018a). Ozone saturation and decomposition kinetics in porous medium containing different hybrids of maize. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 22, 286-291.
- Souza, L. P., Faroni, L. R. D. A., Lopes, L. M., de Sousa, A. H., & Prates, L. H. F. (2018b). Toxicity and sublethal effects of allyl isothiocyanate to *Sitophilus zeamais* on population development and walking behavior. *Journal of Pest Science*, 91, 761-770.

- Suleiman, R., Rosentrater, K. A., & Bern, C. J. (2015). Evaluation of maize weevils *Sitophilus zeamais* Motschulsky infestation on seven varieties of maize. *Journal of Stored Products Research*, *64*, 97-102.
- Sweley, J. C., Rose, D. J., & Jackson, D. S. (2013). Quality traits and popping performance considerations for popcorn (*Zea mays everta*). *Food Reviews International*, *29*, 157-177.
- Systat Software. (2011). SigmaPlot for windows version 12.0.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., & Soleimanian-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *11*, 742-748.
- Thompson, A. K. 2016. "Controlled Atmosphere Storage." Chap. 2 in *Fruit and Vegetable Storage*, edited by Springer, Cham.
- USEPA US Environmental Protection Agency. (2015). National ambient air quality standards for ozone; Final rule. *Federal Register*, *80* (206), 65292-65468.
- Van Leeuwen, J. (2015). Proposed OS&E requirement: measuring ozone dosage. *Ozone: Science & Engineering*, *37*, 191-192.
- Vieira, R. D., Tekrony, D. M., Egli, D. B., & Rucker, M. (2001). Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. *Seed Science and Technology*, 599-608.
- Watson, I., Kamble, P., Shanks, C., Khan, Z., & El Darra, N. (2020). Decontamination of chilli flakes in a fluidized bed using combined technologies: Infrared, UV and ozone. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *59*, 102248.
- Wright, M. R. 2004. "Experimental Procedures." Chap. 2 in *An Introduction to Chemical Kinetics*, edited by John Wiley & Sons, Ltd. New York

Xinyi, E., Li, B., & Subramanyam, B. (2019). Efficacy of ozone against adults and immature stages of phosphine susceptible and resistant strains of *Rhyzopertha dominica*. *Journal of Stored Products Research*, 83, 110-116.

Zunjare, R., Hossain, F., Muthusamy, V., Choudhary, M., Kumar, P., Sekhar, J. C., ... & Gupta, H. S. (2015). Popping quality attributes of popcorn hybrids in relation to weevil (*Sitophilus oryzae*) infestation. *Indian Journal of Genetics and Plant Breeding*, 75, 510-513.

CONCLUSÃO GERAL

A concentração de ozônio e a vazão específica influenciaram o processo de saturação dos grãos de milho de pipoca. Maiores concentrações de ozônio implicaram em maiores concentrações de saturação em um menor período de tempo. Quando se utiliza vazões específicas maiores, a massa de grãos atinge o estado de saturação em menor tempo; por outro lado, quando se utiliza vazões específicas menores, o tempo requerido para saturar a massa de grãos é maior. Para o sistema de injeção de ozônio a baixa pressão, a meia-vida do gás foi superior aos valores relatados na literatura para condições atmosféricas e foi diretamente proporcional à concentração de entrada do gás. Pode-se concluir que o tratamento com aplicação de gás ozônio foi eficiente no controle de insetos adultos de *S. zeamais* e na descontaminação de *A. flavus* em milho de pipoca. Pode-se concluir ainda com este estudo que o processo de ozonização dos grãos de milho de pipoca não alterou o volume de expansão, teor de água, condutividade elétrica e cor de forma que pudesse comprometer comercialmente os grãos de milho de pipoca.