

ADRIANO FERREIRA ROZADO

**DISTRIBUIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM MILHO ARMAZENADO EM SILO
METÁLICO USANDO SISTEMA DE AERAÇÃO**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013**

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

T

R893d
2013

Rozado, Adriano Ferreira, 1975-

Distribuição do gás ozônio em milho armazenado em silo metálico usando sistema de aeração / Adriano Ferreira Rozado. – Viçosa, MG, 2013.
xx, 75f. : il. ; 29cm

Inclui anexos

Orientador: Lêda Rita D'Antonino Faroni

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 58-67

1. Milho - Armazenamento - Silos. 2. Ozônio. 3. Gás - Distribuição . 4. Pragas - Controle. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22. ed. 633.1568

ADRIANO FERREIRA ROZADO

**DISTRIBUIÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM MILHO ARMAZENADO EM SILO
METÁLICO USANDO SISTEMA DE AERAÇÃO**

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: 06 de fevereiro de 2013.

Prof. Wilfredo M. Irrazabal Urruchi
(Coorientador)

Prof. Márcio Arêdes Martins
(Coorientador)

Prof. Ernandes R. de Alencar

Dr. Roberto Sinício

Prof. Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

A Deus.

À minha esposa Maria Aparecida.

Aos meus queridos pais, Antônio e Creuza.

Aos meus sogro e sogra, João Bosco e Maria José.

Aos meus avós paternos, José Rosado e Maria Margarida (*In memoriam*).

Aos meus avós maternos, Manoel Ferreira e Nadir Leal (*In memoriam*).

Ao meu bisavô José Leal (*In memoriam*).

À minha irmã Adriana.

À minha afilhada Giullia Eduarda.

À todos familiares e amigos.

Especialmente aos meus amados filhos Gabriel e Gabriella.

Dedico...

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me dá sabedoria para enfrentar os desafios com serenidade.

À minha família, pelo incentivo em seguir firme na caminhada, especialmente meus filhos, minha esposa e meus pais.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro concedido, em dois momentos distintos.

Ao professor Wilfredo Milquides Irrazabal Urruchi, pelos conselhos e suporte em todas as etapas do trabalho e, principalmente, pela amizade construída.

Ao professor Márcio Arêdes Martins pelas sugestões e contribuições, pela amizade.

Ao professor José Helvécio Martins, pelo apoio, pela disponibilidade e, principalmente, pela amizade desde a graduação.

Ao professor Daniel Marçal de Queiroz, pelos ensinamentos e conselhos objetivos, pela simplicidade, pelas oportunidades, pelo apoio imediato e, principalmente, pela amizade.

Ao professor Tetuo Hara, pelas conversas e conselhos produtivos, um doador de conhecimentos, grande amigo.

Ao professor Paulo Roberto Cecon, pelas dicas valiosas, pela amizade iniciada e principalmente pelo ser humano que é.

Ao professor Mauri Martins, pelas dicas profissionais, pela simplicidade e pela amizade ao longo desses anos.

Aos servidores Zé Eustáquio, Edson, Sebastião (Catitu), José Geraldo (Lau), Galinari, Rosália, Délio, José Mauro, Graça, Dona Maria, Claudenilson, Evaristo, enfim, a todos do Setor de Armazenamento e do Departamento de Engenharia Agrícola.

Aos servidores Mauro Godoi e Sebastião (pica-pau) pela prontidão nos momentos solicitados e aos demais funcionários da fábrica de ração.

Aos colegas de curso e laboratórios Joel, Ricardo, Augusto, Keller, Gutierrez, enfim, a todos que tive a oportunidade de conviver e compartilhar idéias, pelo convívio saudável e pela amizade.

Aos graduandos Ana Carolina Ribeiro (Carol) e Vitor Figueira, pelo empenho, comprometimento, disciplina, humildade e principalmente, pela amizade construída e preservada durante a realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, eu agradeço e dedico minha sincera amizade.

Em especial, à professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, pela orientação e sugestões na elaboração da tese, pelo companheirismo, pelos valores profissionais e pessoais transmitidos, pelas oportunidades confiadas e, principalmente, pela amizade ao longo de toda caminhada acadêmica e profissional. Muito obrigado!!!

BIOGRAFIA

ADRIANO FERREIRA ROZADO, filho de Antônio Emílio Rozado e Creuza Ferreira Rozado, nasceu em Belford Roxo, Estado do Rio de Janeiro, no dia 19 de outubro de 1975.

Realizou o ensino médio na Associação Brasileira de Ensino Universitário (ABEU), habilitando-se Técnico em Processamento de Dados.

No segundo semestre de 2002 graduou-se em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa – UFV.

Em 2003 ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em nível de Mestrado, na área de Armazenamento e Pré-Processamento de Produtos Agrícolas, da Universidade Federal de Viçosa, obtendo aprovação para obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2005.

Atuou como Coordenador de Controle de Qualidade e Planejamento em uma Cooperativa agrícola, na área de armazenamento e pré-processamento de grãos, no período de 2005 a 2008.

Em 2009 ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em nível de Doutorado, na área de Armazenamento e Pré-Processamento de Produtos Agrícolas, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2013.

Em agosto de 2010, após aprovação em concurso público, tomou posse como docente, na Área de Armazenamento de Produtos Agrícolas, da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE ANEXOS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Segurança operacional na utilização do ozônio.....	4
2.2. Ozônio como agente inseticida.....	7
2.3. Transferência de massa na fase gasosa.....	8
2.4. Grupos adimensionais característicos da transferência de massa na fase gasosa.....	12
2.5. Escoamento de ar em meio poroso.....	17
2.6. Aeração.....	19
2.7. Sistema 1- <i>wire</i> TM para monitoramento da umidade relativa, da temperatura ambiente e da temperatura da massa de grãos.....	23
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1. Obtenção do gás ozônio.....	25
3.2. Quantificação da concentração de ozônio.....	25
3.3. Protótipo de silo para avaliação da distribuição do ozônio.....	27
3.4. Monitoramento da temperatura e umidade relativa.....	29
3.5. Determinação da vazão de insuflação.....	30
3.6. Procedimento experimental.....	31
3.7. Avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos.....	32
3.8. Cinética de decomposição do ozônio.....	33
3.9. Avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos de milho..	34
3.9.1. Conteúdo de água.....	34
3.9.2. Massa específica aparente.....	34
3.9.3. Potencial de germinação.....	34

3.9.4. Condutividade elétrica.....	35
3.10. Delineamento experimental.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos.....	36
4.2. Avaliação dos níveis de concentração do ozônio para o controle de pragas.....	43
4.3. Avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos de milho.	50
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
ANEXOS.....	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Referências da eficácia do uso do gás ozônio no controle de <i>S. zeamais</i> e <i>T. castaneum</i> , sob diferentes concentrações e períodos de exposição.....	7
TABELA 2 – Coeficientes de transferência de massa.....	10
TABELA 3 – Variáveis para análise dimensional.....	13
TABELA 4 – Vazões recomendadas para aeração de grãos em função do sistema de armazenagem e característica regional.....	20
TABELA 5 – Coeficientes a e b para alguns produtos agrícolas.....	21
TABELA 6 – Modelo ajustado para a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos de milho em processo sem recirculação (SR) do ozônio residual.....	38
TABELA 7 – Modelo ajustado para a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos de milho em processo com recirculação (CR) do ozônio residual.....	38
TABELA 8 – Equações de estimativa do tempo mínimo para obtenção da concentração de ozônio desejada, em diferentes posições da massa de grãos, em processo sem recirculação (SR) do ozônio residual, a partir dos modelos apresentados na Tabela 6.....	44
TABELA 9 – Equações de estimativa do tempo mínimo para obtenção da concentração de ozônio desejada, em diferentes posições da massa de grãos, em processo com recirculação (CR) do ozônio residual, a partir dos modelos apresentados na Tabela 7.....	45
TABELA 10 – Tempo mínimo para obtenção dos níveis de concentrações de ozônio, em diferentes posições da massa de grãos, para o processo sem recirculação (SR), utilizando as equações apresentadas na Tabela 8.	46
TABELA 11 – Tempo mínimo para obtenção dos níveis de concentração de ozônio, em diferentes posições da massa de grãos, para o processo com recirculação (CR), utilizando as equações apresentadas na Tabela 9.....	46

TABELA 12 – Médias das características físicas dos grãos de milho avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.....	51
TABELA 13 – Médias das características físicas dos grãos de milho avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.....	51
TABELA 14 – Médias das características fisiológicas avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.....	53
TABELA 15 – Médias das características fisiológicas avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.....	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Limites de tolerância do ser humano ao ozônio.....	6
FIGURA 2 – Silo para avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos – sem recirculação (A) e com dispositivo para recirculação do ozônio residual (B).....	28
FIGURA 3 – Sonda para amostragem do gás ozônio (A) e sensores de temperatura 1-wire™ (B).....	30
FIGURA 4 – Amostragem do gás ozônio com borbulhamento em solução de iodeto de potássio (KI).....	32
FIGURA 5 – Perfil de concentração estimado do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos, sem recirculação (A) e com recirculação (B), em função do tempo de aplicação (h).....	37
FIGURA 6 – Concentração de ozônio estimada, após a estabilização, em função da posição, para os processos de ozonização sem recirculação (A) e com recirculação (B) do ozônio residual.....	41

LISTA DE ANEXOS

TABELA 1A – Dados de temperatura ambiente, umidade relativa e temperatura da massa de grãos obtidos com sistema 1-wire™, durante a realização dos ensaios para avaliação da distribuição do ozônio em processo sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.....	69
TABELA 2A – Dados de temperatura ambiente, umidade relativa e temperatura da massa de grãos obtidos com sistema 1-wire™, durante a realização dos ensaios para avaliação da distribuição do ozônio em processo com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.....	70
TABELA 3A – Propriedades do ar úmido obtidas para o processo de ozonização sem recirculação (SR) do ozônio residual, a partir dos valores médios gerais de temperatura e umidade relativa apresentados na Tabela1A.....	71
TABELA 4A – Propriedades do ar úmido obtidas para o processo de ozonização com recirculação (CR) do ozônio residual, a partir dos valores médios gerais de temperatura e umidade relativa apresentados na Tabela 2A.....	72
FIGURA 1A – Valores observados e estimados da concentração do ozônio na massa de grãos de milho, sem recirculação (SR), nas posições: A) plenum; B) 0,5 m; C) 1,0 m; D) 1,5 m; E) 2,0 m; F) 2,5 m; G) 3,0 m e H) residual, em função do tempo de aplicação (h).....	73
FIGURA 2A – Valores observados e estimados da concentração do ozônio na massa de grãos de milho, com recirculação (CR), nas posições: A) plenum; B) 0,5 m; C) 1,0 m; D) 1,5 m; E) 2,0 m; F) 2,5 m; G) 3,0 m e H) residual, em função do tempo de aplicação (h).....	74
FIGURA 3A – Valores observados e estimados de concentração do ozônio, após a estabilização, em função da posição, para os processos de ozonização sem recirculação (A) e com recirculação (B) do ozônio residual.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

- A – Área
- C – Concentração molar
- c_p – Calor específico
- CR – Com recirculação
- C_S – Capacidade do silo
- d_p – Diâmetro de partícula
- D – Coeficiente de difusão
- D_{AB} – Coeficiente de difusão da espécie A em relação à espécie B
- D_T – Diâmetro do tubo
- E – Energia de ativação da reação
- f_p – Percentual de perfuração
- g – Aceleração da gravidade
- H – Altura
- J_A – Fluxo de massa da espécie A
- k – Constante de reação
- k_d – Constante da taxa de reação de decomposição
- k_f – Coeficiente de transferência de massa
- k_s – Constante de saturação
- L – Comprimento
- Le – Número de Lewis
- M_{O_3} – Massa de ozônio
- N – Molaridade
- N_A – Fluxo mássico
- P – Pressão
- P_a – Pressão atmosférica
- Pe – Número de Péclet
- P_{et} – Pressão estática total
- ppm – Partes por milhão

- Q – Vazão nominal
- Q_e – Vazão específica
- R – Constante universal dos gases
- Sc – Número de Schimidt
- Re – Número de Reynolds
- Sh – Número de Sherwood
- SR – Sem recirculação
- t – Tempo
- T – Temperatura absoluta
- T_a – Temperatura ambiente
- T_g – Temperatura da massa de grãos
- UR – Umidade relativa
- V – Velocidade
- V_m – Volume ocupado pela massa
- V_V – Volume de espaços vazios
- V_x – Velocidade na direção x
- V_y – Velocidade na direção y
- V_z – Velocidade na direção z
- W – Massa molar
- α – Difusividade térmica
- ε – Porosidade
- λ – Módulo de Thiele
- μ – Viscosidade do fluido
- f – Fator de correção
- ν – Viscosidade cinemática.
- ρ_A – Concentração em massa na superfície do fluido
- $\rho_{A\infty}$ – Concentração em massa no seio do fluido
- ρ_m – Concentração em massa da mistura
- ρ_{CA} – Massa específica do componente A
- ρ_f – Massa específica do fluido

- ω_A – Fração mássica
- $\Delta\rho_A$ – Diferença de concentração
- ∇p – Gradiente de pressão
- ΔP_e – Queda de pressão
- ΔP_{eg} – Queda de pressão devido à resistência do produto
- ΔP_{chapa} – Queda de pressão na chapa
- $[O_3]$ – Concentração de ozônio
- $[O_3]_0$ – Concentração inicial de ozônio

RESUMO

ROZADO, Adriano Ferreira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2013. **Distribuição do gás ozônio em milho armazenado em silo metálico usando sistema de aeração.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientadores: Wilfredo Milquiades Irrazabal Urruchi e Márcio Arêdes Martins.

O presente trabalho teve por meta avaliar a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos, submetidos aos processos de ozonização sem e com recirculação do ozônio residual e, ainda, avaliar as qualidades física e fisiológica dos grãos de milho submetidos aos dois processos. Grãos de milho com teor de água em torno de 12,5% (b.u.) foram acondicionados em silo metálico, com 0,60 m de diâmetro, 3,0 m de altura e dispositivos para injeção, exaustão e recirculação do gás. A uma distância de 0,26 m da base do silo, colocou-se um fundo metálico com 25% de perfuração para sustentação dos grãos e formação de uma câmara "*plenum*" para insuflação da mistura ar/ozônio. Para avaliar a distribuição do ozônio foram construídas sondas em PVC com 0,04 m de diâmetro e 0,30 m de comprimento. Estas sondas foram dispostas em seis pontos equidistantes de 0,5 m ao longo da coluna de grãos por onde foram realizadas amostragens do ozônio em intervalos regulares de 1,0 h e, também, em um ponto localizado no *plenum* e outro acima da coluna de 3,0 m de grãos para determinação das concentrações de entrada e residual, respectivamente. Os sistemas de ozonização funcionaram continuamente, injetando-se a mistura ar/ozônio, por um período de 148 h. O procedimento de coleta das amostras e quantificação da concentração de ozônio consistiu no borbulhamento do gás em solução de iodeto de potássio durante um minuto, seguida de titulação com solução de tiosulfato de sódio. O ozônio produzido pelo gerador foi injetado no *plenum*, em conexão localizada na base do silo e a mistura ar/ozônio insuflada na massa de grãos sob vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, em concentrações médias de 622,1 e 494,2 ppm (1,33 e $1,06 \text{ g m}^{-3}$), para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Para avaliar o efeito dos níveis de concentração do ozônio nas qualidades física e fisiológica dos grãos de milho, foram realizados

testes de teor de água, massa específica, potencial de germinação e condutividade elétrica. A temperatura da massa de grãos, a temperatura da mistura ar/ozônio no *plenum*, a temperatura e a umidade relativa do ar antes da passagem pelo ventilador e a temperatura da mistura ar/ozônio após passagem pela massa de grãos, foram monitoradas e registradas por meio de um sistema de aquisição e armazenamento de dados denominado *1-wire*, utilizando sensores de temperatura (DS18B20) e umidade relativa (DS2438). A temperatura da massa de grãos submetida ao processo de ozonização com recirculação foi, em média, 2,0 °C superior à dos grãos submetidos ao processo sem recirculação. Os dados obtidos da quantificação da concentração de ozônio foram submetidos à análise de regressão e, com base no coeficiente de determinação, ajustou-se o modelo de distribuição do gás ozônio na massa de grãos e do residual liberado, utilizando-se o software Sigmaplot. Os dados de avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos submetidos aos processos de ozonização foram comparados com os dados das amostras controle, aplicando-se o teste Dunnett ao nível de 5% de probabilidade, utilizando-se o software Saeg. Concluiu-se que o modelo matemático ajustado que representou o processo de distribuição do gás ozônio na massa de grãos de milho foi o de Chapman-Richards, sigmoidal assintótico com três parâmetros, independentemente do processo de ozonização. Observou-se, ainda, que quanto mais próximo ao ponto de injeção do gás ozônio, maior o nível de concentração e menor o tempo para estabilização do ozônio, independentemente do processo de ozonização, sem ou com recirculação do ozônio residual. O maior valor assintótico que a concentração de ozônio pode atingir é de 425,89 ppm (0,912 g m⁻³) para coluna de grãos de 0,5 m sem a recirculação do ozônio residual. A menor concentração assintótica possível na massa de grãos de milho foi de 180,1 ppm (0,386 g m⁻³) quando situados a 3,0 m do ponto de insuflação (*plenum*), em processo sem recirculação do ozônio residual. Em geral, os menores tempos estimados para obtenção da concentração local desejada foram obtidos pelo processo de ozonização com recirculação do ozônio residual. O menor tempo estimado para obter a concentração de 50 ppm (0,107 g m⁻³) foi de 1,1 h, com a recirculação do ozônio residual, para uma coluna de grãos de 0,5 m.

O maior período estimado para atingir 50 ppm de ozônio foi de 46,9 h, sem a recirculação do ozônio residual, para os grãos situados a 3,0 m do ponto de insuflação da mistura ar/ozônio. Em geral, os processos de insuflação de ozônio na massa de grãos não afetaram a qualidade fisiológica dos grãos de milho, independentemente da posição e do processo de ozonização. Porém, houve uma redução no teor de água final da ordem 0,7% e 1,0% para os grãos submetidos aos processos de ozonização sem e com a recirculação do ozônio residual, respectivamente, em razão das condições ambientais envolvidas nos processos. Portanto, os dois processos de ozonização estudados, sem e com recirculação do ozônio residual, possibilitam obter concentrações de ozônio na massa de grãos capazes de controlar pragas de milho armazenado em períodos inferiores a 148 h.

ABSTRACT

ROZADO, Adriano Ferreira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2013. **Ozone gas distribution in maize stored in metallic silo using aeration system.** Adviser: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-Advisers: Wilfredo Milquiades Irrazabal Urruchi and Márcio Arêdes Martins.

This work aimed to evaluate the distribution of ozone gas at different positions in the mass of grain subjected to ozonization processes with and without residual ozone recirculation, as well as to evaluate the physical and physiological qualities of maize grains subjected to these two processes. Maize grains with water content around 12.5% (wb) were packed in a metallic silo with diameter of 0.60 m, height of 3.0 m, equipped with exhaustion and gas recirculation devices. A metallic bottom was placed at a distance of 0.26 m from the silo base, with 25% drilling to hold the grains and form a "*plenum*" chamber to the air/ozone mixture insufflation. To evaluate ozone distribution, 0.04 m diameter and 0.30 m length PVC probes were built. These probes were arranged in six 0.5 m equidistant points along the grain column, from which ozone samplings were collected at regular intervals of 1.0 h, as well as in a point located in the *plenum* chamber and another above the 3.0 m grain column to determine the entrance and residual concentrations, respectively. The ozonization systems worked continuously, injecting the air/ozone mixture during a period of 148 h. The sample-collecting procedures and ozone concentration quantification consisted of gas bubbling in potassium iodide solution during one minute, followed by titration with sodium thiosulfate solution. The ozone produced by the generator was injected in the *plenum* chamber through a connection placed on the silo's base, and the air/ozone mixture was inflated on the grain mass under specific flow of $1.0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, at mean concentrations of 622.1 and 494.2 ppm (1.33 and 1.06 g m^{-3}), with and without recirculation of residual ozone, respectively. To evaluate the effect of ozone concentration levels on the physical and physiological qualities of the maize grains, water content, specific mass, germination potential and electrical conductivity tests were carried out. Grain mass temperature, air/ozone mixture temperature in the *plenum*, temperature and

relative air humidity before passing through the ventilator and air/ozone mixture temperature after passing through the grain mass were monitored and recorded by a data acquisition and storage system named *1-wire*, using temperature (DS18B20) and relative humidity (DS2438) sensors. The temperature of the grain mass subjected to the ozonization process with recirculation was, on average, 2.0 °C superior to that of the grains subjected to the process without recirculation. The ozone concentration quantification data were submitted to regression analyses and, based on the coefficient of determination, the models of ozone gas distribution in the grain mass and of the residue released were adjusted by means of the Sigmaplot software. The evaluation data obtained on the physical and physiological qualities of the grains subjected to the ozonization processes were compared to the control sample data, applying the Dunnett test at 5% probability using the Saeg software. It was concluded that the adjusted mathematical model representing the ozone gas distribution process in the maize grain mass was the one of Chapman-Richards, three-parameter sigmoidal asymptotic, regardless of the ozonization process. We also noted that, the closer to the point of ozone gas injection, the greater the concentration level is, and the shorter the ozone stabilization time is, regardless of the type of ozonization process, with or without residual ozone recirculation. The highest asymptotic value achieved by the ozone concentration is 425.89 ppm (0.912 g m^{-3}) for the 0.5 m grain column without residual ozone recirculation. The lowest asymptotic concentration possible in the maize grain mass was 180.1 ppm (0.386 g m^{-3}) when located 3.0 m from the insufflation point (*plenum*), without residual ozone recirculation. In general, the shortest estimated times needed to obtain the desired local concentration were achieved through the ozonization process with residual ozone recirculation. The shortest estimated time to obtain the concentration of 50 ppm (0.107 g m^{-3}) was 1.1 h, with residual ozone recirculation for a 0.5 m grain column. The longest estimated time to achieve 50 ppm of ozone was 46.9 h, without residual ozone recirculation, for grains located 3.0 m from the point of insufflation of the air/ozone mixture. In general, the ozone insufflation processes in the grain mass do not affect the physiological quality of the maize grains, regardless of the position and ozonization process. However, there was a reduction in the

final water content of 0.7% and 1.0% in grains subjected to ozonization processes with or without recirculation of residual ozone, respectively, due to the environmental conditions involved in the processes. Therefore, the two ozonization processes studied in this work, with and without recirculation of residual ozone, permit to obtain ozone concentrations in the grain mass capable of controlling pests found in stored maize in periods shorter than 148 h.

1. INTRODUÇÃO

A importância da cultura do milho para o Brasil está relacionada, além da produção, às questões econômicas e sociais. De acordo com levantamentos realizados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2012), estima-se que a produção brasileira de grãos, cereais e oleaginosas atinja o volume recorde de 180,2 milhões de toneladas na safra 2012/2013. Deste montante, estima-se que a produção de milho seja da ordem de 72 milhões de toneladas.

No âmbito da armazenagem de produtos agrícolas, os grãos são submetidos a fatores físicos, químicos e biológicos que podem influenciar na sua qualidade e conservação. Nesta etapa, além da preocupação com os danos visíveis nos grãos, tem-se trabalhado no sentido de implementar medidas que garantam a manutenção e a preservação da sua qualidade, evitando-se a deterioração e a contaminação do produto armazenado (BROOKER et al., 1992).

O controle de insetos-praga em grãos armazenados vem sendo realizado com a utilização de fumigantes como a fosfina (PH_3) ou ainda pela aplicação de inseticidas protetores como piretróides e organofosforados. No entanto, o uso indiscriminado desses produtos aliado às técnicas inadequadas de aplicação, vem promovendo o aumento da população de indivíduos resistentes (NAVARRO, 2006). Estas situações abriram precedentes para o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas à manutenção e controle da qualidade dos grãos armazenados, podendo-se destacar o uso do ozônio como método alternativo.

O ozônio (O_3) é uma forma alotrópica do oxigênio, que pode ser produzida sinteticamente pelo método de descarga por barreira dielétrica (DBD) utilizando ar atmosférico ou oxigênio como insumo (KIM et al., 1999). A molécula de O_3 possui o segundo maior potencial de oxidação dentre os elementos químicos, sendo superada apenas pela molécula do flúor e capaz de oxidar quase todos os metais, com exceção do ouro e da platina (LUNIN et al., 1998). O ozônio é cerca de duas vezes mais denso que o ar, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, tem massa molecular igual a 48 g mol^{-1} , massa específica de $2,4 \text{ kg m}^{-3}$, liquefaz-se a -

112 °C, ponto de congelamento de -251,4 °C e decompõe-se rapidamente, sendo uma reação explosiva quando em temperaturas acima de 100 °C, ou ambiental, na presença de catalisadores (KIM et al., 1999; KHADRE et al., 2001).

O ozônio é permitido na Europa, como desinfetante de água para o consumo humano desde 1893 (USEPA, 1986; TCHOBANOGLOUS et al., 2003). Nos Estados Unidos, apenas em 1982 o FDA (*Food and Drug Administration*), por considerá-lo substância GRAS (*Generally Recognized as Safe*), liberou seu uso no processo de lavagem de garrafas para comercialização de água (USDA, 1997). O reconhecimento oficial do ozônio como agente sanitizante seguro, que se deu em 1997 pelo EPRI (*Electric Power Research Institute*), criou oportunidades adicionais para a sua aplicação na indústria de alimentos e outros setores (USDA, 1997; YUAN et al., 1999; GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

No Brasil, o ozônio começou a ser utilizado em 1983 devido à algumas estações de tratamento de água precisarem de soluções alternativas aos métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração de águas superficiais. Em 1985, algumas indústrias de engarrafamento de água mineral passaram a utilizar o ozônio como mecanismo de controle bacteriológico da água em sua linha de produção (DALASSO, 1999). Entretanto, nacionalmente, o emprego do ozônio na indústria de alimentos ainda é limitado, não havendo, até o momento, legislação específica para seu uso em alimentos.

A utilização de um modelo operacional seguro é fundamental para aplicação do ozônio na indústria de alimentos, sendo necessária a implantação de sistemas para detecção e destruição do ozônio residual visando garantir a integridade física dos trabalhadores (KHADRE et al., 2001). No que se refere às regulamentações governamentais que tratam dos níveis de concentração e períodos de exposição ao ozônio, nos Estados Unidos um indivíduo pode ficar exposto à concentração de 0,1 ppm de ozônio por, no máximo, 8 h diárias (CFR, 1997). Na Europa, o limite estabelecido para exposição de pessoas ao gás ozônio é de 0,06 ppm por até 8 h (WHO, 2000). A legislação brasileira, por meio da Norma Regulamentadora Nº 15, Portaria Nº 3.214/78, estabelece que o limite de

exposição ao gás ozônio seja de 0,08 ppm, para uma jornada de trabalho semanal de até 48 h, sendo máximo o grau de insalubridade para este caso (BRASIL, 1978).

O ozônio atua promovendo danos às membranas celulares ou desencadeando a morte celular em diversos organismos vivos mediante estresse oxidativo (HOLLINGSWORTH e ARMSTRONG, 2005), sendo eficiente no controle e eliminação de bactérias, fungos, vírus e protozoários (KIM et al., 1999; KHADRE et al., 2001; AN et al., 2007).

A toxicidade do ozônio em insetos-praga de grãos armazenados foi registrada, pela primeira vez, em 1980, pelo pesquisador Howard Erdman. Constatou-se a mortalidade de larvas, pupas e adultos de *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae) e *Tribolium confusum* (Jacquelin Du Val) submetidos à concentração de 45 ppm de ozônio. Adultos de *T. castaneum* são menos susceptíveis do que adultos de *Plodia interpunctella*, quando submetidos ao tratamento com 300 ppm de ozônio por um período de 4 h (ISIKBER e OZTEKIN, 2009).

Diferentemente da fosfina, que deve ser aplicada por difusão em meio hermético, a aplicação do ozônio é feita em fluxo contínuo com auxílio de um sistema de ventilação forçada ou por sondas, sem a necessidade de hermeticidade da massa de grãos. Outra vantagem do uso do ozônio é a inexistência de liberação de residual tóxico ao meio ambiente, isto pelo fato de seu produto de degradação ser o oxigênio molecular (O₂), sua meia vida no ar variar de 20 a 50 min e de eliminar a manipulação ou descarte de embalagens de produtos químicos convencionais (KHADRE et al., 2001, KELLS et al., 2001; MENDEZ et al., 2003, ROZADO, 2008).

O processo de fumigação com ozônio apresenta duas fases distintas. Na primeira fase, ocorre rápida degradação do ozônio e movimentação lenta pela massa de grãos. Na segunda fase, o ozônio flui pelo meio poroso com pouca degradação, pois neste momento os locais responsáveis pela sua degradação ficam saturados, e a taxa de saturação depende da velocidade ou do fluxo de injeção do ozônio no meio (STRAIT, 1998; KELLS et al., 2001).

Em meios porosos, os mecanismos de difusão e convecção são responsáveis pelo transporte de um gás. Na difusão, o transporte deste gás

é causado por um movimento aleatório em uma região em que existe um gradiente de concentração. Na convecção, o transporte de massa ocorre por meio do movimento global, ou macroscópico, do fluido. O escoamento deste fluido pode ser induzido por um ventilador ou ocorrer de maneira natural em razão das diferenças de concentração dentro do volume de controle (WELTI-CHANES et al., 2002).

Na armazenagem de grãos é comum a aplicação de procedimentos de aeração do produto, onde o ar é forçado, por um ventilador, a escoar pela massa de grãos com objetivo de reduzir e uniformizar a temperatura do produto armazenado. Os fluxos de ar recomendados para aeração de grãos estão compreendidos entre 0,02 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ de grãos, dependendo do tipo de estrutura armazenadora e do clima regional em que se encontra acondicionado o produto (NAVARRO, 2006). O sucesso desta operação depende da uniformidade de distribuição do ar no interior da célula de armazenagem que, por sua vez, depende da resistência que o grão oferece à passagem do fluido.

Diante do exposto, este trabalho teve por meta avaliar o perfil de concentração do gás ozônio em silo metálico contendo grãos de milho e o seu efeito nas características físicas e fisiológicas dos grãos submetidos ao processo de ozonização, utilizando um sistema de ventilação forçada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Segurança operacional na utilização do ozônio

Embora estudos demonstrem que alimentos submetidos a tratamentos com ozônio não apresentem alterações na sua qualidade (KELLS et al., 2001; ROZADO et al., 2008; ALENCAR et al., 2012), deve haver o monitoramento e proteção das pessoas que trabalham na sua manipulação (GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

O gás ozônio pode afetar o sistema respiratório e causar sintomas de toxicidade, como dor de cabeça, tontura, sensação de queimação na região dos olhos, irritação da garganta e tosse. Em baixas concentrações, o ozônio não provoca sinais de toxicidade, mas em altas concentrações pode ser fatal

aos humanos (CHIATTONE et al., 2008). Dentre os fatores de risco associados à exposição do homem ao ozônio está a exposição prolongada ao gás em concentrações superiores aos limites permitidos e condições orgânicas pré-existentes (COZAC, 2010). Quando exposto a uma atmosfera com 2,0 ppm de ozônio por um período de 2,0 h, o ser humano pode apresentar sintomas de intoxicação como boca e garganta secas, tosse e dores no peito (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O uso seguro do ozônio é de fundamental importância para aplicação e operação na indústria alimentícia. A instalação de sistemas de detecção e eliminação de residuais são fundamentais, para a segurança das pessoas que trabalham neste ambiente. No local de trabalho é importante a instalação de um detector com célula ajustada para medir a concentração do gás ozônio na faixa de 0,01 a 100 ppm e de um sistema de ventilação (CHERNICHARO et al., 2001; KHADRE et al., 2001). Outro dispositivo que pode ser instalado é um destruidor térmico ou catalítico de ozônio, o qual deve ter a finalidade de acelerar a decomposição de algum residual emitido na saída do sistema (DAMEZ et al., 1991). A ingestão indireta por meio de água ozonizada não representa alto risco ao ser humano pelo fato da meia vida do ozônio dissolvido em água ser pequena (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Nos Estados Unidos, as regulamentações governamentais que tratam dos limites permitidos de concentração e período de exposição ao ozônio estabelecem que um ser humano pode estar exposto à concentração de 0,1 ppm ($0,21 \text{ mg m}^{-3}$) por até 8 h por dia (CFR, 1997). A legislação Européia regulamenta que o limite de exposição do ser humano ao gás ozônio seja de 0,06 ppm ($0,13 \text{ mg m}^{-3}$) por até 8 h diárias (WHO, 2000).

No Brasil, a legislação estabelece, por meio da Norma Regulamentadora N^o 15, Portaria N^o 3.214/78, que o limite de exposição ao ozônio por trabalhadores seja de 0,08 ppm ($0,17 \text{ mg m}^{-3}$) para uma jornada de trabalho de 48 h semanais e sendo considerado máximo o grau de insalubridade no momento de sua caracterização (BRASIL, 1978).

À temperatura ambiente, o ozônio é perceptível em concentrações de 0,01 a 0,02 ppm, ou seja, abaixo daquelas que representariam riscos à saúde humana, podendo ser detectado pelos operadores antes que uma

concentração de risco seja alcançada. Entretanto, mesmo que a concentração crítica seja atingida, os efeitos imediatos não são tóxicos, apenas, sintomáticos (IGLESIAS, 2002).

A toxicidade do ozônio depende da concentração e do período de exposição. Na Figura 1, são apresentados os efeitos da exposição ao ozônio na saúde humana e pode-se observar que, à exposição de 1 ppm a tolerância seria de, aproximadamente, 8 min e que independente do período de exposição, concentrações superiores a 10.000 ppm podem ser letais (IGLESIAS, 2002).

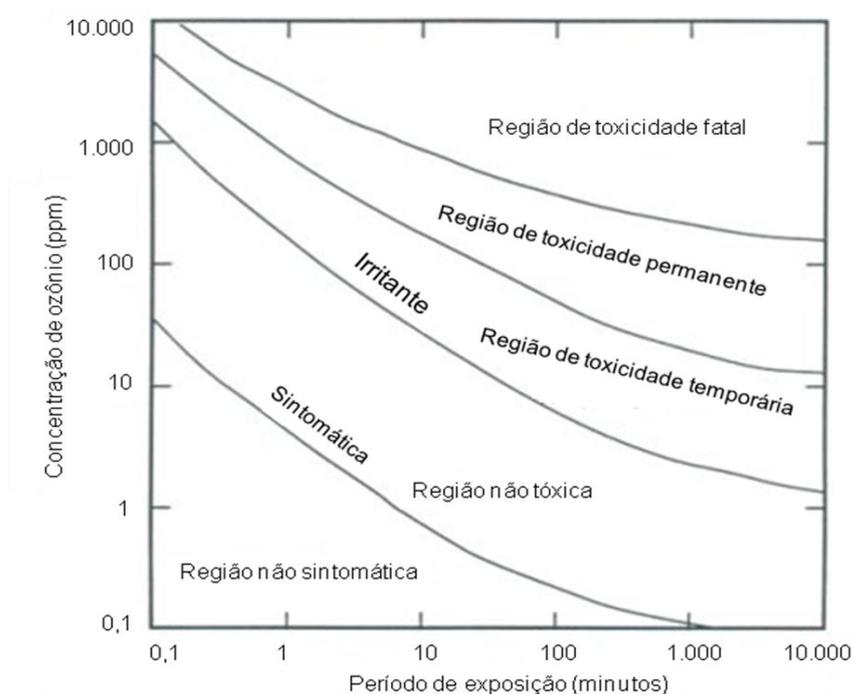


Figura 1 – Limites de tolerância do ser humano ao ozônio.

Fonte: Di Bernardo (1993).

Em caso de intoxicação, a vítima deve ser levada para local arejado imediatamente. O médico deve ser informado da exposição da vítima ao ozônio e deve receber uma cópia da Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ).

2.2. Ozônio como agente inseticida

A utilização do gás ozônio como método alternativo no controle de pragas de grãos armazenados vem sendo pesquisada com o objetivo de avaliar a sua eficácia e influência na qualidade final do produto (KELLS et al., 2001; ROZADO et al., 2008; ISIKBER e OZTEKIN, 2009).

Na Tabela 1, são apresentados alguns dados de pesquisas realizadas utilizando o gás ozônio no controle de *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum* em milho armazenado, em diferentes concentrações e períodos de exposição.

Tabela 1 – Referências da eficácia do uso do gás ozônio no controle de *S. zeamais* e *T. castaneum*, sob diferentes concentrações e períodos de exposição

Inseto	Concentração ppm (g m ⁻³)	Período (h)	Mortalidade (%)	Referências
<i>T. castaneum</i>	15 (0,032)	288	100,0	Zhanggui et al. (2003)
<i>S. zeamais</i>	15 (0,032)	288	100,0	Zhanggui et al. (2003)
<i>T. castaneum</i>	25 (0,054)	120	77,0	Kells et al. (2001)
<i>S. zeamais</i>	25 (0,054)	120	99,9	Kells et al. (2001)
<i>T. castaneum</i>	50 (0,107)	72	94,5	Kells et al. (2001)
<i>S. zeamais</i>	50 (0,107)	72	100,0	Kells et al. (2001)
<i>T. castaneum</i>	50 (0,107)	64	95,0	Rozado et al. (2008)
<i>S. zeamais</i>	50 (0,107)	24	95,0	Rozado et al. (2008)
<i>T. castaneum</i>	50 (0,107)	116	95,0	Pereira et al. (2008)
<i>S. zeamais</i>	100 (0,214)	1	12,2	McDonough et al. (2011)
<i>T. castaneum</i>	100 (0,214)	1	3,3	McDonough et al. (2011)
<i>S. zeamais</i>	120 (0,257)	28	100,0	Zhanggui et al. (2003)
<i>T. castaneum</i>	120 (0,257)	28	82,0	Zhanggui et al. (2003)
<i>S. zeamais</i>	500 (1,071)	1	63,8	McDonough et al. (2011)
<i>T. castaneum</i>	500 (1,071)	1	12,2	McDonough et al. (2011)

Temperatura da massa de grãos entre 25 e 30 °C. Produto: milho.

Diante das referências listadas na Tabela 1, verifica-se que o gás ozônio é uma opção eficaz no controle de insetos-praga em milho armazenado, que o sucesso do tratamento está diretamente associado à concentração e ao período de exposição e que em 24 h é possível controlar, pelo menos, 95% da fase adulta de *S. zeamais* quando submetidos à uma atmosfera com 50 ppm de ozônio, sem causar efeito negativo na qualidade dos grãos.

Rozado et al. (2008), realizaram estudos para avaliar o efeito do ozônio na mortalidade de *S. zeamais*, *T. castaneum* e verificaram que a eficácia no controle dos insetos-praga é influenciada pelo período de exposição e pela distribuição dos insetos na massa de grãos, que a espécie mais susceptível é *S. zeamais*, independentemente da sua distribuição na massa de grãos, e que o menor período de exposição para controlar 95% dos adultos de *S. zeamais* e *T. castaneum* foi de 24 e 64 h, respectivamente, quando distribuídos sobre o *plenum*, próximos ao ponto de injeção do gás ozônio, sob fluxo contínuo de $8,0 \text{ L min}^{-1}$. Pereira et al. (2008), verificaram que a toxicidade do ozônio em *T. castaneum* é influenciada pela temperatura da massa de grãos e que a menor toxicidade ocorreu para temperatura da massa de grãos de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e a maior toxicidade foi verificada para a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dentro dos limites estudados, o ozônio não reduz as características nutricionais dos grãos e não são formados metabólitos prejudiciais à saúde humana e animal (KIM et al., 2003; MENDEZ et al., 2003; YOUNG et al., 2006).

2.3. Transferência de massa na fase gasosa

Na armazenagem de grãos a secagem do produto está relacionada a um processo de transferência de calor e massa entre os grãos e o ambiente. A transferência de massa por convecção ocorre quando a massa é transportada entre o contorno de uma superfície e um fluido que se move (SISSOM e PITTS, 1988). O fluxo de massa ocorre devido às diferenças de concentrações e pode ser determinado conforme apresentado na Equação 1.

$$N_A = k_f (\rho_A - \rho_{A\infty}) \quad (1)$$

em que:

N_A : fluxo mássico, $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$

k_f : coeficiente de transferência de massa, m s^{-1} ;

ρ_A : concentração em massa na superfície do fluido, kg m^{-3} ;

$\rho_{A\infty}$: concentração em massa no seio do fluido, kg m^{-3} ;

O valor de k_f é calculado por correlações experimentais que vinculam os números de Sherwood (Sh) aos números de Schimidt (Sc) e Reynolds (Re), ou seja, k_f é uma função da geometria do sistema, da velocidade do fluxo e da propriedade do fluido.

Para determinar as equações de transferência de massa utilizam-se alguns números adimensionais, geralmente:

$$\text{Número de Sherwood:} \quad Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} \quad (2)$$

$$\text{Número de Schimidt:} \quad Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}} \quad (3)$$

$$\text{Número de Lewis:} \quad Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} = \frac{k}{\rho_f c_p D_{AB}} \quad (4)$$

$$\text{Número de Reynolds:} \quad Re = \frac{V d_p}{\nu} \quad (5)$$

$$\text{Número de Péclet:} \quad Pe = Re Sc = \frac{V d_p}{D_{AB}} \quad (6)$$

em que:

ν : viscosidade cinemática, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

μ : viscosidade absoluta, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$;

α : difusividade térmica, $m^2 s^{-1}$.

Os números de Schmidt e Lewis caracterizam a difusão; os números de Reynolds e Peclet refletem o fluxo, e o número de Sherwood caracteriza o próprio coeficiente de transferência de massa.

A Equação 1 envolve uma diferença de concentração e, desta forma, k_f possui dimensão diferente dos coeficientes de difusão e de dispersão, conforme apresentados na Tabela 2 (CUSSLER, 1997).

Tabela 2 – Coeficientes de transferência de massa

Efeito	Equação básica	Taxa	Força motriz	Coeficiente
Advecção	$N_A = k_f (C_A - C_{A\infty})$	Fluxo por área relativo a uma interface entre duas fases	Diferença de concentração	$k_f [L/t]$ é uma função do fluxo
Difusão	$-J_i = D_{AB} \nabla C_A$	Fluxo por área relativo à interface dentro de uma fase	Gradiente de concentração	$D_{AB} [L^2/t]$ é uma propriedade física independente do fluxo
Dispersão	$-\bar{J}_E = E_S \nabla \bar{C}_A$	Fluxo por área relativo à interface dentro de uma fase	Gradiente de concentração média de tempo	$E_S [L^2/t]$ é uma propriedade física dependente do fluxo

Fonte: Cussler, 1997.

Como exemplo, Cussler (1997) apresenta uma equação para determinação do coeficiente Sh local para gases em meio poroso estacionário:

$$Sh = 1,2(1-\varepsilon)^{0,36} Re^{0,64} Sc^{1/3} \quad (7)$$

em que:

ε : porosidade, adimensional.

A porosidade é uma propriedade que relaciona a razão do volume dos espaços vazios (V_V) para o volume ocupado pela massa (V_m) somado ao volume de vazios (V_V), conforme apresentado na Equação 8.

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_m + V_V} \Rightarrow \varepsilon = \frac{V_V}{V_T} \quad \text{com} \quad V_T = V_m + V_V \quad (8)$$

O mecanismo físico da difusão pode ser explicado pelo fato de que as moléculas ou partículas pequenas misturam espontaneamente e passam de regiões de altas concentrações para outras de baixa concentração.

A equação fundamental da difusão molecular é conhecida como a primeira lei de Fick (SISSOM e PITTS, 1988) e é escrita para uma mistura binária de *A* e *B*, como:

$$J_A = -\rho_m D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (9)$$

em que:

J_A : fluxo de massa da espécie *A*, kg m⁻² s⁻¹;

ρ_m : concentração em massa da mistura ($\rho_A + \rho_B$), kg m⁻³;

D_{AB} : coeficiente de difusão da espécie *A* em relação à espécie *B*, m² s⁻¹;

ω_A : fração mássica (ρ_{CA}/ρ) em que ρ_{CA} é a massa específica do componente *A*;

Relacionado à difusão está o fenômeno da dispersão. Esta relação existe sob dois aspectos:

- i. a dispersão é uma forma de misturar e, assim, em um nível microscópico, envolve a difusão de moléculas;
- ii. a dispersão e a difusão são descritas por modelos matemáticos muito semelhantes e permitem aplicar, na descrição do fenômeno, os modelos desenvolvidos para difusão.

Segundo Cussler (1997), o conceito de dispersão é usado para modelagem em fluxos turbulentos e a mistura ocasionada por “redemoinhos” ou vórtices turbulentos provoca alterações de concentração de uma espécie *A* (C_A) podendo ser descrita pela Equação 10.

$$\underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{(I)} = D \underbrace{\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)}_{(II)} - \underbrace{\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} V_x + \frac{\partial C_A}{\partial y} V_y + \frac{\partial C_A}{\partial z} V_z \right)}_{(III)} \quad (10)$$

Na Equação 10 V_x , V_y e V_z são as componentes do vetor velocidade relativa (m s^{-1}) e D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). O lado esquerdo desta equação (I) reflete a alteração da concentração (C_A) num volume elementar pelo tempo. Os três primeiros termos (II), no lado direito, descrevem a alteração de concentração (C_A) por difusão no mesmo volume. Os próximos três (III), são termos convectivos da alteração da concentração C_A .

Considerando-se que no processo de difusão de massa ocorrerão reações químicas homogêneas de primeira ordem e em regime permanente, na Equação 10 aparecerá o termo de reação e o termo transiente será nulo, originando a Equação 11.

$$\underbrace{\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} V_x + \frac{\partial C_A}{\partial y} V_y + \frac{\partial C_A}{\partial z} V_z \right)}_{(I)} = D \underbrace{\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)}_{(II)} - \underbrace{k C_A}_{(III)} \quad (11)$$

em que:

I: termo referente ao processo convectivo;

II: termo referente ao processo difusivo;

III: termo referente à reação de primeira ordem, sendo k a constante de reação, s^{-1} .

2.4. Grupos adimensionais característicos da transferência de massa na fase gasosa

Os princípios de análise dimensional são usados para determinar os grupos adimensionais de modo a promover a simplificação de equações. É de fundamental importância adimensionalizar as equações e discretizá-las. A

inspeção da magnitude de cada termo que compõe os coeficientes de uma equação pode justificar problemas de convergência e erros entre os valores obtidos pela simulação e por soluções de referência.

Ao se considerar, por exemplo, as variáveis listadas na Tabela 3, é possível observar três dimensões fundamentais: comprimento [L], massa [M] e tempo [θ].

Tabela 3 – Variáveis para análise dimensional

Variável	Símbolo	Dimensão
Diâmetro do tubo	D_T	[L]
Densidade do fluido	ρ	[M/L ³]
Viscosidade do fluido	μ	[M/L θ]
Coeficiente de transferência de massa	k_f	[L/ θ]
Diferença de concentração	$\Delta\rho_A$	[M/L ³]
Aceleração da gravidade	g	[L/ θ^2]
Velocidade	V	[L/ θ]
Coeficiente de difusão de massa	D	[L ² / θ]
Comprimento tubo	L	[L]

Fonte: Bennett e Myers (1978).

Das nove variáveis apresentadas na Tabela 3, fixando-se três variáveis comuns e variando-se uma quarta entre as seis restantes, é possível determinar grupos adimensionais de interesse.

Fixando-se D_T , ρ e μ com a quarta variável sendo (k_f), o primeiro grupo será dado por:

$$\pi_1 = D_T^a \rho^b \mu^c (k_f)^d \quad (12)$$

Substituindo as dimensões tem-se:

$$1 = [L]^a [M]^b [L]^{-3b} [M]^c [L]^{-c} [\theta]^{-c} [L]^d [\theta]^{-d} \quad (13)$$

Somando-se os expoentes tem-se:

$$[L] \Rightarrow 0 = a - 3b - c + d \quad (14)$$

$$[M] \Rightarrow 0 = b + c \quad (15)$$

$$[\theta] \Rightarrow 0 = -c - d \quad (16)$$

Resolvendo este sistema tem-se $c = -a = -b = -d$ e o primeiro grupo será:

$$\pi_1 = \left(\frac{\mu}{D_T \rho k_f} \right)^c \quad (17)$$

Fixando D_T , ρ e μ com a quarta variável sendo $(\Delta\rho_A)$, o segundo grupo será:

$$\pi_2 = D_T^a \rho^b \mu^c (\Delta\rho_A)^d \quad (18)$$

Substituindo as dimensões tem-se:

$$1 = [L]^a [M]^b [L]^{-3b} [M]^c [L]^{-c} [\theta]^{-c} [M]^d [L]^{-3d} \quad (19)$$

Somando-se os expoentes tem-se:

$$[L] \Rightarrow 0 = a - 3b - c - 3d \quad (21)$$

$$[M] \Rightarrow 0 = b + c + d \quad (22)$$

$$[\theta] \Rightarrow 0 = c \quad (23)$$

Resolvendo este sistema tem-se $a = c = 0$ e $b = -d$. Portanto, o segundo grupo será:

$$\pi_2 = \left(\frac{\Delta\rho_A}{\rho} \right)^d \quad (24)$$

Analogamente, obtém-se os demais grupos:

$$\pi_3 = \frac{D_T^3 \rho^2 g}{\mu^2} \quad (25)$$

$$\pi_4 = \frac{D_T V \rho}{\mu} \quad (26)$$

$$\pi_5 = \frac{\mu}{\rho D} \quad (27)$$

$$\pi_6 = \frac{L}{D_T} \quad (28)$$

Pode-se verificar que os grupos π_4 e π_5 referem-se aos números de Reynolds e Schmidt, respectivamente. Conforme apresentado na Equação 29 o produto entre o número de Reynolds e Schmidt resulta no número de Péclet, ou seja:

$$Pe = Re Sc = \frac{VL}{D} \quad (29)$$

em que:

V : velocidade do escoamento, $m s^{-1}$;

L : comprimento característico ou altura do meio poroso, m ;

D : coeficiente de difusão de massa, $m^2 s^{-1}$;

De maneira análoga é possível obter outros parâmetros adimensionais, como o módulo de Thiele, que traduz a razão entre a velocidade de reação química e o transporte de massa por difusão, conforme apresentado na Equação 30.

$$\lambda = \sqrt{\frac{kL^2}{D}} \quad (30)$$

onde, k é a constante de reação que depende da temperatura e pode ser descrita pela equação de Arrhenius (Equação 31).

$$k = k_s e^{-\frac{E}{RT}} \quad (31)$$

em que:

k_s : constante que depende da reação e tem as mesmas unidades de k ;

E : energia de ativação da reação, kJ mol^{-1} ;

R : constante universal dos gases;

T : temperatura, K.

Desta forma, o modelo apresentado na Equação 11 pode ser reescrito na forma adimensional, conforme apresentado na Equação 32.

$$Pe \left(\frac{dC_A^*}{dx^*} + \frac{dC_A^*}{dy^*} + \frac{dC_A^*}{dz^*} \right) = \frac{d}{dx^*} \left(\frac{dC_A^*}{dx^*} \right) + \frac{d}{dy^*} \left(\frac{dC_A^*}{dy^*} \right) + \frac{d}{dz^*} \left(\frac{dC_A^*}{dz^*} \right) - \lambda^2 C_A^* \quad (32)$$

Na Equação 32, Pe é o número de Péclet, λ é o módulo de Thiele, as posições adimensionais x^* , y^* e z^* , definidas como x/L , y/L e z/L , sendo L o comprimento de escala (m), C_A^* a concentração adimensional, definida como C_A/C_0 , e C_0 a concentração de referência.

Para um sistema onde se pretende avaliar o efeito de cada parâmetro do modelo no perfil de concentração axial, ou seja, unidimensional, tem-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + V \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - k C_A \quad (33)$$

Em que t é o tempo (s), V é a velocidade advectiva (m s^{-1}) e D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Considerando que o transporte de massa ocorrerá em regime permanente, ou seja, sem influencia do tempo no processo, tem-se:

$$V \frac{dC_A}{dz} = \frac{d}{dz} \left(D \frac{dC_A}{dz} \right) - kC_A \quad (34)$$

Reescrevendo a Equação 34 na forma adimensional, para avaliar a contribuição relativa do fluxo difusivo, fluxo convectivo e termo fonte no transporte de C_A , tem-se a Equação 35.

$$Pe \frac{dC_A^*}{dz^*} = \frac{d}{dz^*} \left(\frac{dC_A^*}{dz^*} \right) - \lambda^2 C_A^* \quad (35)$$

2.5. Escoamento de ar em meio poroso

Quando ar é forçado a passar pela massa de grãos, este encontra uma resistência devido ao atrito (fricção) e, como consequência, tem-se uma perda de carga e de energia (BROOKER *et al.*, 1992).

Em meios porosos, como a massa de grãos, a velocidade intersticial ou velocidade real (\mathbf{u}) é definida pela relação entre a velocidade superficial do fluido (\mathbf{q}) e a porosidade (ε), conforme a Equação (36).

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{q}}{\varepsilon} \quad (36)$$

Para grãos de milho, segundo Brooker *et al.* (1992), a porosidade varia entre 0,38 e 0,40.

Nos processos de aeração de grãos, o modelo empírico de Shedd é utilizado para calcular o gradiente de pressão (BROOKER *et al.*, 1992), sendo apresentado na forma vetorial a seguir:

$$-\nabla \mathbf{p} = \frac{a|\mathbf{q}|\mathbf{q}}{\ln(1+b|\mathbf{q}|)} \quad (37)$$

em que:

a e b : constantes em função do produto.

Em meios porosos, o transporte de espécies químicas, como o gás ozônio, é representado pela equação de transporte escalar, escrita como:

$$\frac{\partial(\varepsilon[O_3])}{\partial t} + \nabla(q[O_3]) = \nabla(D\nabla[O_3]) + \left. \frac{\partial[O_3]}{\partial t} \right|_r \quad (38)$$

em que:

$[O_3]$: concentração de ozônio (ppm);

D : coeficiente de difusão efetivo do ozônio no meio poroso ($m^2 s^{-1}$);

$\left. \frac{\partial[O_3]}{\partial t} \right|_r$: taxa de reação do O_3 ($ppm s^{-1}$).

A fase de decomposição do ozônio segue uma cinética de primeira ordem segundo Santos (2008), apresentada na Equação (39):

$$\left. \frac{d[O_3]}{dt} \right|_d = -k_d \cdot [O_3] \quad (39)$$

em que:

t : tempo (s);

k_d : constante da taxa de reação de decomposição (s^{-1}).

Santos (2008) obteve experimentalmente o valor de $0,002073 s^{-1}$ para a constante de reação de primeira ordem (k_d). A fase de saturação não segue padrões da cinética clássica. Assim, sugere-se que a saturação siga uma reação de pseudo primeira ordem conforme Equação 41.

$$\left. \frac{d[O_3]}{dt} \right|_s = -k_s ([O_3]_0 - [O_3]) \quad (41)$$

em que:

$[O_3]_0$: concentração inicial de O_3 (ppm);

k_s : constante de saturação (s^{-1}).

O modelo sugerido por Pereira (2009) para a cinética de saturação do ozônio em meios porosos está apresentado na Equação 42.

$$[O_3] = [O_3]_0 [1 - \exp(-k_s t)] \quad (42)$$

2.6. Aeração

A aeração consiste na passagem do ar ambiente pela massa de grãos com a finalidade de reduzir e uniformizar a temperatura dos grãos, utilizando um sistema de ventilação forçada. Possibilita reduzir a taxa de deterioração dos grãos causada pelo desenvolvimento de fungos e insetos, pois, estes organismos estão diretamente ligados ao teor de água, à temperatura do produto armazenado e a redução de maus odores (NAVARRO e NOYES, 2001). Para preservar a qualidade dos grãos armazenados é necessário armazená-los limpos, em ambiente seco e de baixa temperatura, pois, baixas temperaturas reduzem as atividades biológicas no ecossistema de armazenagem e previne a migração de umidade (MAIER e MONTROSS, 1997).

Expressa em m^3 de ar por minuto para cada tonelada de grãos, a vazão específica é uma das grandezas de maior importância no processo de aeração. Geralmente, esta vazão é pré-definida em função do tipo de grãos e da finalidade da aeração. Dentre outras finalidades pode-se citar a aeração de manutenção, a corretiva, a de resfriamento e a secante. Unidades armazenadoras que trabalham com aeração de manutenção devem ser equipadas para trabalhar com vazão específica de, no mínimo, $0,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (LASSERAN, 1981). A vazão específica recomendada à aeração de manutenção deve ser suficientemente baixa, evitando a secagem ou reumedecimento excessivo do produto, fazendo com que não seja removido mais que um ponto percentual da água livre contida nos grãos (BURREL, 1973).

Um sistema de aeração é constituído por um ventilador acionado por motor elétrico, duto de suprimento de ar, dutos de aeração ou fundo perfurado e dispositivos para monitoramento, acionamento e controle do sistema (SILVA, 2008).

O ventilador deve produzir a quantidade de ar necessária para vencer a resistência à passagem do ar pela massa de grãos (BROOKER et al., 1992). Dependendo da pressão estática e do fluxo de ar demandado pelo sistema de armazenagem, o ventilador pode ser do tipo centrífugo, onde o ar

entra paralelo e sai perpendicular ao eixo do ventilador, ou axial, onde o ar entra e sai paralelo ao eixo do ventilador. Os ventiladores axiais são recomendados quando se necessita elevadas vazões e baixas pressões. Quando há necessidade de trabalhar com altas pressões e baixas vazões de ar o ventilador centrífugo é indicado (ARAÚJO, 1998).

A aeração deve ser realizada utilizando critérios técnicos, sujeita a um limite mínimo de vazão e com monitoramento constante da temperatura e umidade da massa de grãos. Para o dimensionamento de novas unidades ou reestruturação das já instaladas pode-se utilizar tabelas ou softwares disponíveis (MAIER e MONTROSS, 1997).

Na Tabela 4, são apresentados valores de vazões específicas de ar recomendados para aeração de grãos em função do sistema de armazenagem e da característica regional.

Tabela 4 – Vazões específicas recomendadas para aeração de grãos em função do sistema de armazenagem e característica regional

Produto	Vazão específica ($\text{m}^3 \text{min}^{-1} \text{t}^{-1}$)	
	Região fria	Região quente
Horizontal / grãos secos	0,05 – 0,10	0,10 – 0,20
Vertical / grãos secos	0,02 – 0,05	0,03 – 0,10
Pulmão / grãos úmidos	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60
Seca-aeração	0,50 – 1,00	0,50 – 1,00

Fonte: Silva (2008).

No dimensionamento de ventiladores é necessário o conhecimento de dois elementos básicos: a vazão específica (Q_E) e a pressão estática (P_e). A vazão específica pode ser entendida como sendo o volume de ar (m^3) por unidade de tempo (minutos) ao qual cada unidade de massa (t) de grãos será submetida.

Dependo das características do produto (impurezas, forma, tamanho, etc), a passagem do ar pela massa de grãos poderá sofrer maior ou menor resistência, isto pode ser mensurado pelo cálculo da pressão estática, conforme a Equação 43 em relação a cada unidade linear de coluna de grãos (m).

$$\frac{\Delta P_e}{H} = \frac{a \left(\frac{Q}{A} \right)^2}{\ln \left[1 + b \left(\frac{Q}{A} \right) \right]} \quad (43)$$

em que:

$\Delta P_e / H$: queda de pressão por metro de coluna de grãos, mmca mcg⁻¹;

H : altura da coluna de grãos, m;

Q : vazão nominal, m³ min⁻¹;

A : área da base do silo, m²;

a, b : coeficientes que dependem do produto.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores dos coeficientes “a” e “b” para alguns grãos.

Tabela 5 – Coeficientes a e b para alguns produtos agrícolas.

Produto	a	b
Arroz	0,722	0,197
Aveia	0,718	0,243
Cevada	0,619	0,230
Milho	0,583	0,512
Soja	0,333	0,302
Sorgo	0,589	0,134
Trigo	0,825	0,164

Fonte: Silva (2008).

A queda de pressão estática devido à resistência ao fluxo de ar, em toda coluna de grãos, pode ser determinada de acordo com a Equação 44.

$$\Delta P_{eg} = \frac{a \left(\frac{Q}{A} \right)^2}{\ln \left[1 + b \left(\frac{Q}{A} \right) \right]} H \quad (44)$$

em que,

ΔP_{eg} : queda de pressão devido à resistência do produto, mmca.

Outro fator importante quanto à resistência oferecida à passagem de ar refere-se à queda de pressão provocada pelo índice de perfuração da chapa utilizada na base dos silos ou em dutos para distribuição de ar. Neste caso a queda de pressão na chapa pode ser determinada pela Equação 45.

$$\Delta P_{chapa} = 3,0 \times 10^{-5} \left(\frac{Q/A}{f_p \varepsilon} \right)^2 \quad (45)$$

em que,

ΔP_{chapa} : queda de pressão na chapa, mmca;

Q: vazão nominal, m³ min⁻¹;

A: área da base do silo, m²;

f_p : percentual de perfuração da chapa, decimal;

ε : porosidade do produto, decimal.

A Pressão estática total (P_{et}) atuante em toda massa de grãos pode ser determinada de acordo com a Equação 46.

$$P_{et} = \Delta P_{eg} + \Delta P_{chapa} \quad (46)$$

em que,

P_{et} : pressão estática total na massa de grãos, mmca;

ΔP_{eg} : queda de pressão devido à resistência do produto, mmca.

ΔP_{chapa} : queda de pressão na chapa, mmca;

O percentual de perfuração da chapa deve ser analisado não somente com relação à queda de pressão para o dimensionamento do ventilador, mas, também, com relação ao aspecto de segurança estrutural. Quando o percentual de perfuração da chapa for inferior a 10% da área total, a queda de pressão na chapa deve ser levada em consideração e determinada pela Equação 45. Para valores de perfuração entre 10% e 25% a queda de pressão na chapa pode ser considerada desprezível. Perfurações na chapa superiores a 25% não são recomendáveis, pois, compromete a segurança estrutural.

2.7. Sistema 1-Wire™ para monitoramento da umidade relativa, da temperatura ambiente e da temperatura da massa de grãos

Segundo Lopes et al. (2007), a tecnologia 1-wire™ é eficiente no monitoramento e controle de sistemas de aeração de grãos, sendo que o programa computacional e a estrutura da rede 1-wire™ podem ser facilmente adaptados a diferentes aplicações agrícolas e a diferentes estruturas de armazenagem.

O sistema 1-wire™ é desenvolvido pela Dallas Semiconductor e consiste em uma rede de transmissão de dados de baixo custo, também conhecida como MicroLAN, possibilita a comunicação digital entre um computador, atuando como mestre, e dispositivos da série 1-wire™, tais como sensores, adaptadores, dentre outros, atuando como “escravos”. O computador ou microprocessador é denominado mestre por ser o elemento capaz de gerenciar a transmissão de dados e controlar os demais dispositivos conectados à rede. Este sistema é constituído por três elementos: um computador com um programa de controle e gerenciamento das atividades que seguem um protocolo específico de comunicação, dois ou três condutores (meio físico de comunicação) e dispositivos remotos da série 1-wire™ (LOPES et al., 2007).

Utilizando-se um único dispositivo DS2438, Martins et al. (2006) desenvolveram um instrumento digital endereçável conjugado para medição da temperatura e da umidade relativa. A medição da temperatura do ar foi realizada pelo sensor de temperatura interno ao DS2438 e a medição da umidade relativa realizada conectando-se um sensor de umidade relativa a um dos conversores analógico-digitais do DS2438. O sensor de umidade relativa empregado foi o HIH3610. A exatidão deste sensor é de $\pm 2\%$ para valores de umidade relativa na faixa de 5 a 95% e temperaturas na faixa de 0 a 50 °C. Para a temperatura de 25 °C e baixa velocidade do ar, o tempo de resposta do sensor de umidade relativa HIH3610 é de 15 s. A corrente elétrica de operação deste dispositivo é de 200 μA , sendo possível a utilização com segurança em redes 1-wire™.

Neste sistema, cada dispositivo sensor possui um código próprio (*silicon serial number*), que o identifica e, assim, possibilita ligar diversos dispositivos ao mesmo barramento 1-wire™ permitindo, desta forma, endereçá-los individualmente e monitorar a temperatura em diversos pontos do sistema (LOPES et al., 2007).

Os sensores de temperatura estão disponíveis comercialmente de duas formas, o DS1820 com encapsulamento PR35, de três terminais e o DS1820S com encapsulamento SSOP, de 16 terminais.

Estes dispositivos apresentam algumas características como:

- a interface 1-wire™ requer somente um condutor para comunicação de dados;
- permite a utilização de diversos sensores ligados ao mesmo condutor de dados;
- não necessita de componentes externos;
- pode ser alimentado pela própria linha de transmissão de dados;
- mede a temperatura na faixa de -55 °C a 125 °C, com precisão de 0,5 °C;
- podem ser utilizados em qualquer sistema termicamente sensível.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.

Grãos de milho tipo 1, classificados conforme as Normas de Classificação do Ministério da Agricultura, foram acondicionados em protótipo de silo vertical, com três metros de coluna de grãos, projetado para avaliação da concentração em 8 (oito) pontos, a partir da câmara *plenum*.

Para o monitoramento das condições ambientes – temperatura e umidade relativa (T_a e UR) – e da temperatura da massa de grãos (T_g), foi utilizado um sistema de aquisição e armazenamento de dados denominado *1-wire*TM (MARTINS et al., 2004).

3.1. Obtenção do gás ozônio

O gás ozônio foi obtido de um gerador de ozônio desenvolvido pela empresa Ozone & Life[®]. No processo de geração do gás ozônio utilizou-se o gás oxigênio como insumo, passando-o através de um reator, onde ocorreu a Descarga por Barreira Dielétrica (DBD). Este tipo de descarga é produzida ao aplicar uma alta voltagem entre dois eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde flui o oxigênio. Neste espaço livre é produzida uma descarga elétrica em forma de filamentos, onde são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio (O_3). O oxigênio utilizado como insumo foi obtido a partir de um concentrador instalado no corpo do gerador de ozônio.

A produção de ozônio foi regulada em função da frequência de oscilação da descarga elétrica e do fluxo de oxigênio, sendo ajustados por um potenciômetro e um rotâmetro, respectivamente, no próprio gerador.

3.2. Quantificação da concentração de ozônio

A concentração de ozônio foi quantificada, por titulação indireta, utilizando-se o método iodométrico, de acordo com recomendação da International Ozone Association (IOA). Este método consiste no borbulhamento do gás ozônio em 50 mL de solução de iodeto de potássio (KI) 2%, por um minuto, promovendo a liberação do iodo (I_2) pela oxidação do KI pelo ozônio, conforme apresentado na Equação 47 (CLESCERL et al., 2000).



Para garantir a produção de I_2 , reduziu-se o pH do meio adicionando-se 2,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N. Em seguida, procedeu-se a titulação da solução com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 N até a quase transparência da coloração amarelada do iodo. A partir deste ponto, adicionou-se 1,0 mL de solução indicadora de amido 1% e, neste ponto, a solução apresentou uma coloração azul escuro onde, finalmente, continuou-se a titulação até que a solução azulada se tornasse transparente.

Todas as quantificações foram realizadas imediatamente após a amostragem das soluções de KI borbulhadas com ozônio.

A concentração de ozônio (ppm) foi determinada calculando-se a sua massa (Equação 48), a massa específica (Equação 49) e o seu volume (Equação 50).

$$M_{O_3} = \frac{N f V_L W}{2} \quad (48)$$

onde:

M_{O_3} – massa de O_3 , mg;

N – molaridade do tiosulfato de sódio, mol L^{-1} ;

f – fator de correção do tiosulfato de sódio;

V_L – volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação, mL;

W – massa molar do O_3 , g mol^{-1} ;

A massa específica do ozônio foi calculada com referência na equação dos gases ideais:

$$\rho_{O_3} = \frac{P_a W}{RT} \quad (49)$$

em que:

ρ_{O_3} – massa específica do O_3 , mg L^{-1} ;

P_a – pressão atmosférica local, 0,935 atm;

R – constante dos gases ideais, 0,082 atm $L mol^{-1} K^{-1}$;

T – temperatura, K.

Para obtenção do volume de gás ozônio foi utilizada a equação, a seguir:

$$V_{O_3} = \frac{M_{O_3}}{\rho_{O_3}} = \frac{N f V_L RT}{2 P} \quad (50)$$

A concentração do ozônio ($[O_3]$) foi determinada pela seguinte equação:

$$[O_3] = \frac{V_{O_3}}{V_t} \quad (51)$$

em que:

$[O_3]$: – concentração do ozônio, ppm;

V_t – volume total de ozônio, mL.

3.3. Protótipo de silo para avaliação da distribuição do ozônio

Para realização dos ensaios, foi construído um silo metálico com 0,60 m de diâmetro e 3,0 m de altura com capacidade para armazenar 0,848 m³ de grãos (aproximadamente 650 kg de milho). O silo possuía oito pontos para amostragem do gás ozônio sendo um na câmara “*plenum*” para monitoramento da concentração da mistura ar/ozônio de entrada, seis pontos ao longo da coluna de grãos eqüidistantes de 0,5 m e um ponto para amostragem do ozônio residual localizado fora do corpo cilíndrico do silo. A câmara *plenum* possuía 0,60 m de diâmetro e 0,26 m de altura, totalizando um volume de 0,0735 m³. Para avaliar a distribuição do ozônio foram construídas sondas em PVC com 0,04 m de diâmetro e 0,30 m de comprimento (Figura 3). Estas sondas foram dispostas em seis pontos eqüidistantes de 0,5 m ao longo da coluna de grãos por onde foram realizadas amostragens do ozônio em intervalos regulares de 1,0 h para cada um desses seis pontos. Foram instalados, também, dois pontos para amostragem do ozônio fora da massa de grãos, um ponto localizado no *plenum* para amostragem e monitoramento da concentração de entrada e

outro na saída da massa de grãos, acima da coluna de 3,0 m, para monitoramento e determinação da concentração residual.

Na Figura 2, são apresentados os modelos de sistema utilizados para avaliar a distribuição do gás ozônio em milho armazenado sem e com dispositivo para a recirculação do ozônio residual, respectivamente.

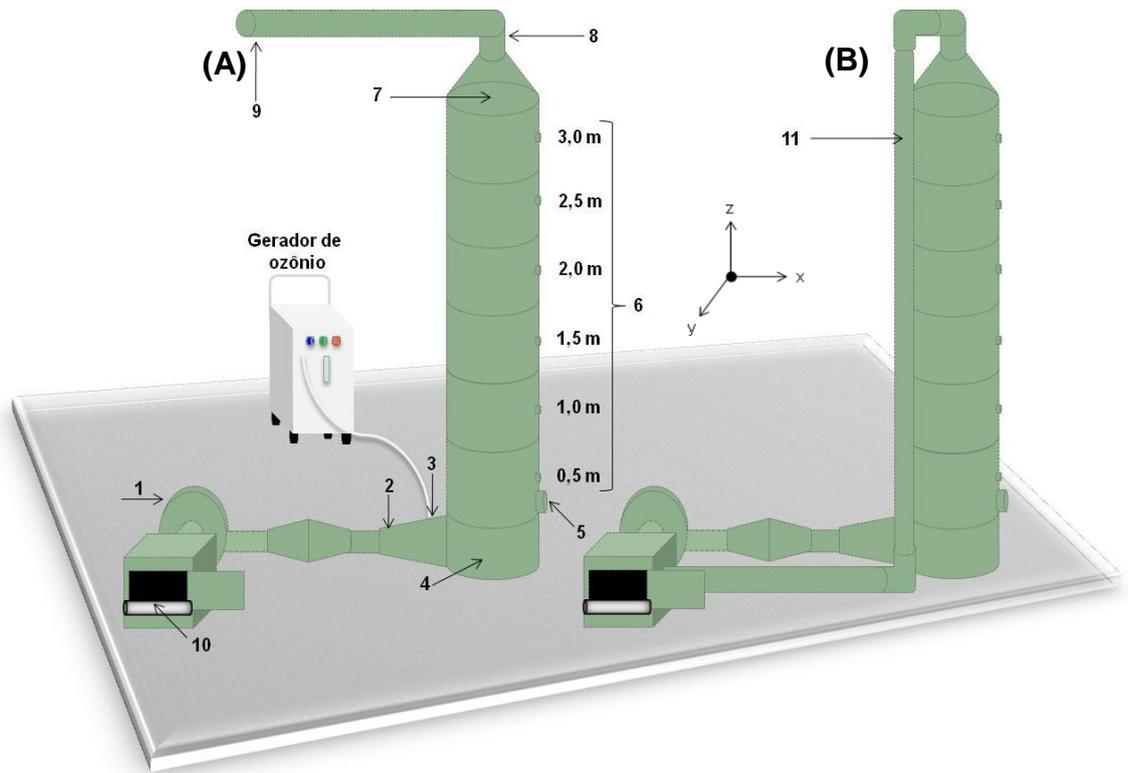


Figura 2 – Silo para avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos – sem recirculação (A) e com dispositivo para recirculação do ozônio residual (B).

A seguir, é apresentada a descrição das partes constituintes do modelo apresentado na Figura 2:

1. ventilador centrífugo acionado por motor elétrico;
2. ponto para monitoramento da temperatura do ar insuflado na coluna de grãos;
3. ponto para injeção do gás ozônio;
4. ponto para monitoramento da concentração da mistura ar/ozônio na câmara *plenum*;
5. porta lateral para descarga do produto;

6. pontos para coleta de amostras da mistura ar/ozônio e monitoramento da temperatura da massa de grãos ao longo da coluna de grãos eqüidistantes de 0,5 m;
7. ponto para monitoramento da temperatura do ar de exaustão, instalado logo acima da massa de grãos;
8. ponto para amostragem do gás residual;
9. saída de ozônio residual – exaustão;
10. ponto para monitoramento da temperatura e umidade relativa antes da passagem do ar pelo ventilador;
11. dispositivo para recirculação do ozônio residual.

3.4. Monitoramento da temperatura e umidade relativa

Para o monitoramento e registro da temperatura da massa de grãos e das condições ambientes (temperatura e umidade relativa), montou-se uma rede de transmissão e aquisição de dados utilizando-se a tecnologia *1-wire*TM. Esta ferramenta possibilita a utilização de dispositivos digitais endereçáveis, como os sensores, conectados paralelamente em uma rede formada apenas por um par de condutor.

Para conexão dos sensores, foi utilizado um adaptador USB DS9490R, no qual os sensores foram reconhecidos pelo protocolo *1-wire*TM, possibilitando, desta forma, o controle operacional de cada sensor.

No interior do protótipo de ensaio foi colocada uma barra vertical para instalação e sustentação dos sensores de monitoramento da temperatura (DS18B20) da massa de grãos (Figura 3). As condições ambientes também foram monitoradas instalando-se sensores de temperatura (DS18B20) e umidade relativa (DS2438) na entrada do ventilador.

Na Figura 3, está apresentada a barra metálica com alguns sensores para monitoramento da temperatura da massa de grãos e a distribuição das sondas de PVC utilizadas para amostragem do gás ozônio na massa de grãos.

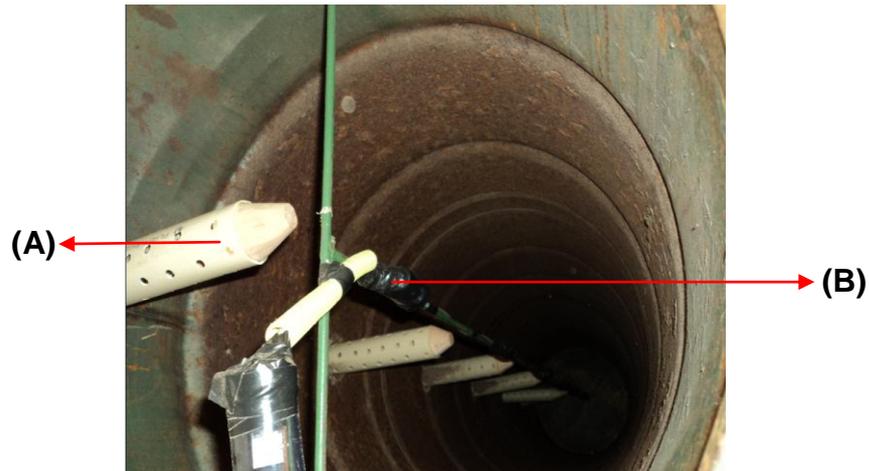


Figura 3 – Sonda para amostragem do gás ozônio (A) e sensores de temperatura 1-wire™ (B).

3.5. Determinação da vazão de insuflação

Por se tratar de um processo onde a passagem do gás ozônio pela massa de grãos ocorreu de maneira forçada, foram adotados como referência os procedimentos recomendados para aeração (seca-aeração) de grãos. Assim, utilizou-se vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ de grãos em insuflação.

A vazão nominal do ar insuflado foi calculada por meio da Equação 52, levando-se em consideração as dimensões do modelo de ensaio e da vazão específica estabelecidas como parâmetros de avaliação para os dois processos de ozonização (SR e CR).

$$Q = AV \quad (52)$$

em que:

V – velocidade do ar, m min^{-1} ;

A - área da seção transversal do silo, m^2 .

Para monitorar a velocidade do ar, utilizou-se um anemômetro de fio quente da marca “testo 425”.

A vazão específica de insuflação foi calculada pela Equação 53, levando-se em consideração a faixa recomendada para aeração, a massa

específica do produto a ser acondicionado e a capacidade do modelo experimental.

$$Q_e = \frac{Q}{\rho_g C_S} \quad (53)$$

em que:

Q_e – vazão específica, ($\text{m}^3 \text{min}^{-1} \text{t}^{-1}$ de grãos)

ρ_g – massa específica do grão, t m^{-3} ;

C_S – capacidade do silo, (m^3).

3.6. Procedimento experimental

Grãos de milho com teor de água em torno de 12,5% (b.u.) foram acondicionados pela parte superior do silo metálico vertical. O procedimento de coleta das amostras e quantificação da concentração de ozônio consistiu no borbulhamento do gás em solução de iodeto de potássio (KI) durante um minuto (Figura 4), seguida de titulação com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). O ozônio produzido pelo gerador foi injetado no silo por meio de conexão localizada no *plenum* e a mistura ar/ozônio insuflada na massa de grãos, continuamente durante 148 h, à vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{min}^{-1} \text{t}^{-1}$, obtendo-se concentrações médias de 622,1 e 494,2 ppm (1,33 e $1,06 \text{ g m}^{-3}$), para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Durante a realização do experimento, a temperatura da massa de grãos, a temperatura da mistura ar/ozônio no *plenum*, a temperatura e a umidade relativa do ar antes da passagem pelo ventilador e a temperatura da mistura ar/ozônio após passagem pela massa de grãos, foram monitoradas e registradas pelo sistema *1-wire*TM.



Figura 4 – Amostragem do gás ozônio com borbulhamento em solução de iodeto de potássio (KI).

Com os dados de temperatura da massa de grãos, da temperatura da mistura ar/ozônio no *plenum*, da temperatura e da umidade relativa do ar antes da passagem pelo ventilador e da temperatura da mistura ar/ozônio após passagem pela massa de grãos, obteve-se a umidade relativa da mistura ar/ozônio após passagem pela massa por meio dos princípios básicos de psicrometria utilizando-se o software Grapsi (MELO et al., 2004).

Para avaliação da qualidade dos grãos, foram coletadas amostras em cada altura da coluna de grãos, antes e depois de cada processo de ozonização (sem e com recirculação da mistura ar/ozônio).

3.7. Avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos

Para avaliação da distribuição do gás ozônio na massa de grãos, foram coletadas amostras do gás em intervalos regulares de 1,0 h para cada um dos seis pontos e, também, em um ponto localizado no *plenum* e outro acima da coluna de 3,0 m de grãos, para determinação das concentrações de entrada e residual, respectivamente. O ozônio foi injetado na câmara *plenum*, em conexão localizada na base do silo e a mistura ar/ozônio, insuflada continuamente na massa de grãos durante 148 h, para os processos sem e com recirculação do ozônio residual.

3.8. Cinética de decomposição do ozônio

A avaliação da cinética de decomposição foi realizada após a estabilização da concentração do gás ozônio na massa de grãos de milho, utilizando-se como referência final a concentração limite para cada posição do modelo de distribuição obtido para os dois processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual, separadamente.

Considerou-se o escoamento permanente e unidimensional, a cinética de decomposição do ozônio de primeira ordem, conforme Santos (2008) e Pereira (2009), reescrevendo-se a Equação 11 da seguinte maneira:

$$V_z \frac{d[O_3]}{dz} = -k[O_3] \quad (54)$$

em que

V_z : velocidade de insuflação da mistura ar/ozônio na direção z , $m\ s^{-1}$;

$[O_3]$: concentração de ozônio na massa de grãos, ppm;

k : constante de reação de primeira ordem, s^{-1} .

A Equação 54 é uma equação diferencial ordinária (EDO), assim, foi integrada e obteve-se a seguinte solução:

$$\ln\left(\frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right) = -\frac{k}{v} h \quad (55)$$

em que

$[O_3]_0$: concentração inicial de ozônio insuflado na massa de grãos, ppm;

h : posição na direção z , m.

Os dados de concentração de estabilização do ozônio em função da posição foram ajustados por meio de análise de regressão não linear, obtendo-se, desta forma, o valor da constante de reação “ k ”.

A partir dos valores da constante de reação, obteve-se o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do ozônio em grãos de milho (Equação 56), para o modelo cinético de primeira ordem, conforme Wright (2004).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (56)$$

A partir da Equação 55, obteve-se uma expressão geral para determinação da concentração em função da posição, conforme apresentado na Equação 57.

$$[O_3] = [O_3]_o e^{\left(\frac{-k}{v}h\right)} \quad (57)$$

3.9. Avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos de milho

3.9.1. Conteúdo de água

O conteúdo de água foi determinado pelo método-padrão de estufa, à temperatura 103 ± 1 °C, durante 72 h, conforme recomendações da ASAE (2000), método S352.2. As pesagens foram realizadas em balança com precisão de 0,01 g.

3.9.2. Massa específica aparente

A massa específica foi determinada em balança específica para determinação de peso hectolítrico, fabricada pela Dalle Molle Ltda, seguindo metodologia descrita pela Regra para Análises de Sementes (RAS), sendo os resultados expressos em kg m^{-3} , obtidos das médias de triplicatas (BRASIL, 2009).

3.9.3. Potencial de germinação

O potencial de germinação foi determinado pelo teste-padrão de germinação, utilizando-se como substrato papel germitest umedecido com água deionizada. Os testes foram realizados em três repetições de cinquenta grãos e os rolos contendo os grãos acondicionados em germinador a 25 ± 1 °C. A primeira avaliação realizada no quarto e a segunda

no sétimo dia, sendo os resultados expressos em percentagem de plântulas normais (BRASIL, 2009).

3.9.4. Condutividade elétrica

A determinação da condutividade elétrica da solução contendo os grãos de milho foi realizada utilizando-se o “sistema de copo”, conforme Vieira (1994). Para cada amostra, 50 grãos foram pesados em uma balança com precisão de 0,01 g e colocados em copos plásticos de 200 mL, aos quais foram adicionados 75 mL de água deionizada e acondicionados em câmara climática do tipo B.O.D., à temperatura de 25 °C, por 24 h. Após este período, os copos foram retirados da câmara e as leituras realizadas em medidor de condutividade elétrica da marca Tecnopon, modelo CA-150. O valor de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) fornecido pelo aparelho foi então dividido pela massa (g) dos 50 grãos, obtendo-se então o valor de condutividade elétrica expresso em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$, com base na massa seca da amostra. Os testes foram realizados em cinco repetições, sendo descartados o maior e o menor resultado.

3.10. Delineamento experimental

Utilizou-se combinação de processos de ozonização sem e com a recirculação do ozônio residual. Realizou-se Insuflação da mistura ar/ozônio pela câmara *plenum* do silo, avaliando-se a concentração do gás em oito posições, sendo seis ao longo da coluna de grãos, um na câmara *plenum* e outro na saída do silo (*plenum*, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 m e exaustão), em intervalos de 1,0 h, durante 148 h contínuas. Obtendo-se 148 determinações de concentração, para cada posição, em cada processo, com duas repetições.

Para análise da distribuição do ozônio na massa de grãos, os dados obtidos da quantificação da concentração do gás foram submetidos à análise de regressão e, com base no coeficiente de determinação e no comportamento das curvas, foram ajustadas as equações de distribuição do

gás ozônio na massa de grãos e do residual liberado, utilizando-se o software SigmaPlot, versão 10.0 (SPSS, 2006).

Para avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos de milho, aplicou-se o teste de Dunnett ao nível de 5% de probabilidade utilizando-se o software Saeg, versão 9.1 (SAEG, 2006). As análises foram realizadas para cada posição da massa de grãos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da distribuição do ozônio na massa de grãos

Diante das comprovações científicas da eficácia do gás ozônio no controle de pragas em grãos armazenados e das condições que possibilitem sua aplicação sem causar efeitos negativos ao produto, surge a necessidade de determinar os níveis de concentração do ozônio em diferentes posições da massa de grãos.

Na Figura 5, são apresentados os perfis de concentração estimados do gás ozônio na massa de grãos de milho obtidos para diferentes posições (0,5 m, 1,0 m, 1,5 m, 2,0 m, 2,5 m, 3,0 m e residual), durante 148 h de funcionamento contínuo, para os dois processos de ozonização, sem e com a recirculação do ozônio residual. Verifica-se, no que tange à distribuição e ao tempo de estabilização da concentração do ozônio, que o modelo obtido representa adequadamente a distribuição desse gás na massa de grãos de milho. Tem-se ainda que os perfis de concentração do ozônio evidenciam que quanto mais próximo ao ponto de injeção do gás (*plenum*) mais rápido ocorrerá a estabilização de ozônio no meio poroso e maior será a sua concentração de saturação, independentemente do processo de ozonização. Este comportamento também foi verificado por Kells et al. (2001) e Steponavicius et al. (2012). Esses autores afirmaram que quanto maior a altura da camada de grãos menor a concentração de estabilização do ozônio, corroborando o perfil de concentração obtido.

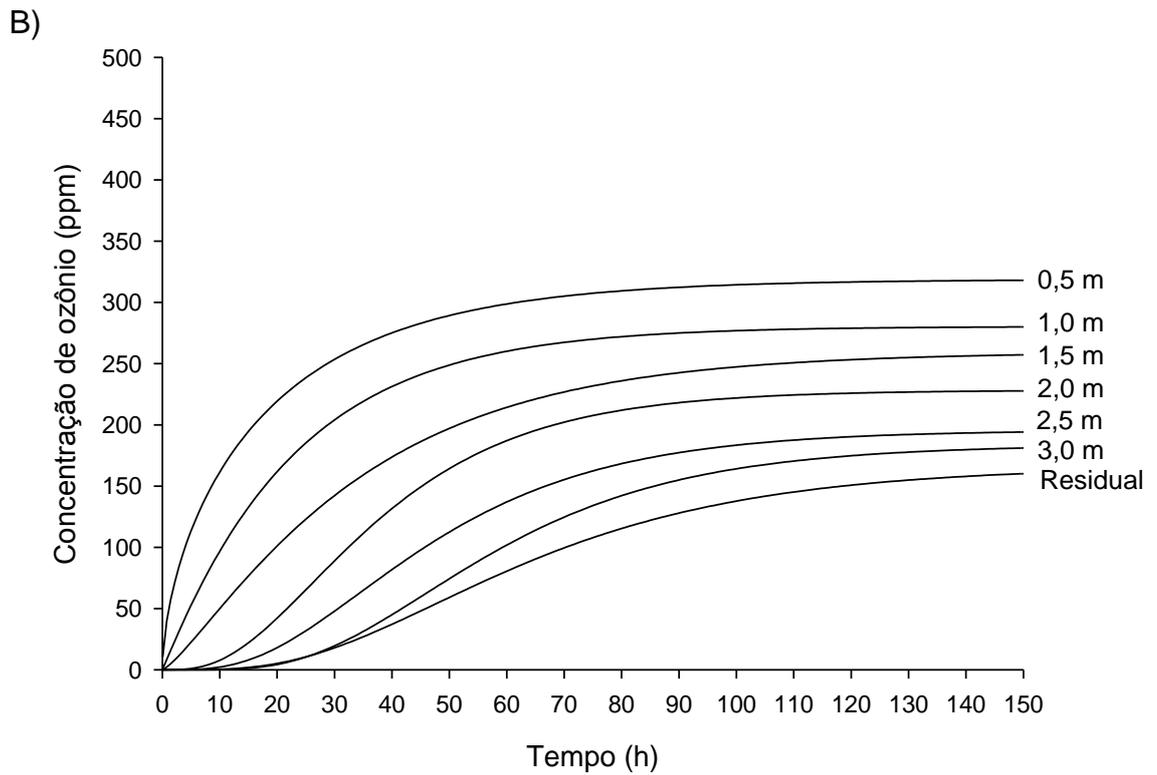
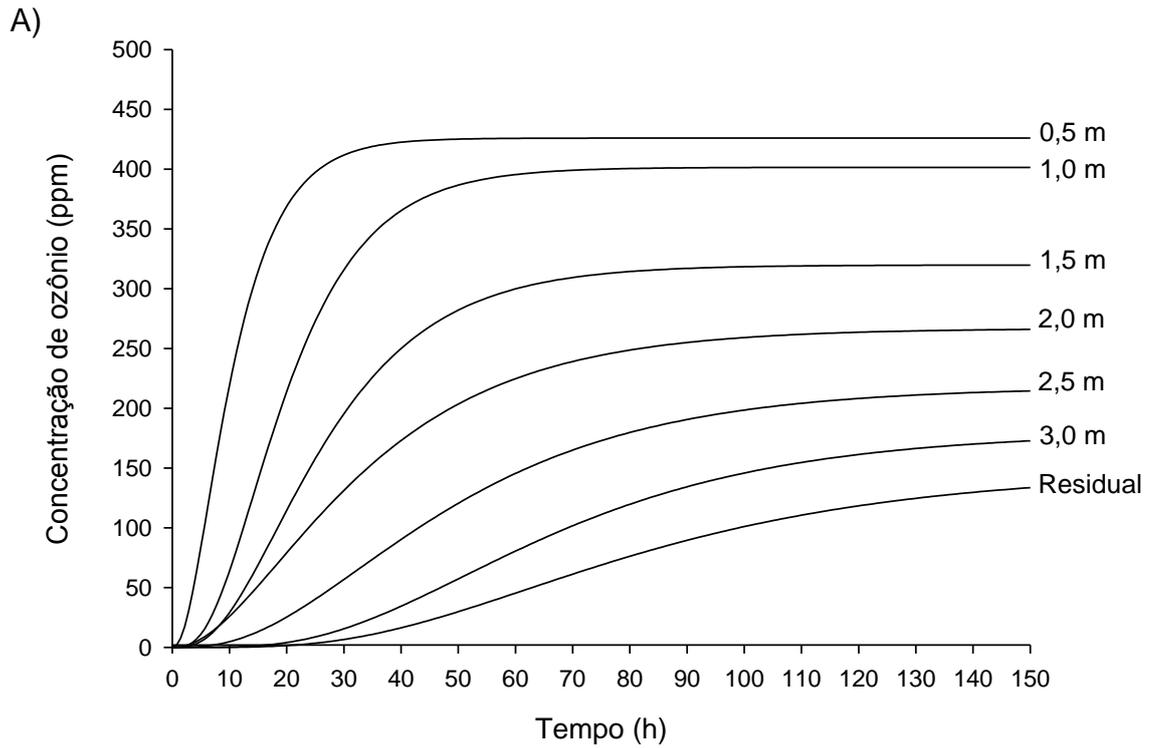


Figura 5 – Perfil de concentração estimado do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos, sem recirculação (A) e com recirculação (B), em função do tempo de aplicação (h)

Nas Tabelas 6 e 7, são apresentados os modelos de distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos, sem e com a recirculação do ozônio residual, respectivamente.

Tabela 6 – Modelo ajustado para a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos de milho em processo sem recirculação (SR) do ozônio residual

Posição (m)	Modelo	Coeficientes			R ²
		a	b	c	
0,5		425,8± 2,2	0,142±0,011	2,408±0,314	0,939
1,0		401,4±3,9	0,091±0,009	3,576±0,692	0,908
1,5	$[O_3] = a(1 - e^{-bt})^c$	319,7±4,1	0,066±0,007	3,275±0,625	0,900
2,0		266,7±3,1	0,043±0,003	2,233±0,245	0,952
2,5		217,8±3,0	0,035±0,002	3,170±0,311	0,971
3,0		180,1±3,0	0,032±0,002	5,083±0,486	0,982
Residual		147,1±3,7	0,027±0,002	5,203±0,516	0,983

Temperatura média da massa de grãos de 27,6 °C (Tabela 1A, em anexo).

Tabela 7 – Modelo ajustado para a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos de milho em processo com recirculação (CR) do ozônio residual

Posição (m)	Modelo	Coeficientes			R ²
		a	b	c	
0,5		318,6±3,7	0,038±0,005	0,586±0,067	0,861
1,0		280,2±2,8	0,044±0,004	1,037±0,109	0,917
1,5	$[O_3] = a(1 - e^{-bt})^c$	259,4±2,9	0,033±0,003	1,303±0,104	0,959
2,0		228,2±1,9	0,048±0,003	3,535±0,339	0,973
2,5		195,6±1,4	0,042±0,002	4,187±0,282	0,989
3,0		183,7±1,9	0,040±0,002	6,327±0,560	0,986
Residual		166,0±1,8	0,032±0,001	4,681±0,306	0,991

Temperatura média da massa de grãos de 29,6 °C (Tabela 2A, em anexo).

Nos modelos apresentados nas Tabelas 6 e 7, a variável dependente $[O_3]$ representa a concentração média de ozônio (ppm); a variável independente “t” representa o tempo de aplicação do ozônio (h); o coeficiente “a” expressa o valor assintótico ou valor máximo que a concentração de ozônio pode assumir (ppm); O coeficiente “b” está relacionado à taxa de elevação da concentração de ozônio (h^{-1}) definindo a inclinação média da curva e o coeficiente “c” está relacionado ao ponto de inflexão e forma da curva (adimensional).

Nas Tabelas 6 e 7, observa-se que os limites de concentração de estabilização para o processo com recirculação, nas posições de 3,0 m e residual, foram maiores que os limites para o processo sem recirculação, apesar da concentração insuflada no sistema com recirculação ter sido, aproximadamente, 20,6% menor em relação ao outro processo. Também é possível verificar que, a partir de 1,5 m de coluna grãos, o processo com recirculação do ozônio residual apresentou percentuais de penetração na massa de grãos maiores, chegando a 37,2%, à 3,0 m de altura enquanto que para o processo sem recirculação este valor foi de 28,9% na mesma posição. Os teores de água dos grãos, para os dois processos de ozonização, não apresentaram diferença significativa, possibilitando inferir que este fator não foi responsável pela redução no tempo de reação e favorecimento da passagem do gás pela massa de grãos. Vale ressaltar que o conteúdo de água é fator determinante no processo de adsorção do ozônio pela superfície dos produtos (GRONTOFT et al., 2004) e que quanto maior o seu valor mais lenta é a passagem do ozônio pela massa de grãos (RAILA et al., 2006; STEPONAVICIUS et al., 2012). Outra explicação pode estar no fato da temperatura média da massa de grãos no processo de ozonização com recirculação ter sido maior que para o processo sem recirculação, diminuindo a taxa de reação com os grãos.

Estudando a eficácia do gás ozônio para desinfestação de milho armazenado, Strait (1998) e Kells et al. (2001) constataram que o processo de aplicação do ozônio na massa de grãos apresenta duas fases distintas: primeiro degradação e depois a saturação. Na primeira, os transportes convectivo e difusivo ocorrem acompanhados de rápida degradação do ozônio e movimentação lenta pela massa de grãos. Na segunda fase, o

ozônio flui livremente pela massa de grãos com pouca degradação, pois neste momento os locais responsáveis pela sua degradação ficam saturados. Segundo os mesmos autores, a taxa de saturação depende da velocidade ou do fluxo de injeção do ozônio no meio. Verificaram ainda, que na primeira fase, 85% do ozônio atravessou uma coluna de grãos de 2,7 m em, aproximadamente, 19 h, a uma velocidade de $0,03 \text{ m s}^{-1}$. Na segunda fase, 90% do ozônio transpôs 2,7 m de coluna de grãos em menos de 12 h numa velocidade de $0,02 \text{ m s}^{-1}$. Este movimento inicial do ozônio pela massa de grãos é impedido por um fenômeno descrito como demanda de ozônio do meio, que neste caso é o milho (KIM et al., 1999; CULLEN et al., 2009). A interrupção do fluxo de ozônio na massa de grãos não causa alteração na retomada do processo de ozonização, sendo os níveis de concentração anteriormente alcançados restabelecidos em apenas 30 min para um sistema sem recirculação (KELLS et al., 2001) ou com recirculação do ozônio residual (HARDIN et al., 2010).

No que se refere à cinética de decomposição, a partir dos valores experimentais, obteve-se, a partir de ajuste não linear (Figura 6), os valores de $-k/v$ iguais a $-0,4084$ e $-0,3482$ para os processos de ozonização sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. A partir destes valores obtiveram-se os valores de “ k ” iguais a $0,0159276$ e $0,0135798 \text{ s}^{-1}$ para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Esta diferença no valor de “ k ” pode ter ocorrido devido à umidade relativa do ar insuflado no processo sem recirculação ter sido, em média, 7,8% superior que a do processo com recirculação e da temperatura do ar no processo sem recirculação do ozônio residual ter sido, em média, $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ menor. Estes valores de “ k ” permitem inferir, que no processo de ozonização com recirculação a reatividade do gás com o meio é menor, possibilitando uma passagem menos lenta do ozônio pela massa de grãos. Com o valor de “ k ”, foi possível obter o tempo de meia vida do ozônio para a condição estudada, sendo estes valores iguais a 44 e 51 s, para os processos sem e com recirculação, respectivamente. Isto mostra a interação entre o ozônio e os grãos, mesmo após a fase de saturação, sendo importante o conhecimento deste fator, pois, está relacionado à continuidade da insuflação do gás durante a realização do processo. Santos (2008),

obteve tempo de meia vida de 5,57 min para grãos de milho com 12,8% de conteúdo de água, a 25 °C. Alencar et al. (2011), trabalhando com grãos de amendoim, obtiveram tempo de meia vida de 7,7 e 4,4 min para temperaturas de 25 °C e 35 °C, respectivamente, e conteúdo de água de 7,1%. Ainda segundo estes autores, para o conteúdo de água de 10,5% os tempos de meia vida para os grãos de amendoim foram de 7,4 e 3,2 min para as mesmas temperaturas, respectivamente. Evidenciando, assim, que o tempo de meia vida está relacionado, ao teor de água e à temperatura do meio poroso. Desta forma, o menor tempo de meia vida obtido pelo processo de ozonização sem recirculação pode estar relacionado, além da temperatura, com o maior conteúdo de água dos grãos.

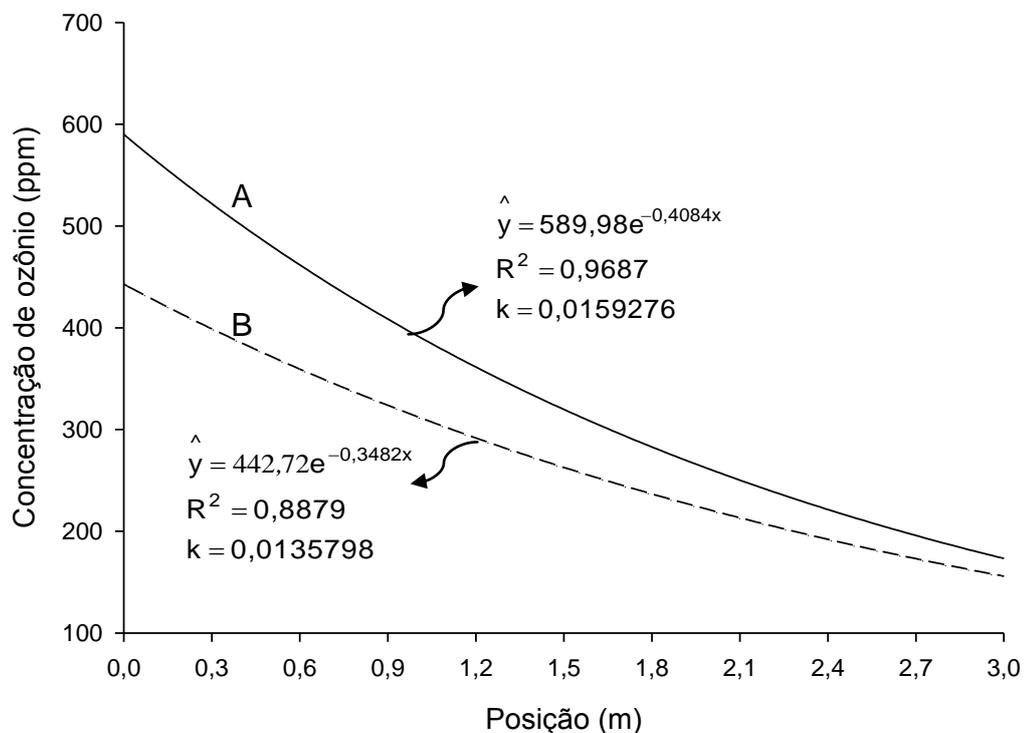


Figura 6 – Concentração de ozônio estimada, após a estabilização, em função da posição, para os processos de ozonização sem recirculação (A) e com recirculação (B) do ozônio residual.

A distribuição de gases na massa de grãos depende da taxa de difusão, da corrente convectiva causada pelo gradiente de temperatura intergranular, da força da gravidade atuando sobre as moléculas dos gases e da pressão na qual os gases são introduzidos na célula armazenadora

(SHUNMUGAM et al., 2005). Segundo Raila et al. (2006), a distribuição do gás ozônio na massa de grãos pode ocorrer, naturalmente, por difusão, de uma região mais concentrada para outra de menor concentração, até que o equilíbrio seja alcançado. No entanto, se o deslocamento do ozônio na massa de grãos for realizado, artificialmente, por um sistema de ventilação forçada, a uma determinada vazão e pressão, a difusão das moléculas do gás passa a não ser o fator mais importante. Desta forma, é fundamental a elaboração de um modelo teórico que possibilite avaliar a distribuição do ozônio em cada posição da massa de grãos.

O mecanismo de transporte do gás pode ser caracterizado como convectivo-reativo em razão dos termos convectivos e difusivos no transporte de massa (Péclet, Pe) e pela razão entre a velocidade de reação e a velocidade de difusão (Thiele, λ). No processo de ozonização sem recirculação os valores de Pe e λ foram iguais a 90698 e 333, respectivamente. No processo de ozonização com recirculação esses valores de Pe e λ foram de a 90698 e 308, respectivamente. Em ambos os casos foi utilizado o valor de coeficiente de difusão igual a $1,29 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ obtido por Santos (2008). Em razão do elevado número de Pe pode-se inferir que o regime de escoamento predominante seja convectivo.

Ao considerar que os processos de ozonização ocorreram em regime permanente e convectivo, a Equação 34 pôde ser integrada e reescrita, desprezando-se o termo difusivo da expressão, sendo apresentada pela Equação 56. Utilizando-se os valores de “ k ” e da concentração inicial para os dois processos de ozonização, a partir da Equação 56, foi possível obter uma expressão geral para determinação da concentração em função da posição, para cada processo de ozonização, sem recirculação (Equação 58) e com recirculação (Equação 59).

$$[\text{O}_3]_{\text{SR}} = 622,1e^{(-0,4084t)} \quad (58)$$

$$[\text{O}_3]_{\text{CR}} = 494,2e^{(-0,3482t)} \quad (59)$$

Desta forma, pode-se inferir que a posição na qual o nível de concentração de ozônio atinja 50 ppm ($0,107 \text{ g m}^{-3}$) será de 6,2 e 6,6 m para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Analogamente, para uma coluna de grãos de 20 m as concentrações possíveis serão de 0,2 ppm para o processo sem recirculação e de 0,5 ppm com a recirculação do ozônio residual. Verifica-se, ainda, que a partir de 3,9 m de coluna de grãos o processo de ozonização com recirculação possibilita alcançar níveis de concentrações mais elevados que o processo sem recirculação.

4.2. Avaliação dos níveis de concentração do ozônio para o controle de pragas

Avaliando o processo de ozonização em trigo armazenado em silo com 2,8 m de diâmetro e 3,0 m de altura, Hardin et al. (2010), verificaram que algumas medidas podem ser adotadas para alcançar e manter o nível de concentração letal às pragas ao longo da coluna de grãos, como aumentar a concentração ou a vazão de injeção do gás. Segundo os mesmos autores, outra opção seria a distribuição do ozônio por meio de sondas inseridas na massa de grãos, porém, estas medidas possuem limitações práticas, como a dificuldade de aplicação em estruturas moderadamente altas. No entanto, Pereira (2009), realizou simulação de sistemas de injeção do gás ozônio para fumigação de grãos de milho, em silo vertical, utilizando a mecânica dos fluidos computacional, e afirmou que os sistemas de injeção pela base e por sonda apresentam diferenças em relação à concentração final de ozônio na coluna de grãos, para um mesmo fluxo de massa aplicado, sendo o sistema de injeção pela base mais eficiente.

Nas Tabelas 8 e 9, são apresentadas as equações para estimativa do tempo mínimo para obtenção das concentrações de controle desejadas na realização e planejamento de operações que utilizem o ozônio como gás fumigante, a partir dos modelos obtidos e apresentados nas Tabelas 6 e 7, para os dois processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente.

Tabela 8 – Equações de estimativa do tempo mínimo para obtenção da concentração de ozônio desejada, em diferentes posições da massa de grãos, em processo sem recirculação (SR) do ozônio residual, a partir dos modelos apresentados na Tabela 6

Posição (m)	Equação	Intervalo de concentração do ozônio (ppm)
0,5	$t = -7,042 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 6,054181}{2,408} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 425,890$
1,0	$t = -10,989 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,995016}{3,576} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 401,423$
1,5	$t = -15,152 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,767577}{3,275} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 319,762$
2,0	$t = -23,256 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,586492}{2,233} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 266,798$
2,5	$t = -28,571 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,383926}{3,170} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 217,876$
3,0	$t = -31,250 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,193640}{5,083} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 180,123$
Residual	$t = -37,037 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 4,991425}{5,203} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 147,146$

Temperatura média da massa de grãos de 27,6 °C (Tabela 1A, em anexo).

Tabela 9 – Equações de estimativa do tempo mínimo para obtenção da concentração de ozônio desejada, em diferentes posições da massa de grãos, em processo com recirculação (CR) do ozônio residual, a partir dos modelos apresentados na Tabela 7

Posição (m)	Equação	Intervalo de concentração do ozônio (ppm)
0,5	$t = -26,316 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,764081}{0,586} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 318,646$
1,0	$t = -22,727 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,635786}{1,037} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 280,279$
1,5	$t = -30,303 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,558599}{1,303} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 259,459$
2,0	$t = -20,833 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,430411}{3,535} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 228,243$
2,5	$t = -23,810 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,276473}{4,187} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 195,659$
3,0	$t = -25,000 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,213761}{6,327} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 183,784$
Residual	$t = -31,250 \ln \left[1 - e^{\left(\frac{\ln([O_3]) - 5,112548}{4,681} \right)} \right]$	$0 < [O_3] < 166,093$

Temperatura média da massa de grãos de 29,6 °C (Tabela 2A, em anexo).

A partir das equações apresentadas nas Tabelas 8 e 9, é possível estimar o tempo mínimo para obtenção do nível de concentração de ozônio desejado em qualquer posição da massa de grãos. Nas Tabelas 10 e 11, são apresentados os tempos mínimos para alcançar as concentrações 15, 25, 50, 75, 100 e 125 ppm, em diferentes posições da coluna de grãos (0,5

m, 1,0 m, 1,5 m, 2,0 m, 2,5 m, 3,0 m e residual), durante o funcionamento contínuo do processo de ozonização.

Tabela 10 – Tempo mínimo para obtenção dos níveis de concentrações de ozônio, em diferentes posições da massa de grãos, para o processo sem recirculação (SR), utilizando as equações apresentadas na Tabela 8

Posição (m)	Tempo mínimo (h)					
	Concentração de ozônio ppm (g m^{-3})					
	15 (0,032)	25 (0,054)	50 (0,107)	75 (0,161)	100 (0,214)	125 (0,268)
0,5	2,02	2,59	3,73	4,69	5,59	6,47
1,0	5,59	6,77	8,98	10,79	12,45	14,05
1,5	7,56	9,31	12,69	15,57	18,30	21,04
2,0	7,50	9,89	14,87	19,44	24,04	28,96
2,5	16,06	20,10	28,30	35,80	43,55	52,22
3,0	29,69	35,42	46,91	57,59	69,17	83,39
Residual	38,33	46,01	62,03	78,07	97,68	128,82

Temperatura média da massa de grãos de 27,6 °C (Tabela 1A, em anexo).

Tabela 11 – Tempo mínimo para obtenção dos níveis de concentrações de ozônio, em diferentes posições da massa de grãos, para o processo com recirculação (CR), utilizando as equações apresentadas na Tabela 9

Posição (m)	Tempo mínimo (h)					
	Concentração de ozônio ppm (g m^{-3})					
	15 (0,032)	25 (0,054)	50 (0,107)	75 (0,161)	100 (0,214)	125 (0,268)
0,5	0,14	0,34	1,14	2,33	3,92	5,96
1,0	1,39	2,32	4,78	7,48	10,51	13,96
1,5	3,61	5,50	10,06	14,77	19,88	25,64
2,0	12,95	15,95	21,92	27,27	32,69	38,63
2,5	18,57	22,53	30,47	37,77	45,47	54,47
3,0	27,94	32,69	42,06	50,61	59,73	70,71
Residual	28,50	34,39	46,45	58,02	71,12	88,49

Temperatura média da massa de grãos de 29,6 °C (Tabela 2A, em anexo).

Nas Tabelas 10 e 11, observa-se que apesar da concentração de entrada pelo “*plenum*”, para o processo de ozonização com recirculação do ozônio residual ser 20,6% menor e a temperatura média da massa de grãos ser, aproximadamente, 2,0 °C maior que para o processo sem recirculação, o processo de ozonização com recirculação apresentou os menores tempos para obtenção da concentração de controle desejada. Desta forma, a partir das equações obtidas, para alcançar 50 ppm (0,107 g m⁻³) de ozônio são necessárias 1,14 h de insuflação pela câmara *plenum*, a uma vazão específica de 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹, para posição de 0,5 m de coluna de grãos e 42,06 h para que os grãos situados a 3,0 m do ponto de injeção sejam submetidos a uma atmosfera de 50 ppm de ozônio com recirculação do ozônio residual. Analogamente, verifica-se que são necessárias 3,7 h de insuflação de ozônio pela câmara *plenum* para começar a obter 50 ppm de ozônio na posição de 0,5 m de coluna de grãos milho e que são necessárias 46,9 h para que os grãos situados a 3,0 m do ponto de injeção sejam submetidos a uma atmosfera de 50 ppm de ozônio sem recirculação do ozônio residual.

Diante destas informações e considerando-se os resultados de eficácia obtidos por Rozado et al. (2008), apresentados na Tabela 1, é possível controlar 95% da fase adulta de *S. zeamais* e *T. castaneum* em, no máximo, 70,9 h e 110,9 h, respectivamente, em todas as posições da massa de grãos de milho, sob temperatura média entre 27,6 e 29,6 °C. Vale salientar que, nos dois processos, houve liberação de ozônio residual com potencial de controle, sendo que para o processo com recirculação, a partir de 46,45 h já foi possível a obtenção de 50 ppm de ozônio acima da coluna de 3,0 m de grãos. Possibilitando, assim, a aplicação do ozônio em estruturas com coluna de grãos superior a 3,0 m.

A maioria dos fumigantes reagem ou são absorvidos pelos grãos em taxas diferentes, dependendo do princípio ativo e do tipo de grão (DARBY, 2008). Estudando a difusão do dióxido de carbono (CO₂) em grãos de canola e cevada, Shunmugam et al. (2005) verificaram que a elevação da temperatura aumentou o coeficiente de difusão, que o aumento no teor de água dos grãos reduziu este coeficiente e que a quantidade de gás

adsorvida pelo produto úmido aumentou, indicando que quanto maior o conteúdo de água dos grãos menor a difusão do gás no meio.

Segundo Allen et al. (2003), quanto maior o nível de contaminação dos grãos mais lenta será a distribuição do ozônio na massa de grãos. O teor de água do produto é um fator determinante no processo de adsorção do gás ozônio (KERSTIENS e LENDZIAN, 1989; GRONTOFT et al., 2004). Analisando o uso do ozônio no controle de microorganismos em grãos de trigo, Raila et al. (2006) constataram que quanto maior o conteúdo de água do produto mais lenta será a passagem do gás pela massa de grãos, aumentando o tempo de reação. Steponavicius et al. (2012), avaliaram a distribuição do ozônio em grãos de trigo com teor de água de 15,2 e 22,0%, em um cilindro de 0,18 m de diâmetro e 1,20 m de altura, sob ventilação forçada e velocidade do ar de $0,24 \text{ m s}^{-1}$, durante 72 h, com concentração de ozônio de 750 ppb. Estes autores também constataram que quanto maior o conteúdo de água do produto mais lenta é a passagem do gás pela coluna de grãos.

Além do controle de insetos, o ozônio possui capacidade para inativar microorganismos, sendo indicado como agente degradante de micotoxinas, dentre elas a aflatoxina, a fumonisina, a ochratoxina, a patulina, o deoxinivalenol e a zearalenona (MCKENZIE et al., 1997; YOUNG et al., 2006). Mason et al. (1997), verificaram que uma concentração de 5 ppm ($0,0107 \text{ g m}^{-3}$) é capaz de inibir a produção de micotoxinas em culturas de *Aspergillus flavus* e *Fusarium moniliforme*. Kells et al. (2001), verificaram que o tratamento de grãos de milho com 50 ppm ($0,107 \text{ g m}^{-3}$) de ozônio por 72 h reduziu em 63%, o nível de contaminação pelo fungo *Aspergillus parasiticus*. Raila et al. (2006), constataram redução de 30% do fungo em grãos de trigo, com teor de água de 15,2%, quando submetido à concentração de 700 ppm por 25 h.

Alguns fungos produtores de aflatoxinas como *A. flavus* e *A. parasiticus* tem como substrato ideal para seu desenvolvimento grãos de amendoim, sendo esta micotoxina um fator comprometedor da qualidade do produto (PITT, 2000; EHRLICH et al., 2007; NAKAI et al., 2008). Estes fungos são agentes produtores de aflatoxinas carcinogênicas, teratogênicas e mutagênicas, sendo consideradas como principais as dos grupos B₁, B₂,

G₁ e G₂ (LI et al., 2009). Alencar et al. (2012), estudaram a eficácia do ozônio como agente fungicida e detoxificante de aflatoxinas em grãos de amendoim e constataram a sua eficiência como agente fungicida no controle dos fungos *A. flavus* e *A. parasiticus* quando submetidos à concentrações de 13 e 21 mg L⁻¹, sob fluxo contínuo de 1,0 L min⁻¹, por 96 h, a 25 °C. Ainda segundo estes autores, quanto à detoxificação, a redução dos teores de aflatoxinas totais foi de 30% e aflatoxina B1 de 25%, quando os grãos de amendoim foram expostos à atmosfera com 21 mg L⁻¹ de ozônio por 96 h à temperatura de 25 °C e, nestas condições, a qualidade dos grãos e do óleo bruto extraído não foram alteradas..

Assim, outra opção para implementação dos modelos de ozonização obtidos neste trabalho, com possibilidades de obter resultados satisfatórios, seria a sua aplicação, também, em silos pulmões, em grãos úmidos, como descontaminante e detoxificante, antes da secagem. Desta forma, pode-se inferir que ambos os processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual, são alternativas tecnicamente aplicáveis para preservação da qualidade dos grãos de milho armazenado e que os modelos obtidos neste trabalho podem ser implantados em uma unidade armazenadora tanto para o controle de insetos-praga quanto na descontaminação e ou detoxificação do produto, realizando a aplicação do ozônio pela base do silo, via sistema de aeração.

Uma vantagem do sistema de recirculação do ozônio residual seria a eliminação de um dispositivo de destruição do gás residual que seria lançado na atmosfera. No entanto, vale ressaltar que, segundo Bocci (2005), em 25 min a 30 °C, a concentração de ozônio é reduzida pela metade. Desta forma, o ozônio residual lançado na atmosfera é convertido em gás oxigênio em pouco tempo tornando o processo de ozonização ambientalmente aplicável.

Considerando-se uma escala industrial, para silos verticais ou horizontais, a utilização do processo de ozonização sem recirculação do ozônio residual se tornaria mais atraente pelo fato de ser possível realizar a operação apenas com adaptação do gerador de ozônio ao sistema de aeração e capacitação dos colaboradores responsáveis pela operação.

Diante do exposto, nas condições estudadas, as equações obtidas possibilitam planejar e realizar procedimentos de ozonização em grãos de milho, sem ou com reaproveitamento do ozônio residual, de modo a promover o controle das pragas, preservando a qualidade do produto armazenado e respeitando os princípios de sustentabilidade ambiental e social.

4.3. Avaliação das qualidades física e fisiológica dos grãos de milho

O valor comercial dos grãos está diretamente relacionado à sua qualidade, tanto para processamento quanto para consumo. No entanto, alterações qualitativas poderão ocorrer em razão de procedimentos adotados no pré-processamento e armazenamento destes produtos. Portanto, avaliou-se a qualidade dos grãos de milho submetidos à atmosfera modificada com ozônio, em posições ao longo da coluna de grãos em relação à uma amostra controle (sem tratamento), sob uma vazão específica de insuflação da mistura ar ozônio de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ e 148 h contínuas de funcionamento para dois processos de ozonização: sem e com recirculação do ozônio residual.

Para avaliar se os grãos expostos ao processo de ozonização apresentariam diferenças significativas em relação àqueles que não passaram pelos tratamentos (controle), os valores médios obtidos nos testes de qualidade dos grãos de milho foram comparados com os valores de controle ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett.

Nas Tabelas 12 e 13, são apresentados os valores médios do teor de água e de massa específica dos grãos de milho, em diferentes posições, submetidos aos processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente.

Tabela 12 – Médias das características físicas dos grãos de milho avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.

Posição (m)	Teor de água (%)	Massa específica (kg m ⁻³)
Controle	12,4	762,7
Sobre o <i>plenum</i>	11,7*	772,7*
0,5 m	11,3*	774,7*
1,0 m	11,8*	769,3*
1,5 m	11,9*	770,0*
2,0 m	11,8*	770,7*
2,5 m	11,8*	770,7*
3,0 m	11,6*	770,7*
Média	11,7*	771,3*

Médias seguidas de * na coluna diferem do valor de controle do milho ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett.

Tabela 13 – Médias das características físicas dos grãos de milho avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.

Posição (m)	Teor de água (%)	Massa específica (kg m ⁻³)
Controle	12,5	764,0
Sobre o <i>plenum</i>	11,0*	778,7*
0,5 m	11,3*	770,7*
1,0 m	11,6*	770,0
1,5 m	11,9*	772,7*
2,0 m	11,8*	773,3*
2,5 m	11,5*	780,0*
3,0 m	11,3*	775,3*
Média	11,5*	774,4*

Médias seguidas de * na coluna diferem do valor de controle do milho ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett.

O teor de água é um dos fatores que pode interferir na qualidade dos grãos armazenados. Nas Tabelas 12 e 13, observa-se que, independentemente da posição e dos processos de ozonização, houve

diferença significativa do teor de água entre os grãos submetidos ao fluxo de insuflação da mistura ar/ozônio e o controle, ou seja, houve redução do teor de água dos grãos.

Durante os processos de ozonização, houve um incremento médio de temperatura do ar de insuflação no *plenum*, após a sua passagem pelo ventilador, de 6,3 °C (22,5 °C para 28,8 °C) e de 7,1 °C (23,8 °C para 30,9 °C) para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Este acréscimo de temperatura promoveu uma redução nos valores de umidade relativa do ar insuflado de 73,8% para 50,8% e de 66,0% para 43,5%, para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Desta forma, o potencial de secagem da mistura ar/ozônio aumentou e, conseqüentemente, reduziu a umidade final do lote de milho armazenado em, aproximadamente, 0,7% e 1,0%, para os processos de ozonização sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Sob temperatura de 30 °C e umidade relativa de 50% a umidade de equilíbrio para o milho armazenado é da ordem de 10,6%, enquanto que para a condição de 30 °C e 70% de umidade relativa a umidade de equilíbrio passa a ser de 13,6% (ASAE, 1980; WEBER, 2005; SILVA, 2008). Portanto, o conteúdo de água dos grãos de milho tem relação direta com a temperatura e umidade do ar do meio em que os grãos encontram-se inseridos.

Do ponto de vista da preservação da qualidade, a redução de umidade dos grãos é benéfica, no entanto, em termos comerciais isto seria um problema pelo fato de reduzir, em massa, a quantidade de produto armazenado. Por outro lado, pode-se verificar, nas Tabelas 12 e 13, que a massa específica possui relação inversa com teor de água dos grãos, ou seja, quanto menor a umidade do milho maior será a sua massa específica e, conseqüentemente, maior será a capacidade estática, em massa, da célula de armazenagem.

Nas Tabelas 14 e 15, são apresentados os valores médios do potencial de germinação e da condutividade elétrica da solução contendo os grãos de milho, em diferentes posições, submetidos aos processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente.

Tabela 14 – Médias das características fisiológicas avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.

Posição (m)	Germinação (%)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$)
Controle	94,7	16,2
<i>Sobre o plenum</i>	94,0	16,6
0,5 m	94,0	16,5
1,0 m	94,7	16,2
1,5 m	95,3	16,1
2,0 m	94,0	16,1
2,5 m	94,0	16,4
3,0 m	93,3	16,3
Média	94,2	16,3

Médias seguidas de * na coluna diferem do valor de controle do milho ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett.

Tabela 15 – Médias das características fisiológicas avaliadas para o processo de injeção do gás ozônio com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.

Posição (m)	Germinação (%)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$)
Controle	94,0	17,2
<i>Sobre o plenum</i>	93,3	17,1
0,5 m	92,7	17,4
1,0 m	93,3	17,3
1,5 m	93,3	17,3
2,0 m	92,7	17,6
2,5 m	93,3	17,4
3,0 m	94,0	17,3
Média	93,2	17,7

Médias seguidas de * na coluna diferem do valor de controle do milho ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett.

O teste de condutividade elétrica mede a quantidade de íons lixiviados na solução que contém os grãos e está diretamente relacionado ao grau de deterioração dos mesmos (HESLEHURST, 1998). Quanto maior for

o valor de condutividade elétrica da solução contendo os grãos, maior será a taxa de degradação da membrana celular e, conseqüentemente, menor será o percentual de germinação (VIEIRA e KRZYZANOWSKI, 1999).

Nas Tabelas 14 e 15, observa-se que não houve diferença significativa entre os valores de condutividade elétrica da solução contendo os grãos, independentemente da posição e do processo de ozonização (sem e com recirculação do ozônio residual). Levando-se em consideração que a elevação da condutividade elétrica significa a liberação de mais íons para a solução aquosa pela lixiviação de eletrólitos dos tecidos dos grãos (VIEIRA, 1994) e que tal fato está relacionado à deterioração dos mesmos, pode-se inferir que a utilização dos processos de ozonização sem e com recirculação do ozônio residual, sob concentração de até 425 ppm (0,910 g/m³) de ozônio, por um período máximo de 148 h contínuas, não causam alterações na qualidade fisiológica dos grãos.

O potencial de germinação é, também, um parâmetro de avaliação qualitativa dos grãos, juntamente com outras informações (BROOKER et al., 1992). Os valores médios do potencial de germinação dos grãos submetidos aos processos de ozonização (sem e com recirculação do ozônio residual) em diferentes posições da massa de grãos e do controle também estão apresentados nas Tabelas 14 e 15. Observa-se que, em todas as camadas avaliadas, o potencial de germinação não apresentou diferença significativa em relação ao controle ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Dunnett. Estudo realizado por Strait (1998) constatou variação do percentual de germinação. Segundo o autor, esta variação pode estar relacionada às diferenças qualitativas dos grãos e não ter efeito prejudicial sobre os grãos, possibilitando o uso do ozônio como gás inseticida em grãos de milho.

Desta forma, é possível dizer que, para as condições estudadas, os processos de ozonização avaliados para o milho, não afetaram a qualidade dos grãos.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho foi realizado no setor de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.

As metas deste trabalho foram avaliar a distribuição do gás ozônio em diferentes posições da massa de grãos de milho armazenado em silo metálico vertical e a qualidade física e fisiológica dos grãos de milho submetidos à ozonização.

Grãos de milho com teor de água em torno de 12,5% (b.u.) foram acondicionados em silo metálico vertical, com 0,60 m de diâmetro, 3,0 m de altura e dispositivos para injeção, exaustão e recirculação do gás. A 0,26 m da base do silo, colocou-se um fundo metálico com, aproximadamente, 25% de perfuração para sustentação dos grãos e formação de uma câmara “*plenum*” para insuflação da mistura ar/ozônio. Para avaliar a distribuição do ozônio foram construídas sondas em PVC com 4,0 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. Estas sondas foram dispostas em seis pontos equidistantes de 0,5 m ao longo da coluna de grãos por onde foram realizadas amostragens do ozônio em intervalos regulares de 1,0 h para cada um dos seis pontos distribuídos ao longo da massa de grãos e, também, em um ponto localizado no *plenum* e outro acima da coluna de 3,0 m de grãos para determinação das concentrações de entrada e residual, respectivamente. Os sistemas de ozonização funcionaram continuamente, injetando-se a mistura ar/ozônio, por um período de 148 h. O ozônio produzido pelo gerador foi injetado no *plenum*, em conexão localizada na base do silo e a mistura ar/ozônio insuflada na massa de grãos sob vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, em concentrações médias de 622,1 e 494,2 ppm, para os processos sem e com recirculação do ozônio residual, respectivamente. Para avaliar o efeito dos níveis de concentração do ozônio nas qualidades física e fisiológica dos grãos de milho, foram realizados testes de condutividade elétrica, potencial de germinação, massa específica e teor de água. Em todo o experimento, a temperatura da massa de grãos, a temperatura da mistura ar/ozônio no

plenum, a temperatura e a umidade relativa do ar antes da passagem pelo ventilador e a temperatura da mistura ar/ozônio após passagem pela massa de grãos, foram monitoradas e registradas por meio de um sistema de aquisição e armazenamento de dados denominado *1-wire*.

As análises dos dados e a interpretação dos resultados obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- O modelo ajustado que representou o processo de distribuição do gás ozônio em todas as posições da massa de grãos de milho foi o de Chapman-Richards, sigmoidal assintótico com três parâmetros para os dois processos de ozonização, sem e com recirculação do ozônio residual.
- Processos de ozonização, sem ou com recirculação, possibilitam obter concentrações eficazes no controle de pragas em grãos de milho.
- A partir de 3,9 m de coluna de grãos os níveis de concentração para o processo de ozonização com recirculação são maiores.
- Quanto menor a coluna de grãos, maior o nível de concentração e menor o tempo de estabilização, independentemente do processo de ozonização, sem ou com recirculação do ozônio residual.
- O maior valor assintótico que a concentração de ozônio pode alcançar é de 425,89 ppm ($0,912 \text{ g m}^{-3}$) para coluna de grãos de 0,5 m, sem a recirculação do ozônio residual.
- A menor concentração assintótica possível na massa de grãos de é de 180,1 ppm ($0,386 \text{ g m}^{-3}$) para 3,0 m de coluna de grãos, sem recirculação do ozônio residual.
- O processo de ozonização com recirculação permite obter concentrações mais elevadas para maiores colunas de grãos.
- O processo de ozonização sem recirculação possibilita obter 50 ppm de ozônio para uma coluna de grãos de 6,2 m e 0,2 ppm de ozônio para uma coluna de grãos de 20 m.

- O processo de ozonização com recirculação possibilita obter 50 ppm de ozônio para uma coluna de grãos de 6,6 m e 0,5 ppm de ozônio para uma coluna de grãos de 20 m.
- O menor tempo estimado para obter a concentração de 50 ppm ($0,107 \text{ g m}^{-3}$) foi de 1,1 h, com a recirculação do ozônio residual, para uma coluna de grãos de 0,5 m.
- O maior período estimado para atingir 50 ppm de ozônio foi de 46,9 h, sem a recirculação do ozônio residual, para os grãos situados a 3,0 m do ponto de insuflação da mistura ar/ozônio.
- Em geral, os processos de ozonização da massa de grãos não afetaram a qualidade física e fisiológica dos grãos de milho, independentemente da posição e do processo de ozonização, sem ou com recirculação do ozônio residual.
- Os dois processos, sem e com recirculação do ozônio residual, possibilitam obter concentrações de ozônio na massa de grãos capazes de controlar pragas em milho armazenado em períodos inferiores a 148 h.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALENCAR, E. R.; FARONI, L. R. D.; SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; CARVALHO, M. C. S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of Science Food Agricultural**, v. 92, n.4, p. 899-905, 2012.

ALLEN, B.; WU, J.; DOAN, H. Inactivation of fungi associated with barley grain by gaseous ozone. **Journal of Environmental Science and Health** v.38, n.5, p.617-630, 2003.

AN, J.; ZHANG, M.; LU, Q. Changes in some quality indexes in fresh-cut green asparagus treated with aqueous ozone and subsequent modified atmosphere packaging. **Journal of Food Engineering**. v. 78, n. 1, p. 340-344, 2007.

ARAÚJO, L. **Desempenho de Ventilador em Sistemas de Secagem e Aeração de Grãos de Milho**. 1998. Tese (doutorado) – Unesp, Botucatu, SP, 1998.

ASAE. Moisture relationship of grains. **Agricultural Engineers Year Book**. St. Joseph: Am. Soc. of Agric. Eng., 1980. p.343.

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

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. **Fenômenos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa**. São Paulo: McGraw-Hill, 1978. 821 p.

BOCCI, V. **Ozone: A new Medical Drug**. Springer, 2005. 295p.

BRASIL. Ministério do Trabalho e do Emprego. **NR 15 - Atividades e Operações Insalubres, Portaria GM n.º 3.214, de 08 de junho de 1978**, Diário Oficial da União. 06.07.1978, Brasília, DF.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Departamento Nacional de Defesa Vegetal. Coordenação de Laboratório Vegetal, 395p. 2009.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 450 p. 1992.

BURREL, N. J. **Aeration systems**. London Road: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1973. 45p.

CFR Code of Federal Regulations. **Air contaminants**. Title 13, part 1910. Washington, D.C.: Office of Federal Register, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L.; DANIEL, L. A.; SENS, M.; CORAUCCI FILHO, B. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de desinfecção. In: CHERNICHARO, C. A. L. Coord. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, p.377-453, 2001.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. **Aplicação do ozônio na indústria de alimentos**. **Alimentos e Nutrição**, v.19, n.3, p. 341-349, jul./set. 2008.

CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E. EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Denver: American Water Works Associations, 1220p., 2000.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra 2012/2013 – 3º levantamento Dez/2012. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>. Acesso em: 20 de dezembro de 2012.

COZAC, L. **Risco no emprego do ozônio como tecnologia de descontaminação de ambientes.** Revista Higiplus, 2º Trimestre, p. 40, 2010.

CULLEN, P. J.; TIWARI, B. K.; O'DONNELL, C. P.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Modelling approaches to ozone processing of liquid foods. **Trends in Food Science and Technology**, v.20, p.125–136, 2009.

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

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

DAMEZ, F.; LANGLAIS, B.; RAKNESS, K. L.; ROBSON, C. M. Operating an ozonation facility. In: LANGLAIS, G.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. (Ed.). **Ozone in water treatment: Application and engineering.** Chelsea, Mich., U.S.A.: Lewis Publishers, p.469-490, 1991.

DARBY, J. A. A kinetic model of fumigant sorption by grain using batch experimental data. **Pest Management Science**, v.64, p.519-526, 2008.

DI BERNARDO, Luiz **Métodos e técnicas de tratamento de água.** Rio de Janeiro : ABES, v.1, 1993, 496 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** São Carlos: RiMa, v.2, 2005, 1565 p.

EHRlich, K. C.; KOBbEMAN, K.; MONTALBANO, B. G.; COTTy, P. J. Aflatoxin producing *Aspergillus* species from Thailand. **International Journal of Food Microbiology**, v.114, n.2, p.153-159, 2007.

GRONTOFT, T.; HENRIKSEN, J. F.; SEIP, H. M. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. **Atmospheric Environment**, v.38, p.59-68, 2004.

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

HARDIN, J. A.; JONES, C. L.; BONJOUR, E. L.; NOYES, R. T.; BEEBY, R. L.; ELTISTE, D. A.; DECKER, S. Ozone fumigation of stored grain: closed-loop recirculation and the rate of ozone consumption. **Journal of Stored Products Research**, v. 46, p.149-154, 2010.

HESLEHURST, M. R. Quantifying initial quality and vigour of wheat seeds using regression analysis of conductivity and germination data from aged seeds. **Seed Science and Technology**, vol. 16, p. 75-85, 1998.

HOLLINGSWORTH, R. G.; ARMSTRONG, J. W. Potential of temperature, controlled atmospheres and ozone fumigation to control thrips and mealybugs on ornamental plants for export. **Journal of Economic Entomology**, v. 98, n. 2, p. 289-298, 2005.

IGLESIAS, S. C. **Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone**. 2002. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de Barcelona, Barcelona.

ISIKBER, A. A.; OZTEKIN, S. Comparison of susceptibility of two stored-product insects, *Ephesia kuehniella* Zeller and *Tribolium confusum* du Val to gaseous ozone. **Journal of Stored Products Research**, Egham, v. 45, p. 159-164, 2009.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v.37, n.4, p.371-383, 2001.

KERSTIENS, G.; LENDZIAN, K. J. Interactions between ozone and plant cuticles. **New Phytologist**, v.112, n.1, p.13-19, 1989.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J. G. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. **Journal of Food Science**, v.66, n.9, p.1242-1252, 2001.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; CHISM, G. W. Use of ozone to inactivate microorganisms on lettuce. **Journal of Food Safety**, v.19, p.17-34, 1999.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; KHADRE, M. A. Ozone and its current and future application in the food industry. In: TAYLOR, S. L. (Ed.). **Advances in food and nutrition research**. New York: Academic Press, 2003. V. 45, p. 167-218.

LASSERAN, J. C. **Aeração de Grãos**. Série Centreinar, n. 2. Artes Gráficas Formato S/A. Belo Horizonte, MG, 1981. 131p.

LI, P.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, J.; CHEN, X.; JIANG, J.; XIE, L.; ZHANG, D. Development of class-specific monoclonal antibody-based ELISA for aflatoxins in peanut. **Food Chemistry**, v.115, p.313-317, 2009.

LOPES, D. C.; MARTINS, J. H.; MONTEIRO, P. M. B.; QUEIROZ, D. M. **Redes 1-Wire™ aplicadas à aeração de grãos armazenados**. Acta Sci. Agron. Maringá, v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007.

LUNIN, V. V.; POPOVICH, M. P.; TKACHENKO, S. N. **Physical Chemistry of Ozone**. Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, Moskva (Russian), 1998, 480 p.

MAIER, D.; MONTROSS, M. **Aeration Technology for Moisture Management**. In: **Proceedings of the University of Illinois Grain Quality Conference**. Managing Moisture in Grains and Oilseeds. March 26-27. 1997.

MARTINS, J. H.; MONTEIRO, P. M. B.; MOTA, A. M. N.; FONSECA, J. A. G. The *1-wire™* System – An Application for Agricultural Processes. **Proceedings of the 6th Portuguese Conference on Automatic Control**, Faro, Portugal, v.2, p.602-607, jun/2004.

MARTINS, J. H.; PINTO, P. R.; LOPES, D. C. MONTEIRO, P. M.; MONTE, J. E. C. **Utilização de conversores analógico-digitais endereçáveis para medições de variáveis climáticas.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.8, n.2, p.95-102, 2006.

MASON, L.J., WOLOSHUK, C.P., MAIER, D.E. Efficacy of ozone to control insects, molds and mycotoxins. In: DONAHAYE, E.J., NAVARRO, S., VARNAVA, A. **Proceedings of the International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products.** Nicosia, Cyprus Printer Ltd., Nicosia, p. 665–670. 1997.

MCKENZIE, K. S.; SARR, A. B.; MAYURA, K.; BAILEY, R. H.; MILLER, D. R.; ROGERS, T. D.; NORRED, W. P.; VOSS, K. A.; PLATTNER, R. D.; KUBENA, L. F.; PHILLIPS, T. D. Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, p. 807-820, 1997.

MCDONOUGH, M. X.; MASON, L. J.; WOLOSHUK, C. P. Susceptibility of stored product insects to high concentrations of ozone at different exposure intervals. **Journal of Stored Products Research**, v.47, p.306-310, 2011.

MELO, E. C.; LOPES, D. C.; CORRÊA, P. C. **Grapsi: Programa computacional para o cálculo das propriedades psicrométricas do ar.** Engenharia na Agricultura, Viçosa, MG, v. 12, n. 2, p. 154-162, 2004.

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

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

NAKAI, V. K.; ROCHA, L. O.; GONÇALEZ, E.; FONSECA, H.; ORTEGA, E. M. M.; CORRÊA, B. Distribution of fungi and aflatoxins in a stored peanut variety. **Food Chemistry**. v.106, p.285-290, 2008.

NAVARRO, S.; NOYES, R. T. **The mechanics and physics of modern grain aeration management**. Crc Press, USA, 2001, 647p.

NAVARRO, S. New global challenges to the use of gaseous treatments in stored products, In: LORINI, I.; BACALTCHUK, B.; BECKEL, H.; DECKERS, D.; SUNDFELD, E.; SANTOS, J. D.; BIAGI, J. D.; CELARO, J. C.; FARONI, L. R. D.; BORTOLINI, L. O. F.; SARTORI, M. R.; ELIAS, M. C.; GUEDES, R. N. C.; FONSECA, R. G.; SCUSSEL, V. M. **Proceedings of the 9 th International Working Conference on Stored-Product Protection**, Campinas: ABRAPOS, p.495-509, 2006.

O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. **Ozone in food processing**. Wiley-Blackwell, 2012. 298p.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. D.; SOUSA, A. H.; URRUCHI, W. M. I.; PAES, J. L. Influência da temperatura da massa de grãos sobre a toxicidade do ozônio a *Tribolium castaneum*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.5, p. 493-497, 2008.

PEREIRA JR, J. B. **Modelagem e simulação de sistemas de injeção de gás ozônio para fumigação de milho (Zea mays L.) utilizando a mecânica dos fluidos computacional**. 2009. Dissertação (Mestrado) Engenharia Agrícola Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2009.

PITT, J. I. Toxigenic fungi: with are important? **Medical Mycology**, v.38, Supplement 1, p.17-22, 2000.

RAILA, A.; LUGAUSKAS, A.; STEPONAVICIUS, D.; RAILIENE, M.; STEPONAVICIENE, A.; ZVICEVICIUS, E. Application of ozone for reduction of mycological infection in wheat grain. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 13, n. 2, p. 287-294, 2006.

ROZADO, A. F.; FARONI, L. R. D.; URRUCHI, W. M. I; GUEDES, R. N. C.; PAES, J. L. Aplicação de ozônio contra *Sitophilus zeamais* e *Tribolium*

cataneum em milho armazenado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.3, p. 282-285, 2008.

SAEG. **Sistema para Análises Estatísticas**, versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2006.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. UFV, 2008. 54 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

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

SILVA, J. S. (Ed.). **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2008. 560 p.

SISSOM, L. E.; PITTS, D.R. **Fenômenos de transporte**. Editora Guanabara S.A., 1988.

SPSS. **SigmaPlot user's guide**. Version 10.0. (Revised Edition). SPSS Inc., Chicago, USA. 2006.

STEPONAVICIUS, D.; STEPONAVICIENĖ, A.; RAILA, A.; ZVICEVICIUS, E.; KEMZURAITĖ, A. Investigation on ozone penetration along grain mound height. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.10, n.1, p.742-747, 2012.

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

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. **Wastewater engineering, treatment and reuse**. 4th ed./revised. Nova Iorque: Metcalf e Eddy Inc. McGraw-Hill.2003. p. 1819.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Design manual: municipal wastewater disinfection**. Cincinnati, OH. EPA-625/1-86/021. 1986.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ozone Disinfection**. Wastewater Technology Fact Sheet. Office of Water, Washington, DC. EPA/832/F-99/063. 1999.

USDA (UNITED STATE DEPARTMENT OF AGRICULTURE). **Code of federal regulations**: title 9, poultry products; temperatures and chilling and freezing procedures. Washington, DC: Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, Part 381.66, 1997.

VIEIRA, R. D.; KRZYZANOWSKI, F. C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F. C. H.; VIEIRA, R. D.; FRANCA NETO, J. B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina: ABRATES, 1999. p. 4-20

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

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

WEBER, E. A. **Excelência em Beneficiamento e Armazenagem de Grãos**. Porto Alegre: Gráfica e Editora La Salle, 1^a ed. 2005, 586p.

WELTI-CHANES, J.; VELEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. **Transport phenomena in food processing**. CRC Press, 2002.

WHO World Health Organization. **Air Quality Guidelines for Europe**. WHO Regional Publications, European Series, Nº 91, Second Edition, 273p. 2000.

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

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

YUAN, J.; STEINER, E.; NOVAK, J. Ozone processing: historical perspectives, system integration, and potential food applications. In: CONGRESS OF INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, 14, 1999, Detroit. **Proceeding**... Detroit, IOA, p.337-341, 1999.

ZHANGGUI, Q.; XIA, W.; GANG, D.; XIAOPING, Y.; XUECHAO, H.; DEKE, X.; XINGWEN, L. Investigation of the use of ozone fumigation to control several species of stored grain insects. "**Advances in stored product protection**: Proceedings of the 8th International Working Conference on Stored-Product Protection, York, UK, p.846-851, 2003.

ANEXOS

Tabela 1A – Dados de temperatura ambiente, umidade relativa e temperatura da massa de grãos obtidos com sistema 1-wire™, durante a realização dos ensaios para avaliação da distribuição do ozônio em processo sem recirculação (SR), em diferentes posições da massa de grãos.

Período (h)	Função	UR (%)	Temperatura (°C)								
			Ambiente	Plenum	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	3,0 m	Exaustão
24	Máxima	81,4	27,3	33,7	30,2	27,3	26,5	26,4	26,2	25,9	26,7
	Mínima	48,6	19,3	24,8	25,5	25,6	25,6	25,2	24,8	24,9	23,9
	Média	66,6	23,0	30,0	27,2	26,3	25,9	25,8	25,4	25,3	25,5
48	Máxima	81,2	28,3	34,2	31,7	30,6	29,6	28,9	28,3	28,1	28,6
	Mínima	53,7	20,9	26,4	27,1	27,0	26,4	25,8	25,2	25,1	25,0
	Média	68,5	24,1	29,4	29,3	28,7	28,0	27,6	26,8	26,6	26,9
72	Máxima	82,4	28,7	36,1	31,2	30,1	29,5	29,1	28,6	28,4	29,6
	Mínima	49,5	20,2	25,9	27,1	27,9	28,1	27,9	27,5	27,1	26,0
	Média	68,8	23,8	30,3	29,1	29,0	28,8	28,4	27,9	27,6	27,5
96	Máxima	85,3	22,7	30,2	30,6	29,9	29,6	29,6	29,2	29,0	27,8
	Mínima	75,7	20,2	25,8	27,6	27,9	28,1	28,2	28,0	27,7	26,5
	Média	81,1	21,3	27,7	28,5	28,7	28,7	28,7	28,4	28,2	27,0
120	Máxima	88,8	23,3	30,1	29,0	28,9	28,7	28,8	28,7	28,7	27,9
	Mínima	69,1	17,8	23,9	25,0	25,4	25,7	25,9	25,9	26,1	24,6
	Média	80,1	20,5	26,7	27,2	27,4	27,0	27,7	27,3	27,7	26,5
148	Máxima	85,2	24,1	31,6	29,7	29,0	28,6	28,7	28,7	28,8	27,9
	Mínima	66,5	20,5	26,1	25,7	26,1	26,9	26,4	26,2	26,4	26,0
	Média	77,9	22,0	28,5	27,4	27,3	27,6	27,4	27,5	27,5	27,0
MÉDIA GERAL	Máxima	84,0	25,7	32,7	30,4	29,3	28,8	28,6	28,3	28,2	28,1
	Mínima	60,5	19,8	25,5	26,3	26,7	26,8	26,6	26,3	26,2	25,3
	Média	73,8	22,5	28,8	28,1	27,9	27,7	27,6	27,2	27,1	26,8

Tabela 2A – Dados de temperatura ambiente, umidade relativa e temperatura da massa de grãos obtidos com sistema 1-wire™, durante a realização dos ensaios para avaliação da distribuição do ozônio em processo com recirculação (CR), em diferentes posições da massa de grãos.

Período (h)	Função	UR (%)	Temperatura (°C)								
			Ambiente	Plenum	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	3,0 m	Exaustão
24	Máxima	82,3	26,9	35,4	30,6	29,5	28,8	28,4	28,1	27,8	28,2
	Mínima	53,8	19,5	26,9	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	25,1	24,1
	Média	69,1	23,1	30,3	28,3	27,8	27,1	27,1	27,1	27,0	26,5
48	Máxima	83,2	26,6	35,1	32,6	31,9	31,2	30,9	30,3	30,0	29,6
	Mínima	52,1	18,9	25,7	28,6	28,6	28,5	28,1	27,6	27,5	27,5
	Média	68,6	23,1	30,7	30,8	30,4	30,1	29,8	29,2	29,0	28,6
72	Máxima	82,1	26,3	33,5	32,4	31,6	31,1	31,0	30,6	30,3	29,9
	Mínima	51,3	21,6	28,4	28,4	28,6	28,7	28,9	28,6	28,4	26,7
	Média	66,7	24,1	31,3	30,6	30,2	30,0	30,0	29,7	29,5	28,7
96	Máxima	77,3	28,6	36,1	31,5	31,5	31,2	31,0	30,6	30,6	30,2
	Mínima	42,9	20,0	26,9	27,9	28,4	28,6	28,8	28,6	28,6	27,7
	Média	65,1	23,6	31,0	30,2	30,0	29,9	29,9	29,6	29,5	29,0
120	Máxima	83,2	29,4	36,9	33,0	32,1	31,9	31,6	31,1	31,1	30,8
	Mínima	42,5	19,9	26,2	27,8	28,2	28,4	28,4	28,3	28,2	26,9
	Média	64,2	23,9	30,5	30,7	30,9	30,4	29,9	29,6	29,5	29,0
148	Máxima	77,6	28,4	35,4	32,7	32,0	31,8	31,6	31,1	31,0	30,5
	Mínima	47,2	21,6	26,7	28,6	28,3	28,2	29,2	28,9	28,8	28,2
	Média	62,5	24,8	31,4	30,5	30,1	29,9	30,1	29,9	29,8	29,3
MÉDIA GERAL	Máxima	80,9	27,7	35,4	32,1	31,4	31,0	30,8	30,3	30,1	29,9
	Mínima	48,3	20,2	26,8	27,7	27,9	27,9	28,1	27,9	27,8	26,9
	Média	66,0	23,8	30,9	30,2	29,9	29,6	29,5	29,2	29,0	28,5

Tabela 3A – Propriedades do ar úmido obtidos para o processo de ozonização sem recirculação (SR) do ozônio residual, a partir dos valores médios gerais de temperatura e umidade relativa apresentados na Tabela 1A.

Propriedades do ar úmido	Posição de avaliação do ar		
	Antes da passagem pelo ventilador (ambiente)	Depois da passagem pelo ventilador (<i>plenum</i>)	Depois da passagem pelos grãos (exaustão)
Temperatura de bulbo seco (°C)	22,50 ^(*)	28,80 ^(*)	26,8 ^(*)
Temperatura de bulbo molhado (°C)	19,20	21,00	20,40
Temperatura de ponto de orvalho (°C)	17,62	17,62	17,62
Umidade relativa (%)	73,80 ^(*)	50,79	57,08
Razão de mistura (g/kg)	13,62	13,62	13,62
Pressão atmosférica (kPa)	94,06	94,06	94,06
Pressão de vapor de saturação (kPa)	2,73	3,97	3,53
Pressão parcial de vapor (kPa)	2,01	2,01	2,01
Entalpia (kJ/kg)	57,23	63,72	61,66
Volume específico (m ³ /kg)	0,922	0,942	0,935

^(*) Dados médios obtidos com o sistema 1-*wire*; Para os cálculos foi utilizada altitude de 649 m para o Município de Viçosa/MG.

Tabela 4A – Propriedades do ar úmido obtidos para o processo de ozonização com recirculação (CR) do ozônio residual, a partir dos valores médios gerais de temperatura e umidade relativa apresentados na Tabela 2A.

Propriedades do ar úmido	Posição de avaliação do ar		
	Antes da passagem pelo ventilador (ambiente)	Depois da passagem pelo ventilador (<i>plenum</i>)	Depois da passagem pelos grãos (exaustão)
Temperatura de bulbo seco (°C)	23,80 (*)	30,90 (*)	28,5 (*)
Temperatura de bulbo molhado (°C)	19,20	21,20	20,60
Temperatura de ponto de orvalho (°C)	17,10	17,10	17,10
Umidade relativa (%)	66,00 (*)	43,55	50,00
Razão de mistura (g/kg)	13,16	13,16	13,16
Pressão atmosférica (kPa)	94,06	94,06	94,06
Pressão de vapor de saturação (kPa)	2,95	4,48	3,90
Pressão parcial de vapor (kPa)	1,95	1,95	1,95
Entalpia (kJ/kg)	57,42	64,73	62,26
Volume específico (m ³ /kg)	0,925	0,948	0,940

(*) Dados médios obtidos com o sistema 1-*wire*; Para os cálculos foi utilizada altitude de 649 m para o Município de Viçosa/MG.

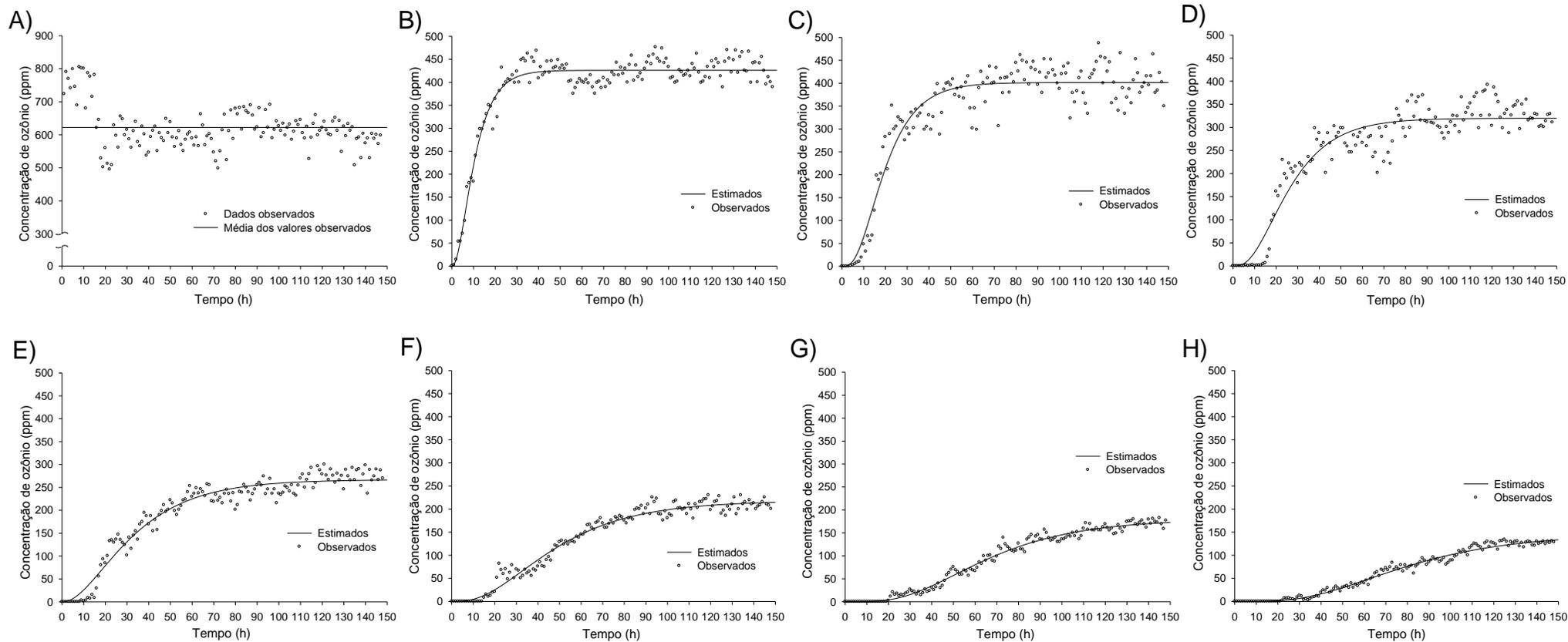


Figura 1A – Valores observados e estimados da concentração do ozônio na massa de grãos de milho, sem recirculação (SR), nas posições: A) *Plenum*; B) 0,5 m; C) 1,0 m; D) 1,5 m; E) 2,0 m; F) 2,5 m; G) 3,0 m e H) Residual, em função do tempo de aplicação (h).

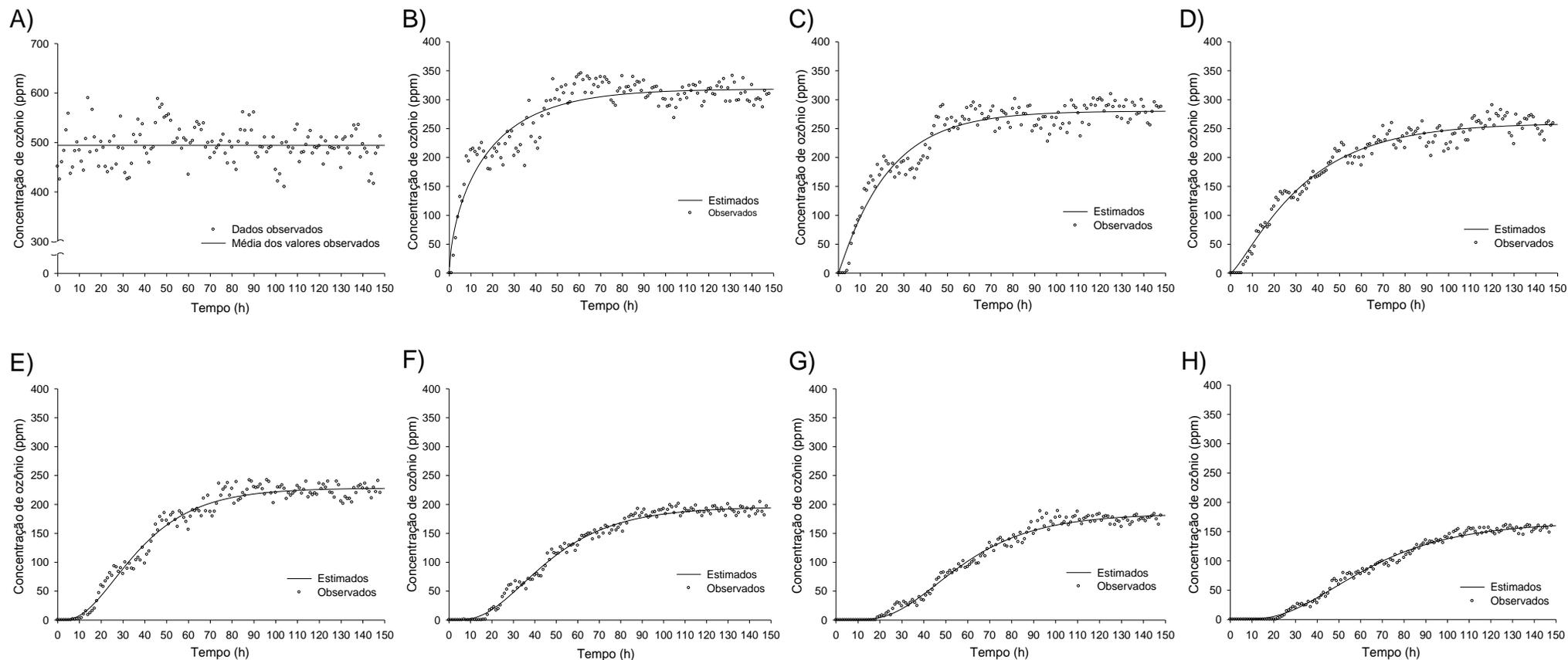


Figura 2A – Valores observados e estimados da concentração do ozônio na massa de grãos de milho, com recirculação (CR), nas posições: A) *Plenum*; B) 0,5 m; C) 1,0 m; D) 1,5 m; E) 2,0 m; F) 2,5 m; G) 3,0 m e H) Residual, em função do tempo de aplicação (h).

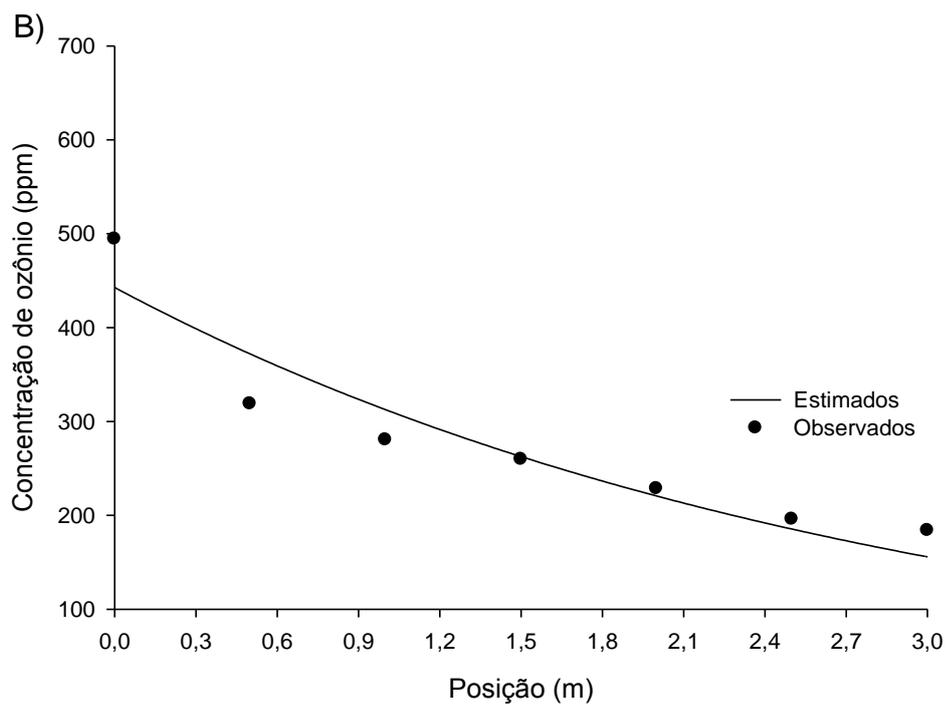
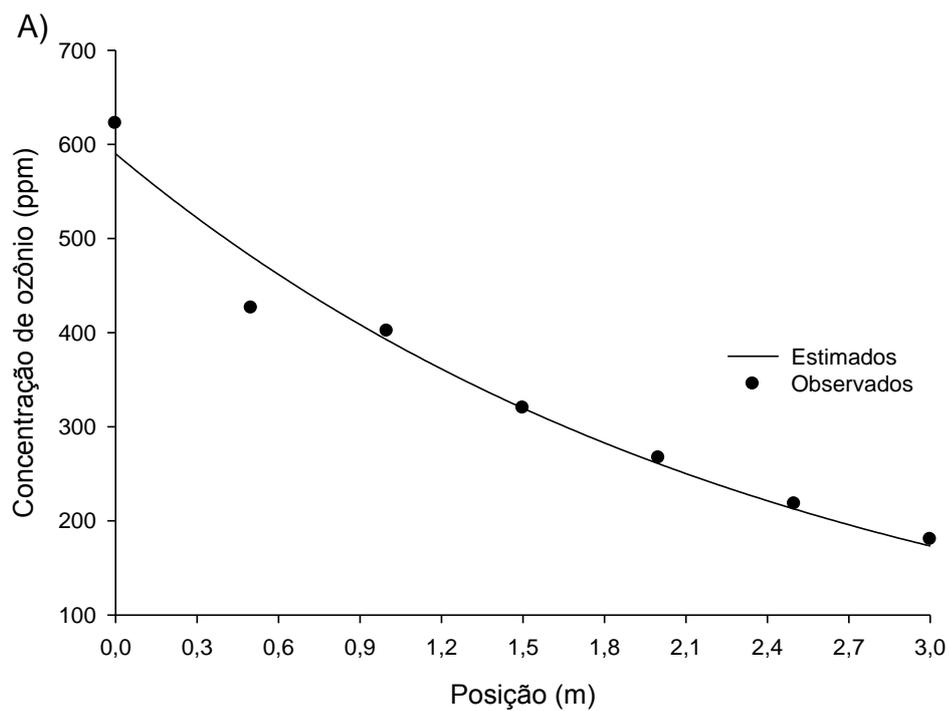


Figura 3A – Valores observados e estimados de concentração de ozônio, após a estabilização, em função da posição, para os processos de ozonização sem recirculação (A) e com recirculação (B) do ozônio residual.