Congresso Internacional da Agroindústria 23 e 24 de julho



Da Terra à Mesa: 0 Papel das Cadeias Produtivas Agroindustriais.

A UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO COMO UM AGROQUÍMICO ALTERNATIVO PARA UMA PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL SUSTENTÁVEL

LA UTILIZACIÓN DEL OZONO COMO AGROQUÍMICO ALTERNATIVO PARA UNA PRODUCCIÓN AGROINDUSTRIAL SOSTENIBLE

THE USE OF OZONE AS AN ALTERNATIVE AGROCHEMICAL FOR SUSTAINABLE AGROINDUSTRIAL PRODUCTION

Apresentação: Comunicação Oral

Júlia de Oliveira Martins Müller¹; Patrícia Viera de Oliveira²; Tarcisio Wolff Leal³; Carlos Rafael Silva de Oliveira⁴; Afonso Henrique da Silva Júnior⁵

DOI: https://doi.org/10.31692/VCIAGRO.0068

RESUMO

O crescimento populacional e o estabelecimento dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) têm fomentado a busca por tecnologias e práticas que promovam a produtividade agrícola considerando as questões ambientais, sociais e econômicas. Diante dos malefícios que a aplicação de pesticidas proporciona para o meio ambiente, fauna e saúde humana, a sociedade tem exigido por métodos de controle que não deixem resíduos nos alimentos e não permaneçam no ecossistema por longos períodos de tempo. Dentre alguns métodos de controle de pragas e microrganismos, destaca-se a utilização de ozônio, um forte oxidante que já tem sido utilizado na indústria alimentícia pois é considerado um sanitizante seguro. O ozônio demonstrou capacidade de matar insetos como o Zabrotes subfasciatus, o Sitophilus granarius, o Tribolium confusum e o Sitophilus oryzae. Além disso, estudos recentes demonstram sua efetividade para o controle de fungos dos gêneros Penicillium, Aspergillus e Fusarium, evitando, dessa maneira, a produção de micotoxinas, as quais possuem elevada toxicidade. Apesar de apresentar algumas desvantagens como a alteração de atributos de qualidade dos grãos e potencial para degradar os materiais dos silos de armazenamento, a utilização de ozônio é uma alternativa viável a aplicação dos pesticidas comumente empregados na etapa de armazenamento dos grãos, pois seu produto de degradação não é tóxico e não deixa resíduo em alimentos. Portanto, são necessários estudos de otimização de parâmetros para que sejam utilizadas as doses adequadas para cada tipo de controle, considerando os fatores referentes a cada tipo de grão, de forma a se evitar os efeitos adversos de sua utilização. Com isso será possível reduzir os danos ambientais causados pelos pesticidas e caminhar rumo a uma produção agroindustrial sustentável.

Palavras-Chave: Produção Sustentável, Agroquímico Alternativo, Pesticidas, Segurança Alimentar.

RESUMEN

El crecimiento demográfico y el establecimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) han impulsado la búsqueda de tecnologías y prácticas que promuevan la productividad agrícola, teniendo en cuenta aspectos ambientales, sociales y económicos. Ante los daños que la aplicación de plaguicidas causa al medio ambiente, la fauna y la salud humana, la sociedad ha demandado métodos de control que no dejen residuos en los alimentos y no permanezcan en el ecosistema durante largos periodos de tiempo. Algunos de los métodos de control de plagas y microorganismos incluyen el uso de ozono, un fuerte

¹ Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, julia.omm@posgrad.ufsc.br

² Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, p.v.oliveira@posgrad.ufsc.br

³ Pós-graduação em Engenharia de Materiais (PIPE), UFPR, tarcisio.leal@ufpr.br

⁴ Departamento de Engenharia Têxtil (DET - CTE), UFSC, carlos.oliveira@ufsc.br

⁵ Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, afonso.silva@posgrad.ufsc.br

agente oxidante que ya se ha utilizado en la industria alimentaria porque se considera un desinfectante seguro. Se ha demostrado que el ozono mata insectos como *Zabrotes subfasciatus*, *Sitophilus granarius*, *Tribolium confusum* y *Sitophilus oryzae*. Además, estudios recientes han demostrado su eficacia en el control de hongos de los géneros *Penicillium*, *Aspergillus* y *Fusarium*, evitando así la producción de micotoxinas, que son altamente tóxicas. A pesar de presentar algunas desventajas como la alteración de los atributos de calidad del grano y la potencial degradación de los materiales de los silos de almacenamiento, el uso del ozono es una alternativa viable a la aplicación de pesticidas comúnmente utilizados en la etapa de almacenamiento del grano, ya que su producto de degradación no es tóxico y no deja residuos en los alimentos. Por ello, es necesario realizar estudios de optimización de parámetros para utilizar las dosis adecuadas para cada tipo de control, teniendo en cuenta los factores relativos a cada tipo de grano, con el fin de evitar los efectos adversos de su uso. Esto permitirá reducir los daños medioambientales causados por los plaguicidas y avanzar hacia una producción agroindustrial sostenible.

Palabras Clave: Producción Sostenible, Productos Agroquímicos Alternativos, Plaguicidas, Seguridad Alimentaria.

ABSTRACT

Population growth and the establishment of the Sustainable Development Goals (SDGs) have encouraged the search for technologies and practices that promote agricultural productivity, taking into account environmental, social and economic issues. Faced with the harm that the application of pesticides causes to the environment, wildlife and human health, society has demanded control methods that do not leave residues in food and do not remain in the ecosystem for long periods of time. Among some of the methods for controlling pests and microorganisms is ozone, a strong oxidizer that has already been used in the food industry because it is considered a safe sanitizer. Ozone has been shown to kill insects such as Zabrotes subfasciatus, Sitophilus granarius, Tribolium confusum and Sitophilus oryzae. In addition, recent studies have demonstrated its effectiveness in controlling fungi of the Penicillium, Aspergillus and Fusarium genera, thus avoiding the production of mycotoxins, which are highly toxic. Despite having some disadvantages, such as altering grain quality attributes and the potential to degrade storage silo materials, the use of ozone is a viable alternative to the application of pesticides commonly used in the grain storage stage, as its degradation product is non-toxic and leaves no residue in food. Therefore, parameter optimization studies are needed to use the appropriate doses for each type of control, taking into account the factors relating to each type of grain, in order to avoid the adverse effects of its use. This will make it possible to reduce the environmental damage caused by pesticides and move towards sustainable agro-industrial production.

Keywords: Sustainable production, Alternative agrochemicals, Pesticides, Food safety.

1. INTRODUÇÃO

O ano de 2015 foi marcado pela criação da Agenda 2030, um plano de ação com 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) e 169 metas, que visa transformar o mundo por meio de ações integradas que contemplam o âmbito econômico, social e ambiental. Dessa forma, os objetivos e metas definidos tem como finalidade estimular ações em temas cruciais para a humanidade e planeta englobando 5 P's: pessoas, planeta, prosperidade, paz e parceria (ONU, 2015). Dentre os objetivos definidos, destaca-se o ODS 2, fome zero e agricultura sustentável, e ODS 12, consumo e produção responsáveis, que possuem relação direta com o setor agroindustrial.

Esse setor é responsável pela transformação de matérias-primas provenientes de segmentos como agricultura, pecuária, aquicultura ou sivicultura (Brasil, 2021). No ano de

2023, a atividade agropecuária cresceu 15,1% se comparado ao ano anterior, influenciando positivamente o desempenho do PIB do país (IBGE, 2024). Considerando apenas a agricultura, estima-se que a safra 23/24 seja 7,6% inferior que a safra 22/23, resultado de fatores ambientais como o fenômeno El Niño. É esperado uma produção de 295,45 milhões de toneladas, com destaque para a soja (147,68 milhões de toneladas), milho (111,63 milhões de toneladas), arroz (10,49 milhões de toneladas) e trigo (9,08 milhões de toneladas) (Conab, 2024a).

Diante da importância desse segmento para o país, diversas ações vêm sendo realizadas visando atingir a sustentabilidade da produção agrícola. Isso compreende práticas que garantem a qualidade ambiental, a preservação dos recursos naturais, o uso eficiente de recursos e promoção de uma melhor qualidade de vida (Embrapa, 2018). De modo similar, a incorporação de alternativas que minimizem custos ambientais e sociais é a base de uma produção sustentável. Do ponto de vista global, uma produção sustentável deve ter em conta a ideia de limite, tanto da disponibilidade de recursos naturais, quanto da capacidade do meio ambiente de absorver os efeitos da atividade humana (Brasil, 2011).

Perante o exposto, o Brasil já conta com vários sistemas e tecnologias sustentáveis, como por exemplo o manejo integrado e controle biológico de pragas e doenças. Devido aos impactos causados pela utilização de agrotóxicos, práticas de controle racional vêm sendo utilizadas para reduzir os danos ambientais e a minimizar a sua aplicação (Embrapa, 2018). Os agrotóxicos são usados na limpeza do terreno e preparação do solo, no acompanhamento da lavoura, no armazenamento e beneficiamento dos produtos, nas pastagens e nas florestas plantadas, sendo empregues para matar insetos, larvas, fungos, carrapatos, entre outros (Brasil, 2023).

No entanto, a crescente preocupação com os efeitos adversos da sua utilização, como a resistência, efeitos indesejáveis em organismos não-alvo e a permanência de resíduos nos alimentos, tem fomentado a busca por métodos de descontaminação seguros para uso em alimentos (Tiwari *et al.*, 2010; Savi *et al.*, 2020). Uma alternativa é a utilização de ozônio, um forte oxidante que tem sido aplicado em diversos segmentos industriais, inclusive nas indústrias alimentícias (Sivaranjani *et al.*, 2021) pois é classificado pela *Food and Drug Administration* - FDA (Administração de Alimentos e Medicamentos) como um sanitizante seguro para uso em alimentos (FDA, 2001). Portanto, esse trabalho de revisão tem como objetivo apresentar as possíveis aplicações do ozônio durante o armazenamento de grãos, demonstrando suas vantagens e limitações e como sua utilização auxilia no desenvolvimento de uma produção agroindustrial mais sustentável.

2. METODOLOGIA

Esta pesquisa bibliográfica utilizou a base de dados da Elsevier (ScienceDirect®) como fonte de pesquisa. Utilizou-se como termos de busca as seguintes palavras-chave em inglês: "ozone", "ozonation", "grain", "storage" e "silo", respetivamente ozônio, ozonização, grãos, armazenamento e silo. Os resultados foram filtrados para contemplar apenas publicações de artigos de pesquisa e de revisão. A seleção das publicações ocorreu por meio da leitura dos títulos e resumos, de forma a inserir aquelas mais relevantes para o desenvolvimento desse trabalho.

3. SUSTENTABILIDADE NO SETOR AGROINDUSTRIAL

Devido ao rápido crescimento populacional, o setor agroindustrial deve suprir a demanda por alimentos por meio da implementação de práticas sustentáveis que visem aumentar a produtividade e produção. Para isso, deve-se aumentar o investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias (ONU, 2015). A sustentabilidade nesse setor deve abordar três princípios básicos, questões ambientais, econômicas e sociais. Dessa forma, para que um processo agroindustrial seja considerado sustentável é necessário observar diversas variáveis específicas. Evidentemente que algumas etapas são comuns para quase todas as culturas, como a semeadura, irrigação e colheita, no entanto, os tipos de maquinário, o nível tecnológico e os tipos de materiais (insumos e agroquímicos) dependem de cada tipo de cultivo (Lampridi; Sørensen; Bochtis, 2019). A Figura 1 demonstra os aspectos envolvidos na sustentabilidade agrícola.



Figura 01: Variáveis de sustentabilidade agrícola

Fonte: Adaptado de Lampridi; Sørensen; Bochtis (2019), usando o software BioRender (2024).

Dentre as variáveis citadas, este trabalho tem por objetivo demonstrar a importância de agroquímicos alternativos, como a aplicação de ozônio, para o controle de pragas e doenças no armazenamento de grãos pois, dessa forma será possível reduzir os impactos ambientais e minimizar os resíduos nos alimentos, proporcionando uma transição para uma produção agroindustrial mais sustentável.

4. CONTROLE DE PRAGAS E DOENÇAS EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO

Após a colheita, os grãos são transportados até unidades de armazenamento, onde permanecem por um determinado período de tempo até que possam ser transportados para as agroindústrias. Dessa forma, um sistema de armazenamento de grãos pode ser dividido em 5 etapas principais (recebimento, limpeza, secagem, ensilagem e carregamento) e algumas etapas auxiliares (Ramos Filho; Atamanczuk; Marçal, 2010), conforme pode ser visto no fluxograma da Figura 2.

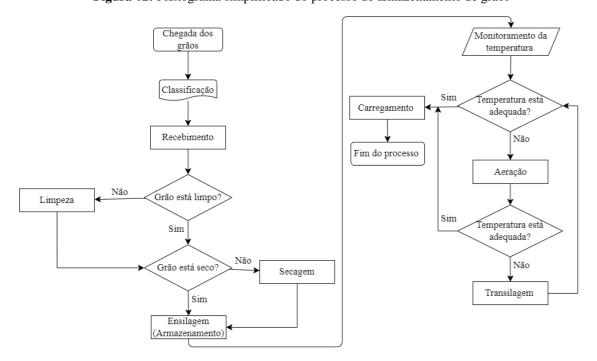


Figura 02: Fluxograma simplificado do processo de armazenamento de grãos

Fonte: Adaptado de Ramos Filho; Atamanczuk; Marçal (2010).

No Brasil, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento, a capacidade estática de armazenamento de produtos a granel é de 182,33 milhões de toneladas. Dentre os estados, destaca-se o Mato Grosso, o Rio Grande do Sul e o Paraná, os quais possuem quase

60% de toda a capacidade estática de armazenamento (Conab, 2024b). O armazenamento é realizado com a finalidade de preservar a qualidade dos grãos. Por conta disso, o correto monitoramento da temperatura e umidade em seu interior é imprescindível para evitar o aparecimento de insetos, fungos, bactérias e mofos (White *et al.*, 2010; Tiwari *et al.*, 2010; Sivaranjani *et al.*, 2021; Patriarca; Pinto, 2017). A Figura 3 demonstra os principais fatores que favorecem o aparecimento de contaminação nos grãos.

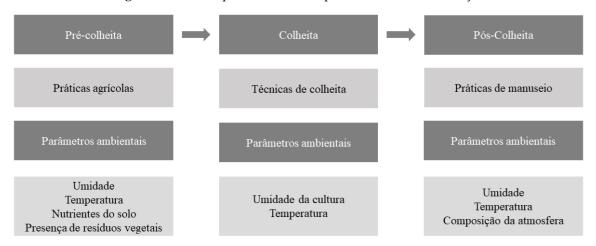


Figura 03: Fatores que influenciam o aparecimento de contaminação

Fonte: Adaptado de Patriarca; Pinto (2017).

Os danos causados pela contaminação dos grãos por insetos são estimados em cerca de 15% do total da safra cultivada. Dessa forma, é necessário realizar medidas que previnam o aparecimento de contaminações, de quaisquer tipos, e também o controle adequado das pragas após o seu aparecimento (Baskakov *et al.*, 2022). As pragas são classificadas de acordo com seu hábito alimentar, sendo que pragas primárias atacam grãos e sementes sadias, e pragas secundárias atacam apenas grãos danificados. As primárias podem perfurar os grãos, penetrar e se desenvolver na parte interna e se alimentar de seu interior, ou podem destruir a parte externa e após alimentar-se da parte interna sem se desenvolver em seu interior. As pragas secundárias, ocorrem na massa de grãos e podem atacar devido a presença de grãos danificados por pragas primárias (Embrapa, 2015).

Nos grãos, existem dois grupos principais de pragas: os besouros e as traças. Os besouros comumente encontrados são: o *Tribolium castaneum, Rhyzopertha dominica, Oryzaephilus surinamensis, Sitophilus oryzae, Sitophilus granarius, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum, Lasioderma serricorne, Cryptolestes ferrugineus* e *Acanthoscelides obtectus.* Enquanto que as espécies de traças mais importantes são: *Sitotroga cerealella, Plodia*

interpunctella, Ephestia elutella e Ephestia kuehniella (Tiwari et al., 2010; Sivaranjani et al., 2021; Embrapa, 2015).

Além da contaminação por insetos, os grãos estão suscetíveis a contaminação por microrganismos como *Staphylococcus*, *Coliform bacteria*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Curvularia*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Mucor* e *Rhizopus* (Sivaranjani *et al.*, 2021). Algumas espécies de fungos produzem, como metabólito secundário, micotoxinas como aflatoxina, ocratoxina A, desoxinivalenol (DON), zearalenona, citrina, entre outras. As micotoxinas podem ser extremamente tóxicas e prejudiciais à saúde humana. Por exemplo, a aflatoxina, produzida por espécies fúngicas do gênero *Aspergillus*, possui uma alta toxicidade e é um causador natural de câncer no fígado. A citrina, produzida por fungos do gênero *Penicillium*, pode causar problemas nos rins e a zearalenona, produzida pelo gênero *Fusarium*, pode afetar os níveis de estrogênio no sistema reprodutivo de animais e seres humanos (Savi *et al.*, 2020; Patriarca; Pinto, 2017). Além disso, são resistentes a vários processos de desintoxicação, fazendo necessário o estudo de métodos alternativos (Romero *et al.*, 2023).

Atualmente o controle de insetos e fungos é feito por meio do uso de inseticidas e fungicidas. Os produtos químicos comumente utilizados são fosfina, brometo de metila, fosfeto de alumínio, organofosforados protetores como malation, fenitrotiona e pirimifós metílico, inseticidas piretróides (bifentrina, deltametrina, permetrina e cipermetrina), hidrocarbonetos clorados, fosfatos orgânicos, carbamatos e neonicotinoides (Silva *et al.*, 2019; Sitoe *et al.*, 2022; Tiwari *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2008; Gomes *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2023; Aidoo *et al.*, 2023).

A utilização de pesticidas apresenta inúmeras vantagens, como o controle de pragas agrícolas e vetores de doenças em plantas, proporcionando melhores rendimentos e produtos de maior qualidade; o controle de vetores de doenças que atingem seres humanos e animais e o controle de organismos que podem prejudicar atividades e estruturas humanas (Rani *et al.*, 2021). A aplicação destes têm crescido com o aumento populacional e a demanda por alimento. No entanto, seu uso excessivo e sua incorreta seleção podem proporcionar o acúmulo de resíduos de pesticidas em alimentos, solos e recursos hídricos, causando diversos problemas para o meio ambiente e a saúde humana (Gomes *et al.*, 2020).

Como visto, o uso de pesticidas ocorre em diferentes etapas do processo produtivo de grãos, fazendo com que haja maneiras distintas de se ter contato com os mesmos. A primeira delas ocorre quando se trabalha diretamente com o pesticida, por exemplo quando se é agricultor, a segunda ocorre quando os pesticidas são utilizados no meio ambiente e a terceira é quando são utilizados para a conservação dos alimentos durante seu armazenamento. Níveis

distintos de exposição causam efeitos adversos diferentes. Uma intoxicação aguda ocorre pela presença de alguns componentes dos agrotóxicos e causam dores de cabeça, náusea, vômito, tremores, problemas circulatórios, dores no corpo, entre outros sintomas. No caso da intoxicação crônica, ela resulta da exposição frequente a baixos níveis de pesticidas, podendo causar câncer, problemas neurológicos, disfunções endócrinas e o enfraquecimento do sistema imunológico (Leong *et al.*, 2020).

No meio ambiente, a aplicação de pesticidas pode ocasionar a perda de qualidade das águas superficiais e subterrâneas. A presença desses compostos nas águas superficiais é um problema, pois esses compostos não são removidos pelos tratamentos comumente utilizados em estações de tratamento de água, de forma que continuam presentes na água potável. Além disso, causam danos às espécies aquáticas pela redução dos níveis de oxigênio dissolvido na água. Impactam também a saúde do solo, o ecossistema, espécies terrestres e são um risco para a biodiversidade (Rani *et al.*, 2021). A Figura 4 demonstra as etapas de aplicação dos pesticidas e as principais consequências do seu uso excessivo e incorreto.



Figura 04: Utilização de pesticidas e suas consequências

Fonte: Própria (2024), usando o software BioRender, baseado em Brasil (2023), Gomes *et al.* (2020), Leong *et al.* (2020) e Rani *et al.* (2021).

Em vista disso, diversos métodos têm sido propostos com o intuito de remover os

resíduos de pesticidas dos alimentos, do solo e da água. Esses métodos podem ser biológicos, químicos, físicos ou físico-químicos. Dentre os disponíveis, destaca-se a remoção por adsorção, utilizando carvão ativado, por oxidação fenton, por oxidação eletrocatalítica, por ozonização, entre outros (Aidoo et al., 2023). No entanto, necessita-se de alternativas à aplicação dos pesticidas comumente utilizados. Diante disso, a seguir será demonstrado a possibilidade de utilizar ozônio para controlar insetos, fungos e micotoxinas durante o armazenamento dos grãos.

UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO COMO DESINFETANTE ALTERNATIVO

O ozônio (O₃) é o alótropo triatômico do oxigênio (O₂) e é caracterizado por ser um gás com um forte potencial oxidante (Silva et al., 2019; Zuluaga-Calderón et al., 2023). Sua estrutura, apresentada na Figura 5, faz com essa molécula seja instável e altamente reativa. O excesso de cargas negativas em um dos átomos terminais, faz com que o ozônio apresente um caráter nucleofílico, ou seja, uma tendência a doar elétrons. No entanto, as duas estruturas de ressonância apresentam cargas positivas em seu átomo central, conferindo ao ozônio um caráter eletrofílico, fazendo com que ele seja um receptor de elétrons (Van Geluwe; Braeken; Van Der Bruggen, 2011). Dessa forma, o ozônio pode reagir com diversos compostos.

Figura 05: Estruturas de ressonância do ozônio

П

Fonte: Van Geluwe; Braeken; Van Der Bruggen (2011).

O ozônio possui dois mecanismos de reação, a reação direta, oxidando o composto alvo, e a reação indireta, onde produz radicais livre extremamente reativos (radicais hidroxila), os quais irão reagir com o composto de interesse (Zuluaga-Calderón et al., 2023; Kaur et al., 2022). É formado quando o oxigênio ou o ar é submetido a uma descarga elétrica de alta voltagem (descarga corona) ou pela aplicação de radiação eletromagnética (ultravioleta) (Sousa et al., 2008; Tiwari et al., 2010; Silva et al., 2020; Kaur et al., 2022; Aidoo et al., 2023), resultando em um gás azulado com odor pungente (Tiwari et al., 2010).

Sua produção precisa ocorrer in situ, ou seja, no local em que será aplicado, visto que possui um tempo de meia vida curto, se autodecompondo em átomos de oxigênio rapidamente, de forma que não pode ser armazenado (Tiwari *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2020). Uma vez que o ozônio tem como produto da sua degradação apenas oxigênio, que não apresenta toxicidade, ele é considerado um sanitizante seguro para aplicação em alimentos (Silva *et al.*, 2019).

Devido ao seu potencial oxidante, tem sido utilizado em diferentes segmentos industriais, principalmente para o tratamento de água e para a remoção de compostos em tratamento de águas residuais. É utilizado para a oxidação seletiva de sabores e odores, remove cor, decompõe matéria orgânica, remove resíduos de pesticidas, compostos orgânicos e inorgânicos, remove contaminantes do solo e possui diversas aplicações na indústria alimentícia, sendo usado para a preservação de frutas e vegetais, limpeza de equipamentos, inativação de microrganismos de superfície, entre outras (White *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2008; Savi *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2022; Aidoo *et al.*, 2023).

No armazenamento de grãos, o ozônio tem se mostrado como uma alternativa promissora à aplicação de determinados tipos de pesticidas e conservantes, visto que apresenta capacidade de inativar vírus, bactérias, algas, fungos, mata alguns tipos de insetos e degrada micotoxinas e resíduos de pesticidas presentes nos grãos (White *et al.*, 2013; Sitoe *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2019; Tiwari *et al.*, 2010; Sivaranjani *et al.*, 2021; Ingegno; Tavella, 2022). Diante disso, serão apresentadas algumas formas de aplicação do ozônio para o controle de insetos, fungos e suas vantagens e limitações.

5.1. Controle de insetos

Nos insetos, considera-se que o seu sistema respiratório é a principal via de entrada de gases tóxicos, determinando a letalidade do que está sendo aplicado para controle. Dessa maneira, o ozônio atua causando danos oxidativos aos tecidos, resultando na quebra da fita de DNA, alteração da função pulmonar, mutações in vivo, entre outros danos (Tiwari *et al.*, 2010; Sivaranjani *et al.*, 2021).

Sitoe *et al.* (2024) analisaram o efeito do tratamento com ozônio nos ovos e larvas dos besouros *Zabrotes subfasciatus* presentes em grãos de feijão. Para tanto, os autores utilizaram uma câmara hipobárica, que continha uma embalagem contendo 5 kg de grãos de feijão. Nessa câmara era injetado ozônio a uma concentração inicial de 61,37 mg/L num fluxo de 1 L/min, até o máximo de 10 injeções. No interior da câmara, a pressão foi reduzida para 50.000 Pa e em seguida foi injetado ozônio até que a pressão fosse de 100.000 Pa. As injeções eram realizadas em intervalos regulares de tempo, respeitando o tempo de meia-vida do ozônio, até atingir a pressão estabelecida. A fim de se verificar o efeito do tratamento com ozônio, os autores

utilizaram oxigênio como o tratamento controle, mantendo o mesmo procedimento de injeção. Como resultado, obtiveram o número de insetos que emergiram das fases de ovo e larva após 45 dias da exposição com ozônio.

Para 4 injeções, verificou-se que houve o controle parcial tanto dos ovos quanto das larvas. Aumentando o número de injeções para 7, as larvas foram completamente controladas, ao passo que, para os ovos foram necessárias 10 injeções de ozônio. Isso ocorre, pois, os ovos são mais tolerantes a aplicação de métodos de controle do que as larvas por conta da sua baixa atividade respiratória. Além disso, utilizando o número máximo de injeções, observou-se uma menor perda de massa dos grãos. Dessa forma, os autores demonstram que é possível realizar o controle desse inseto por meio de sistemas de baixa pressão e em produtos armazenados, definindo que 10 injeções de ozônio são suficientes para promover o controle tanto dos ovos quanto das larvas e minimizar a perda de massa pela contaminação por esse inseto (Sitoe *et al.*, 2024).

A aplicação de ozônio para a desinfestação de grãos de trigo foi verificada por Baskakov *et al.* (2022). Nesse estudo, os autores realizaram o controle de dois tipos de besouros o *Sitophilus granarius* e o *Tribolium confusum*. Durante os experimentos, foram realizadas 4 bateladas para cada inseto (200 min, 280 min, 370 min e 460 min de exposição) com diferentes doses de ozônio e uma batelada de controle, onde os insetos não eram submetidos ao processo de ozonização. A concentração de ozônio variou de 2,86 a 5 mg/m³, o fluxo da mistura ar/ozônio foi de 1 m³/h e a temperatura foi mantida em 22 °C.

A dose de ozônio aumentou em cada uma das bateladas, na primeira a dose foi de 811,5 mg.min/m³, na segunda foi 1200,2 mg.min/m³, na terceira foi de 1612,2 mg.min/m³ e na quarta foi de 2002,5 mg.min/m³. Ao analisar o tratamento dos grãos de trigo contendo *Sitophilus granarius*, os autores constataram que uma dose de 1200,2 mg.min/m³ e 280 min de exposição é suficiente para matar todos esses insetos em até 12 horas após o tratamento. Enquanto que, para o *Tribolium confusum* essa mesma dose matou apenas 24% dos insetos em até 12 horas após o tratamento. Dessa forma, para o *Tribolium confusum*, é necessária uma dose mínima de ozônio de 2002,5 mg.min/m³ e um tempo de exposição de 460 min para que todos os insetos sejam mortos até 24 horas após o tratamento. Logo, os autores demonstram que o tratamento com ozônio pode ser realizado por um período de tempo menor que o necessário para o extermínio imediato dos insetos, pois a ozonização tem um efeito posterior que contribui para a extinção total em até 24 horas após o tratamento (Baskakov *et al.*, 2022).

No armazenamento de arroz, foi analisado a suscetibilidade do inseto *Sitophilus oryzae*, em diferentes estágios de vida, ao tratamento com ozônio. O tratamento foi realizado em uma

câmara de acrílico contendo 1 kg de arroz contaminado com 100 ovos, 100 larvas, 100 pupas e 100 insetos adultos, onde era injetado o ozônio. Os grãos de arroz foram tratados em diferentes condições, com o objetivo de avaliar a influência de três parâmetros: o conteúdo de umidade (12 a 16%), a concentração de ozônio (1 a 2 g/m³) e o tempo de exposição (2 a 6 horas) (Srivastava; Mishra, G; Mishra, H, 2021).

Dessa forma, obtiveram que a umidade é o parâmetro que mais influencia o processo de ozonização, seguido do tempo de exposição e a concentração. O estágio de ovos foi o mais suscetível ao tratamento com ozônio, tendo uma mortalidade que variou de 46,55% a 99,89%. No caso das larvas, o segundo estágio mais vulnerável, a mortalidade variou de 45,82% a 99,77%. Para as pupas, esse valor foi de 45,78% a 99,57% e para os insetos adultos foi ainda menor, 44,13% a 99,02%. No entanto, por meio do processo de otimização, os autores determinaram os valores ideais para o atingimento de 100% de mortalidade do *Sitophilus oryzae* em qualquer estágio de vida. Logo, a utilização de uma concentração de 1,93 g/m³, um tempo de exposição de 5 horas e um conteúdo de umidade de 12,5%, em base úmida, proporciona a descontaminação completa dos grãos de arroz (Srivastava; Mishra, G; Mishra, H, 2021).

5.2. Controle de fungos

A inativação dos microrganismos pelo ozônio pode ocorrer por meio de dois mecanismos principais. Primeiramente pela oxidação dos grupos sulfidrila e aminoácidos de suas proteínas e enzimas e em segundo lugar, pela oxidação de ácido graxos poli-insaturados. Dessa forma, ocorre a desintegração celular, seguida do vazamento dos seus constituintes e subsequente lise celular (Sivaranjani *et al.*, 2021).

Por meio do mesmo procedimento anteriormente citado, Sitoe *et al.* (2024) também determinaram a influência do tratamento com ozônio nos fungos do gênero *Aspergillus flavus* em grãos de feijão. Com base nos experimentos, os autores obtiveram que o ozônio é capaz de inativar esse fungo, proporcionando uma redução de 70% na infestação quando utilizado o número máximo de injeções. Dessa forma, o ozônio pode ser utilizado para o controle desses fungos em grãos armazenados, evitando a produção de aflatoxinas, que são carcinogênicas, mutagênicas e imunossupressoras.

Gomes *et al.* (2023) realizaram a aplicação de ozônio em grãos de amendoim armazenados em um silo de bancada com o objetivo de verificar a descontaminação de fungos do gênero *Penicillium*, *Aspergillus* e *Fusarium*. O silo foi construído usando aço galvanizado, na região inferior há uma grade com uma malha metálica que mantém um espaço vazio e permite uma distribuição homogênea de ozônio. Na região cônica, localizada no topo do silo,

não havia grãos de amendoim. Foram utilizados 12 kg de amendoim, o fluxo volumétrico de ozônio foi de 15 L/min e a concentração inicial era de 0,21 mol/m³. Os grãos foram submetidos a 4 tempos de exposição (60, 120, 180 e 240 minutos).

A quantidade de grãos de amendoim contaminados com fungos *Aspergillus* foi significativamente menor conforme o tempo de exposição aumentou. Após 120 minutos de tratamento, os autores observaram que o crescimento dos fungos foi quase constante e sua redução atingiu valores médios de 83%. Considerando o tempo total de exposição, obteve-se uma redução de 92% da contagem total de fungos. Os autores também determinaram que os fungos dos gêneros *Penicillium* e *Fusarium*, comumente encontrados em grãos de amendoim, também estão suscetíveis ao tratamento com ozônio, obtendo uma redução de crescimento de 93% e 100% após 240 minutos de exposição. Diante disso, a aplicação de ozônio em grãos de amendoim armazenados em silos é uma alternativa importante para preservar a qualidade desse alimento e impedir os efeitos adversos provocados pela contaminação com fungos, como a produção de micotoxinas.

O mesmo silo de bancada foi utilizado em um estudo prévio por Gomes *et al.* (2019) para realizar o processo de ozonização em grãos de soja. Nesse, os autores aplicaram uma concentração de 0,6 mol/m³ de ozônio, um fluxo volumétrico de 0,000133 m³/s, 3 tempos de exposição (30, 90 e 180 minutos) e o silo continha 10 Kg de soja. Por meio dos experimentos, os autores identificaram a existência de 3 gêneros de fungos diferentes, o *Penicillium*, *Aspergillus* e *Fusarium*. Desses três, o fungo do gênero *Fusarium* teve 79% de ocorrência nas amostras de controle, sendo o mais comum para esse tipo de grão. Como resultado, a injeção de ozônio no silo demonstrou ser capaz de reduzir cerca de 92% da quantidade de fungos presentes nos grãos após 180 minutos de tratamento. Logo, a ozonização demonstrou ser efetiva no controle de fungos em grãos de soja, inibindo a formação de micotoxinas.

5.3. Vantagens e limitações

A aplicação de ozônio deve levar em consideração diversos fatores como a temperatura do grão, a umidade do grão, o tempo de exposição e o tipo de peste que se deseja controlar (insetos, fungos, bactérias, entre outras) (White *et al.*, 2013). Além disso, para determinar a dose de ozônio a ser utilizada em diferentes sistemas de armazenamento é necessário considerar como ocorre a dispersão desse gás na massa de grãos e como é a cinética de reação. Para isso, pode-se utilizar da fluido dinâmica computacional (CFD), uma técnica eficiente para caracterizar o transporte de massa com reação química em um meio poroso. Dessa forma, é possível realizar um estudo de otimização de parâmetros e determinar as melhores condições

para serem aplicadas experimentalmente (Silva et al., 2019).

Para mais, a correta escolha da concentração e tempo de exposição é importante para minimizar os custos desse processo. Apesar do sistema de geração de ozônio não necessitar de outros sistemas auxiliares para funcionar, seu custo de instalação é elevado. No entanto, os custos com manutenção e operação são baixos e sua utilização faz com que os produtos tenham maior qualidade e um prazo de validade estendido, fazendo com que o investimento seja rapidamente recuperado (Sivaranjani *et al.*, 2021).

No entanto, alguns atributos de qualidade do grão podem ser influenciados pela dose requerida para a sua descontaminação (Tiwari *et al.*, 2010; Sivaranjani *et al.*, 2021). Sitoe *et al.*, (2024), avaliou a qualidade dos grãos de feijão tratados com ozônio quanto as seguintes variáveis: condutividade elétrica, massa de mil grãos, porcentagem de grãos inteiros após o cozimento, sólidos solúveis totais no caldo de cozimento, volume e largura dos grãos cozidos. Dentre todos, apenas a condutividade elétrica apresentou alterações com o tratamento com ozônio, aumentando conforme a dose utilizada aumentou. Isso ocorre, pois, o ozônio potencializa os danos às membranas celulares dos grãos, liberando íons, açúcares e outros metabólitos. Em grão de arroz, a ozonização diminuiu seu teor de umidade e por consequência aumentou o peso de 1000 grãos e sua dureza, diminuiu seu teor de proteína e seu teor de amilose e aumentou o parâmetro de luminosidade de sua cor. Manteve inalterado os valores de cinzas, gorduras, carboidratos e fibras (Srivastava; Mishra, G; Mishra, H, 2021).

Devido ao seu alto poder oxidante, a aplicação de ozônio deve considerar o tipo de material em que os grãos estão armazenados, pois esse gás pode provocar a sua corrosão. Dessa maneira, recomenda-se que os silos sejam construídos em aço inoxidável de grau alimentício. Além disso, o ozônio afeta o sistema respiratório humano, de forma que sua aplicação precisa restringir a exposição dos trabalhadores a esse gás. No entanto, o correto dimensionamento de um sistema de ozônio em escala industrial pode trazer inúmeros benefícios, desde que observado todos os seus requisitos técnicos (Sivaranjani *et al.*, 2021).

6. CONCLUSÕES

Para que a produção agroindustrial seja considerada sustentável é necessário levar em consideração diversas variáveis de processo, dentre eles o uso adequado de agroquímicos, os quais apresentam inúmeros efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana. Diante disso, a utilização de ozônio em grãos armazenados mostra-se como uma alternativa viável para combater diversos tipos de microrganismos e pragas. No entanto, a efetividade desse gás depende de diversos parâmetros, incluindo a dose utilizada e fatores ambientais referentes aos

grãos. Dessa maneira, a determinação da cinética de reação e a compreensão do transporte de massa do ozônio no interior dos silos mostra-se como uma aliada para se estipular as melhores condições experimentais e evitar efeitos colaterais na qualidade dos grãos após o tratamento.

REFERÊNCIAS

AIDOO, O. F. *et al.* Remediation of pesticide residues using ozone: A comprehensive overview. **Science of the Total Environment**, 2023, v. 894, n. 164933.

BASKAKOV, I. V. *et al.* Grain disinfestation with ozone-air mixture. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, 2022, v. 1043, n. 012037.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano de ação para produção e consumo sustentáveis – PPCS**. 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. O que é agroindústria?. 2021.

BRASIL. Instituto Nacional de Câncer. Agrotóxico. 2023.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, Brasília, DF, v. 11, safra 2023/24, n. 8 - oitavo levantamento, maio 2024a.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Armazenagem. **Portal Armazéns do Brasil**. 2024b.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manejo integrado de pragas de grãos e sementes armazenadas.** 2015.

EMBRAPA — Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira**. 2018.

FDA – United States Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations. **Part 173** – **secondary direct food additives permitted in food for human consumption**. 21 CFR Part 173. 2001.

GOMES, H. D. O. *et al.* A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2020, v. 197, n. 110627.

GOMES, T. *et al.* Modeling and experimental of mould disinfestation of soybean silos with ozone. **Ozone: Science & Engineering**, 2019, v. 42, n. 2.

GOMES, T. *et al.* Application of ozone in peanut kernels: A multiscale model approach and effects on filamentous fungi decontamination. **Journal of Food Engineering**, 2023, v. 357, n. 111649.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Com alta recorde da Agropecuária, PIB fecha 2023 em 2,9%**. 2024.

INGEGNO, B. L.; TAVELLA, L. *et al.* Ozone gas treatment against three main pests of stored products by combination of different application parameters. **Journal of Stored Products Research**, 2022, v. 95, n. 101902.

KAUR, K. *et al.* Impact of ozone treatment on food polyphenols – A comprehensive review. **Food Control**, 2022, v. 142, n. 109207.

LAMPRIDI, M. G.; SØRENSEN, C. G.; BOCHTIS, D. Agricultural Sustainability: A Review of Concepts and Methods. **Sustainability**, 2019, v. 11, n. 5120.

LEONG, W-H. *et al.* Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs). **Journal of Environmental Management**, 2020, v. 260, n. 109987.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. 2015.

PATRIARCA, A.; PINTO, V. F. Prevalence of mycotoxins in foods and decontamination. **Food Science**, 2017, v. 14, p. 50-60

RAMOS FILHO, J. A.; ATAMANCZUK, M. J.; MARÇAL, R. F. M. Seleção de técnicas de manutenção para processo de armazenagem pelo método de análise hierárquica. **Revista Produção**, 2010, v, 10, n. 1.

RANI, L. *et al.* An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. **Journal of Cleaner Production**, 2021, v. 283, n. 124657.

ROMERO, A. C. *et al.* Ozone processing of peanut "milk": Degradation of aflatoxins, impact on quality attributes and the potential effect on peanut allergens. **Journal of Cleaner Production**, 2023, v. 405, n. 136950.

SAVI, G. D. *et al.* Ozone treatment efficiency on *Fusarium graminearum* and deoxynivalenol degradation and its effects on whole wheat grains (*Triticum aestivum L.*) quality and germination. **Journal of Stored Products Research**, 2014, v. 59, p. 245-253.

SAVI, G. D. *et al.* 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**, 2020, v. 87, n. 101605.

SILVA, M. V. A. *et al.* CFD modelling of diffusive-reactive transport of ozone gas in rice grains. **Biosystems Engineering**, 2019, v. 179, p. 49-58.

SILVA, M. V. A. *et al.* CFD simulation of ozone gas flow for controlling *Sitophilus zeamais* in rice grains. **Journal of Stored Products Research**, 2020, v. 88, n. 101675.

SITOE, E. D. P. E. *et al.* Low-pressure ozone injection system: relationship between reaction kinetics and physical properties of grains. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2022, v. 103, n. 3.

SITOE, E. D. P. E. et al. Application of ozone at low-pressure: Control of egg and larval phases

of Zabrotes subfasciatus, inactivation of Aspergillus flavus and qualitative changes in bean grains. **Food Control**, 2024, v. 158, n. 110238.

SIVARANJANI, S. *et al.* Recent advances in applications of ozone in the cereal industry. **LWT** - **Food Science and Technology**, 2021, v. 146, n. 111412.

SOUSA, A. H. *et al.* Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, 2008, v. 44, p. 379-385.

SRIVASTAVA, S.; MISHRA, G.; MISHRA, H. N. Vulnerability of different life stages of *Sitophilus oryzae* insects in stored rice grain to ozone treatment and its effect on physicochemical properties in rice grain. **Food Frontiers**, 2021, v. 2, p. 494-507.

TIWARI, B. K. *et al.* Application of ozone in grain processing. **Journal of Cereal Science**, 2010, v. 51, p. 248-255.

VAN GELUWE, S.; BRAEKEN, L; VAN DER BRUGGEN, B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. **Water Research**, 2011, v. 45, n. 12.

WHITE, S. D. *et al.* Controlling deterioration of high-moisture maize with ozone treatment. **Journal of Stored Products Research**, 2010, v. 46, p. 7-12.

WHITE, S. D. *et al.* Mycoflora of high-moisture maize treated with ozone. Journal of Stored Products Research, 2013, v. 55, p. 84-89.

ZULUAGA-CALDERÓN, B. *et al.* Multi-step ozone treatments of malting barley: Effect on the incidence of *Fusarium graminearum* and grain germination parameters. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 2023, v. 83, n. 103219.