



DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n4p369-375>

Ozonização como tecnologia pós-colheita na conservação de frutas e hortaliças: Uma revisão

Caroline C. de S. Coelho¹, Otniel Freitas-Silva², Rodrigo da S. Campos³, Valeria S. Bezerra⁴ & Lourdes M. C. Cabral⁵

Palavras-chave:

ozônio
sanitização
inativação microbiana

RESUMO

As podridões em frutas e hortaliças, resultantes da atividade de agentes fitopatogênicos e da senescência natural, acarretam perdas qualitativas e quantitativas e, em consequência, perdas econômicas. Este artigo tem, como objetivo, discutir a eficácia, os benefícios e os limites do emprego do ozônio (O₃) enquanto agente sanitizante, na minimização da ocorrência de doenças fúngicas em produtos hortícolas. Neste contexto, a presente revisão bibliográfica realizada no banco de dados do SciELO e ScienceDirect, discute estudos encontrados sobre o emprego do ozônio e sua eficácia como agente sanitizante em alimentos. Desta forma, a revisão apresenta uma avaliação crítica das vantagens e desvantagens da ozonização, a contribuição e o impacto desta tecnologia para minimizar os danos e perdas pós-colheita, além do efeito desta tecnologia como uma alternativa ao uso do cloro, as formas de aplicação, o uso e segurança e a regulamentação do uso do ozônio na agroindústria.

Key words:

ozone
sanitization
microbial inactivation

Ozonation as post-harvest technology in conservation of fruits and vegetables: A review

ABSTRACT

Rotting of fruits and vegetables resulting from the activity of plant pathogens agents and natural senescence, lead to qualitative and quantitative losses, and consequently economic losses. This article aims to discuss the effectiveness, benefits, use and limits of ozone as a sanitizing agent to minimize the occurrence of fungal diseases on fruits and vegetables. In this context, the present review of literature through SciELO and ScienceDirect database studies and discusses about application of ozone and its effectiveness as a post harvest sanitizer of fruits and vegetables. Thus the review presents a critical assessment of the advantages and disadvantages of ozonation, the contribution and the impact of this technology to minimize post-harvest damage and losses; its use as an alternative to the chlorine, application forms and safety and the regulation of ozone use in agroindustry.

¹ PPGCTA/IT/UFRJ. Seropédica, RJ. E-mail: carolcsc@hotmail.com

² Embrapa Agroindústria de Alimentos. Rio de Janeiro, RJ. E-mail: otniel.freitas@embrapa.br (Autor correspondente)

³ Embrapa Agroindústria de Alimentos. Rio de Janeiro, RJ. E-mail: rodrigo.silveira@embrapa.br

⁴ PPGCAL/IQ/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ/Embrapa Amapá. Macapá, AP. E-mail: valeria.bezerra@embrapa.br

⁵ Embrapa Agroindústria de Alimentos. Rio de Janeiro, RJ. E-mail: lourdes.cabral@embrapa.br

INTRODUÇÃO

Frutas e hortaliças são altamente perecíveis devido ao alto teor de água em sua composição química; conseqüentemente, apresentam uma vida pós-colheita limitada. Para que o tempo de conservação seja maximizado e ocorra redução das perdas pós-colheita mantendo-as conservadas para um tempo maior de consumo, é importante que se conheça e utilize as práticas adequadas de manuseio durante as fases de colheita, pós-colheita, armazenamento, transporte, distribuição, comercialização e consumo (Freitas-Silva et al., 2013b) visto que em qualquer uma dessas etapas pode ocorrer contaminação microbiológica.

Fungos, bactérias, vírus e parasitas, constituem os microrganismos contaminantes de vegetais. Os fungos são a principal preocupação relativa à fitossanidade sendo que alguns fungos de armazenamento apresentam potencial de produção de micotoxinas, tornando-se um problema à saúde pública (Freitas-Silva et al., 2013b).

Dentre os sanitizantes mais usados na indústria de alimentos para fins de higienização se destacam os compostos clorados. No entanto, a redução da eficiência microbiológica aliada à toxicidade potencial dos subprodutos da cloração, vem tornando este processo cada vez menos atrativo (Silva et al., 2011).

Consumidores cada vez mais conscientes estão exigindo produtos mais seguros e com menor impacto ao meio ambiente e à saúde humana (Beirão-da-Costa et al., 2014). Apesar da cloração diminuir a propagação de doenças infecciosas transmitidas por alimentos, o efeito dos compostos clorados no meio ambiente é de grande preocupação. Lançamentos de compostos clorados para o meio ambiente podem resultar na formação de Trihalometanos em rios e, deste modo, o potencial de água potável pode ser afetado juntamente com espécies aquáticas e terrestres nativas. Por essas razões, diversas metodologias de descontaminação têm sido estudadas como alternativas para substituir o uso dos compostos clorados na sanitização de frutas e hortaliças (Guzel-Seydim et al., 2004). Com isto, torna-se crescente a busca por sanitizantes alternativos que não gerem resíduos, surgindo a opção da utilização de ozônio como sanitizante de alimentos. O ozônio é um produto seguro, não deixa resíduos nos alimentos e é um agente microbicida. Assim, investigações de sua atuação sobre uma grande variedade de microrganismos, na forma de células vegetativas ou esporos, em ambientes industriais e também nos alimentos, têm despertado especial atenção de pesquisadores em todo o mundo (Chiattonne et al., 2008).

Dentre as novas tecnologias no controle de pragas o ozônio pode tornar-se uma alternativa ecologicamente correta e economicamente viável no âmbito da manutenção e preservação da qualidade dos produtos de origem vegetal (Rozado et al., 2008). No entanto, o ozônio não pode ser considerado universalmente benéfico aos alimentos pois em altas concentrações pode afetar a qualidade nutricional e sensorial, alterando o sabor e a coloração do produto alimentício. Contudo, essas alterações dependem da composição química do alimento, da dosagem de ozônio e das condições do tratamento utilizado (Kim et al., 1999).

A metodologia de elaboração desta revisão consistiu em uma pesquisa bibliográfica com a identificação de informações utilizando as palavras-chave ozônio, sanitização e inativação microbiana, através de levantamento bibliográfico disponível em bibliotecas físicas e bases de dados virtuais, como Scielo e ScienceDirect, além de dissertações e teses fundamentais para a discussão deste assunto; a análise da adequabilidade do conteúdo ao tema proposto; a compilação dos dados e posterior reunião por tópicos específicos e fichamento das informações e referências respeitando a fidelidade dos originais (Medeiros, 2009).

Esta pesquisa teve, como objetivo, destacar a importância da sanitização em frutas e hortaliças através de informações sobre a eficácia, benefícios e limites do emprego do ozônio como agente sanitificante em pós-colheita de produtos agrícolas, considerando as doenças pós-colheita e a necessidade de métodos de desinfecção que garantam, aos consumidores, maior segurança no consumo desses produtos.

PROPRIEDADES DO OZÔNIO

O gás ozônio (O₃) foi descoberto pelo químico suíço Christian Friedrich Schönbein em meados do século XIX. Em 1848, Hunt concluiu que o ozônio era a forma alotrópica do oxigênio, sendo que uma década depois ficou claramente identificada sua composição triatômica O₃ (Silva et al., 2011). Em temperatura ambiente e em baixas concentrações, apresenta-se como um gás incolor; já em altas concentrações adquire uma coloração azulada (Freitas-Silva et al., 2013a). O gás ozônio possui odor penetrante e é facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 ppm) (Rice et al., 1981).

O ozônio foi utilizado, pela primeira vez, como agente conservante de alimentos em 1909, em câmaras frias de estocagem de carnes. Entretanto, naquela época sua utilização como desinfetante não atingiu maiores proporções na indústria de alimentos devido principalmente ao seu custo em relação a outras substâncias como, por exemplo, o cloro (Chiattonne et al., 2008). Somente em 1982 o ozônio foi declarado como substância reconhecidamente segura (GRAS – “Generally Recognized as Safe”), pelo FDA (Food and Drug Administration) com uso permitido apenas como sanitificante para água engarrafada. Alguns anos mais tarde sua utilização foi estendida aos alimentos (Kim et al., 1999; Freitas-Silva & Venâncio, 2010). A partir deste momento houve um crescente interesse na aplicação de ozônio no processamento de alimentos e a utilização de sua forma gasosa na sanitização surgiu como interesse alternativo ao tradicional tratamento à base de cloro em virtude da sua eficácia em baixas concentrações, pouco tempo de contato e sua decomposição em produtos não tóxicos.

Quando comparado a outros agentes oxidantes, o ozônio se destaca por ser o sanitizante com elevado potencial de oxidação que pode entrar em contato com alimento (2,07 mV). O ozônio é o segundo mais poderoso agente oxidante perdendo apenas para o flúor (3,06 mV) (Russel et al., 1999; Silva et al., 2011). Deste modo, o alto poder de oxidação do ozônio lhe imprime elevada capacidade de desinfecção e esterilização permitindo que a ação sanitizante ocorra em menor tempo de contato e concentração (Silva et al., 2011). Na Tabela 1 encontram-se as principais propriedades físico-químicas do gás ozônio.

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas do ozônio

Propriedades físico-químicas do ozônio	
Massa molar	48 Da
Massa específica (0 °C e 101,3 kPa)	2,154 kg m ⁻³
Ponto de ebulição	-111,9 ± 0,3 °C
Ponto de fusão	-192,5 ± 0,3 °C
Solubilidade em água a 0 °C	20 g m ⁻³
Solubilidade em água a 30 °C	1,5 g m ⁻³
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 MPa

Fonte: Adaptado de Silva et al. (2011) e Freitas-Silva et al. (2013b)

Em ambientes que apresentam níveis de pH elevados há o favorecimento da decomposição do ozônio e a consequente formação de diferentes tipos de compostos oxidantes com distintas reatividades como, por exemplo, os radicais livres hidroxila que se caracterizam pelo seu elevado poder de oxidação (Di Bernardo & Dantas, 2005).

Quando o pH alcança o valor 8 praticamente a metade do ozônio introduzido é decomposto em várias formas intermediárias de oxigênio, em um período de 10 minutos. Além do pH, a temperatura, a radiação ultravioleta ou a presença de catalisadores à base de paládio, manganês e óxido de níquel, assim como metais, óxidos de metais, hidróxidos e peróxidos, também contribuem para uma decomposição acelerada do ozônio (Wysok et al., 2006).

O ozônio é um gás parcialmente solúvel em água e, tal como a maioria dos gases, aumenta sua solubilidade à medida que a temperatura decresce, como mostrado na Tabela 2 (Langlais et al., 1991; Wysok et al., 2006; Silva et al., 2011).

Tabela 2. Relação da temperatura e solubilidade do ozônio em água

Temperatura (°C)	Solubilidade (L ozônio por L de água)
0	0,640
15	0,456
27	0,270
40	0,112
60	0,000

Fonte: Adaptado de Wysok et al. (2006)

Esta solubilidade em meio aquoso depende, entretanto, do conteúdo de matéria orgânica, sendo que quanto menor a concentração de matéria orgânica presente no meio maior será o tempo de meia vida do ozônio em água (Graham, 1997) e maior a eficiência do tratamento.

OZÔNIO COMO UM SANITIZANTE ALTERNATIVO AO CLORO

A etapa de sanitização é de suma importância para a qualidade microbiológica de frutas e vegetais, objetivando a redução significativa da presença de patógenos nos produtos in natura e minimamente processados. Mas, além de uma atividade microbocida eficaz, é importante que o sanitizante seja seguro ao consumidor, do ponto de vista toxicológico (Freitas-Silva et al., 2013b).

Encontram-se disponíveis, no mercado, diversos tipos de sanitizantes; entretanto, a eficácia de cada produto depende de variáveis como o tipo e a fisiologia dos microrganismos alvo, as características intrínsecas do alimento a ser sanitizado

(textura e a natureza hidrofóbica da cutícula cerosa de vegetais que funcionam como barreira protegendo os microrganismos da exposição aos agentes sanitizantes), tempo de exposição, pH, temperatura e concentração do sanitizante (Freitas-Silva et al., 2013b).

O processo de sanitização nas indústrias normalmente é realizado com o uso de cloro visto que este é um sanitizante relativamente fácil de aplicar e monitorar, além de apresentar um custo relativamente baixo, possuir amplo espectro de ação microbocida passando a ser o agente primordial para este fim (Freitas-Silva et al., 2013b). Todavia, desde 1975 compostos clorados vêm sofrendo restrições quanto à sua utilização, devido à formação de subprodutos altamente tóxicos e cancerígenos, como os compostos organoclorados, trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos, quando aplicados em materiais orgânicos (Chiattonne et al., 2008).

Outras características mostram as desvantagens da utilização do cloro, como o aumento da temperatura da água de lavagem que possibilita a liberação do cloro gasoso (Cl₂), que é tóxico. Também a efetividade do cloro pode ser reduzida rapidamente se houver contato com matéria orgânica, metais, altas temperaturas e luz, assim como uma elevada dependência ao pH do meio. É considerado corrosivo para alguns materiais constituintes dos equipamentos porém por outro lado esporos bacterianos e oocistos de protozoários demonstram alguma resistência à ação do cloro (Silva et al., 2011).

Em razão desses fatores, aliados à possibilidade de uma contaminação ambiental e ocupacional e com o avanço das pesquisas, é cada vez mais notória a busca por sanitizantes alternativos ao cloro. Consequentemente, o interesse no ozônio como alternativa ao cloro e outros desinfetantes químicos é baseado nas suas características positivas como alta eficácia sanitizante, largo espectro de ação, ausência de subprodutos deletérios ao meio ambiente e tóxicos ao consumidor e a possibilidade de se gerá-lo no local de utilização, sem necessidade de armazená-lo (Freitas-Silva et al., 2013b).

A Tabela 3 compara as características dos processos de desinfecção com cloro e com ozônio, em relação à segurança, à remoção de microrganismos, ao residual tóxico, à formação de subprodutos e aos custos operacionais e de investimentos.

Alexopoulos et al. (2013) avaliaram o uso do ozônio em comparação ao cloro na higienização de alface (*Lactuca sativa*) e pimentão (*Capsicum annuum*) e relataram que a sanitização com ozonização contínua com concentração de 0,5 mg L⁻¹, por 15 e 30 min mostrou-se mais eficiente do que a sanitização em água clorada. Ao final do período de análise observou-se, nos grupos tratados por ozônio, uma redução da carga microbiana,

Tabela 3. Comparação das características dos processos de cloração e de ozonização

Características	Cloração	Ozonização
Segurança	+	++
Remoção de bactérias	++	++
Remoção de vírus	+	++
Remoção de protozoários ¹	-	++
Residual tóxico	+++	+
Subprodutos	+++	+
Custos operacionais	+	++
Custos de investimento	++	+++

-Nenhum; + Baixo; ++ Médio; +++ Alto; ¹Análise in vitro de *Cryptosporidium* spp.
Fonte: Adaptado de Silva et al. (2011)

em média de 2 ciclos logarítmicos nos primeiros 15 min e 3,5 ciclos logarítmicos após 30 min de exposição enquanto que a sanitização com cloro resultou em uma diminuição em 1 ciclo logarítmico da contagem microbiana total nos primeiros 15 min.

APLICAÇÃO DO OZÔNIO NA PÓS-COLHEITA

Com o avanço de novas tecnologias a utilização do ozônio tem-se expandido de forma considerável, nacional ou internacionalmente, em diferentes áreas de aplicação, como no tratamento de efluentes domésticos e industriais, processos de branqueamento de celulose e tratamento de água potável, entre outros. Entretanto, novos segmentos de aplicações de ozônio são desenvolvidos sobretudo nas áreas de processamento de alimentos e agricultura (Rozado et al., 2008).

A aprovação para o uso em alimentos nos Estados Unidos pela FDA (Food and Drug Administration) o classificou como um produto GRAS, bem como no Canadá, Japão e Europa (O'Donnell et al., 2012). No Brasil, a portaria da ANVISA n. 25/76 publicada no Diário Oficial da União em 09/11/1977, regulamenta o uso do O₃ (Giordano, 2009).

Por outro lado e dependendo da concentração do O₃, utilizada para além de sua ação sanitizante, esta aplicação pode promover perdas de nutrientes ou alterar a qualidade sensorial dos alimentos pois se esta concentração for elevada poderá causar danos oxidativos resultando na produção de odor desagradável e alteração na coloração do alimento (Kim et al., 1999; Silva et al., 2011) (Tabela 4).

Há evidências da eficácia do processo de ozonização, sozinho ou associado a outras técnicas sanitizantes, para o controle de diversas espécies de fungos das quais se destacam ozônio e termoterapia. Kechinski et al. (2012) não observaram, ao associar o uso de ozônio aquoso na concentração de 4 ppm à termoterapia em mamão "Golden", alteração da superfície cuticular do fruto nem formação de cristais porém houve redução dos fungos causadores de podridões pedunculares; entretanto, para que esta substituição ocorra de forma segura, do ponto de vista microbiológico, econômico e de saúde, são necessários estudos adicionais.

Cada processo de sanitização possui vantagens e limitações em sua aplicação podendo favorecer alterações significativas ou não, nos produtos de origem vegetal e, em contrapartida, promover mudanças nas suas características nutricionais e sensoriais. Desta forma, na escolha da tecnologia de conservação mais adequada ao produto deve-se considerar, primordialmente, a matéria-prima, o tempo e a concentração do elemento sanitizante que será empregado no processo de sanitização.

FORMAS DE APLICAÇÃO

Estudos têm sido realizados para definir o tipo de aplicação de ozônio, seja por fumigação ou imersão em água ozonizada; para isto, é necessário levar em consideração o binômio tempo x concentração diante da exposição do produto a ser tratado. Em algumas frutas (Mlikota-Gabler et al., 2010; Alencar et al., 2013) e hortaliças (Selma et al., 2007) esses estudos avaliam a eficiência da ozonização sobre infestações de microrganismos assim como seus efeitos sobre as propriedades dos produtos tratados, avaliando a qualidade final do produto para que parâmetros de qualidade e segurança sejam atingidos. O ozônio apresenta maior estabilidade quando em fase gasosa e de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, sua meia-vida no ar atmosférico é da ordem de 12 h (Rice et al., 1981; Graham, 1997; Russel et al., 1999; Di Bernardo & Dantas, 2005).

Grande parte das perdas pós-colheita pode ocorrer devido às infestações por insetos e o ozônio pode, na forma gasosa, atuar como agente fumigante passível de ser utilizado para desinfecção de alimentos em câmaras de armazenagem e durante o transporte. Esta aplicação pode ser realizada mesmo quando há altos índices de calor e umidade assegurando maior tempo de armazenamento e vida útil dos alimentos (Chiattonne et al., 2008).

Nadas et al. (2003) observaram que morango "Camarosa" armazenado 2 °C por 3 dias em atmosfera enriquecida com 1,5 µL L⁻¹ de ozônio, não apresentou diferenças significativas de cor em relação ao grupo controle, apesar do escurecimento do fruto quando expostos a temperatura ambiente; entretanto,

Tabela 4. Efeito do ozônio sobre os parâmetros de qualidade sensorial e nutricional

Alimento	Forma de aplicação do O ₃	População microbiana alvo	Atributos de qualidade sensorial e nutricional	Referências
Pêssegos	0,6 g m ⁻³ O ₃ gasosos por 4 semanas; condições de armazenagem de 5 °C e 90% de umidade relativa	Redução do crescimento de micélio e esporulação de fungos	Aumento da perda de água após 5 semanas de armazenagem; nenhuma alteração na respiração e nas taxas de produção de etileno, sem lesões fitotóxicas	Palou et al. (2002)
Morango	1,5 µL L ⁻¹ O ₃ gasoso, armazenadas durante 3 dias a 2 °C	Redução da incidência de podridões por <i>Botrytis cinerea</i>	Redução da perda de peso, e amolecimento dos frutos tratados, resultando em perda de aroma de fruta	Nadas et al. (2003)
Uva de mesa	10.000 µL L ⁻¹ de O ₃ gasoso por 2h; 2.500 ou 5.000 µL L ⁻¹ de O ₃ gasoso por 1 h	Redução da contaminação por <i>Botrytis cinerea</i>	Redução em resíduos de fenhexamida, ciprodinila, pirimetanila e piraclostrobina; não alterou resíduos de iprodione e boscalida	Mlikota-Gabler et al. (2010)
Tomates fatiados	Aplicação de 0,4 mg L ⁻¹ O ₃ aquoso armazenados a 5 °C	Redução da contagem microbiana	Melhoria da firmeza, manutenção dos parâmetros de qualidade sensorial. Redução da vida de prateleira de 14 para 10 dias a 5 °C	Aguayo et al. (2013)
Banana	Imersão em 0,36 mg L ⁻¹ O ₃ aquoso por 10 min	Redução da contagem microbiana	Melhoria da qualidade com referência aos parâmetros microbiológico, físico-químico e sensorial	Alencar et al. (2013)
Mamão	9,2 µL L ⁻¹ de O ₃ gasoso por 10, 20 e 30 min	Redução da contagem microbiana	Exposição prolongada reduz a concentração de vitamina C, não afeta a atividade antioxidante	Yeoh et al. (2014)

Fonte: Adaptado de Freitas-Silva et al. (2013b)

os frutos tratados com atmosfera enriquecida com ozônio apresentaram menor perda de peso ao final da estocagem em razão, provavelmente, da menor perda de água por transpiração.

Segundo Aguayo et al. (2006), frutos de tomate fatiados tratados com 4 $\mu\text{L L}^{-1}$ de ozônio gasoso durante 30 min a cada 3 h, apresentaram boa aparência e qualidade porém sofreram uma redução no perfil de aromas. Além disso, o ozônio diminuiu a contagem microbiana sendo mais perceptível na população de bactérias do que na de fungos, além de manter o tecido mais firme. Rodoni et al. (2010) relataram que tomates tratados com ozônio gasoso (10 $\mu\text{L L}^{-1}$ por 10 min) foram conservados por maior tempo reduzindo danos no fruto e amolecimento excessivo, dois dos principais fatores que limitam a vida pós-colheita.

Em meio aquoso o ozônio se decompõe espontaneamente por um mecanismo complexo que envolve a formação de radicais livres de hidroxila, com meia vida, em água destilada, variando entre 20 a 25 min a 20 °C (O'Donnell et al., 2012). A aplicação da água ozonizada se justifica para produtos que necessitam de uma etapa de lavagem durante o processo visto que o ozônio cumpre esta dupla função de limpeza e sanitização fitossanitária.

Selma et al. (2007) avaliaram a eficiência da aplicação de ozônio na inativação de *Shigella sonnei* em alface sendo que para 1 min de contato a 1,6 e 2,2 ppm de ozônio, a população de *S. sonnei* inoculada em água diminuiu 3,7 e 5,6 log UFC mL^{-1} , respectivamente.

Segundo Alexandre et al. (2012) a utilização de água ozonizada na concentração de 0,3 ppm para sanitização de morangos foi um dos tratamentos mais eficientes no controle do crescimento da contaminação microbiana, com melhor retenção de cor em morangos armazenados durante 14 dias a 4 °C. Morangos tratados com ozônio apresentaram menor perda de firmeza durante o armazenamento refrigerado, quando comparados aos tratamentos de ultrassom e radiação UV-C, enquanto que os parâmetros pH, antocianinas totais e ácido ascórbico diminuíram significativamente em comparação com escores iniciais limitando o ponto de comercialização no final do armazenamento.

Aguayo et al. (2013) realizaram um estudo com água ozonizada (0,4 mg L^{-1}) em fatias de tomates armazenadas a 5 °C e observaram que o tratamento com ozônio conseguiu a melhor retenção de firmeza, reduziu a carga microbiana, manteve os parâmetros de qualidade mas não afetou os sensoriais; no entanto, o tratamento diminuiu a vida de prateleira de 14 dias para 10 dias a 5 °C.

A redução de *Colletotrichum musae* em bananas cv Nanicão foi demonstrada em experimentos feitos por Alencar et al. (2013) cujo tratamento com ozônio aquoso foi mais eficiente que o gasoso, não só na redução do fungo como na preservação das características pós-colheita e sensoriais dos frutos analisados.

Uma das vantagens da utilização de água ozonizada em sistema de sanitização por lavagem, é a ausência de resíduos deixados nos produtos alimentícios após o tratamento (Kechinski et al., 2012). Contudo, o efeito do ozônio parece ser altamente dependente do tipo de fruto sendo necessários estudos para cada espécie de fruta e cultivar, com o objetivo

de verificar as relações do binômio, dose adequada e tempo de exposição ao O_3 .

QUANTIFICAÇÃO DO OZÔNIO RESIDUAL

Os métodos disponíveis para a quantificação de ozônio residual presente na fase gasosa ou na fase líquida são importantes, especialmente para determinação da dose de ozônio a ser aplicada sobre diferentes alimentos. Uma mensuração adequada do ozônio refletirá no custo, na eficiência, na segurança e na melhoria do projeto e da construção de geradores de ozônio (Silva et al., 2011).

O método iodométrico é utilizado para determinar a concentração de ozônio residual gasoso ou aquoso. Neste método, através da ação do ozônio em uma solução de iodeto de potássio, o íon de iodeto se oxida a iodo e se titula o iodo liberado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio (Silva et al., 2011)

O método colorimétrico do índigo é mais sensível, preciso, rápido e seletivo que outros métodos comumente utilizados com vista à determinação do ozônio residual. No método do índigo uma solução estoque de índigo é preparada usando-se ácido fosfórico e índigo trissulfonato de potássio. Este método se baseia na oxidação do corante índigo pelo ozônio ocasionando redução na intensidade da cor azul desta solução. Ao reagir como o índigo trissulfonato de potássio, o ozônio provoca o descolorimento da solução. A medida da absorvância em espectrofotômetro a 600 ± 5 nm e cálculos adequados fornecem a quantidade de ozônio residual dissolvido (Langlais et al., 1991; Silva et al., 2011).

A radiação ultravioleta é utilizada para determinar a quantidade residual de ozônio gasoso ou aquoso a um comprimento de onda 253,7 nm. Em geral, esses instrumentos medem a quantidade de luz quando o ozônio está ou não presente na amostra. A diferença entre as duas leituras está relacionada diretamente à quantidade de ozônio presente (Langlais et al., 1991; Silva et al., 2011).

IMPLANTAÇÃO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Dentre esses processos o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por efeito corona) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio com menor custo (Almeida et al., 2004).

O custo de um gerador de ozônio pode levantar preocupações para pequenas empresas porém pode ser minimizado a longo prazo, pela economicidade alcançada com sua aquisição (Moore et al., 2000). Além disto, há economias de transporte e os custos de armazenamento quando comparado a outros desinfetantes visto que o ozônio deve ser produzido no local de utilização.

De acordo com Vera (2008), na desinfecção da água o processo de ozonização custa aproximadamente duas vezes a cloração sendo que a energia elétrica é um dos itens que contribuem para a elevação deste custo.

SEGURANÇA DA APLICAÇÃO E REGULAMENTAÇÃO DE O₃ NA AGROINDÚSTRIA

O uso seguro do ozônio é de fundamental importância para aplicação e operação na indústria alimentícia sendo que se tornam indispensáveis os sistemas de detecção e de eliminação de resíduos no ambiente de trabalho (Rozado et al., 2013). Como o ozônio acima de certas concentrações se torna um gás tóxico, limites máximos de exposição são definidos e as pessoas que trabalham em plantas de ozonização devem ser submetidas a revisões médicas regulares (Freitas-Silva et al., 2013b). Em baixas concentrações o ozônio não provoca sinais de toxicidade mas em altas concentrações pode ser fatal aos humanos (Chiattonne et al., 2008); portanto, o cuidado operacional e ocupacional deve ser sempre obedecido.

Os limites de referência para a exposição humana ao ozônio que foram estabelecidos por alguns órgãos regulamentadores, são apresentados na Tabela 5 (Freitas-Silva et al., 2013b).

Tabela 5. Níveis de referência para exposição humana ao ozônio

Organizações	Níveis de exposição	Tempo de exposição
OSHA – Occupational Safety and Health Administration	Máximo de 0,1 ppm	8 h d ⁻¹
American Industrial Hygiene Association	Máximo de 0,1 ppm	8 h d ⁻¹
Ministério do Trabalho do Brasil	Máximo de 0,08 ppm	48 h semanais
Europa	Máximo de 0,06 ppm	8 h d ⁻¹

Fonte: Adaptado de Freitas-Silva et al. (2013b)

O ozônio pode afetar o sistema respiratório e ocasionar sintomas de toxicidade, como dor de cabeça, tontura, sensação de queimação na região dos olhos, irritação da garganta e tosse, sendo que o grau dependerá do conteúdo inalado e do tempo de exposição ao ozônio. Desta forma e mesmo que a sanitização com ozônio não deixe qualquer resíduo nos alimentos em razão da rápida decomposição de sua estrutura, as restrições devem ser aplicadas à exposição humana ao ozônio (Guzel-Seydim et al., 2004).

CONCLUSÕES

1. A ozonização de alimentos atende aos anseios dos consumidores por alimentos seguros, nutritivos e com qualidade sensorial, além de obedecer à crescente tendência de mercado por tecnologia ambientalmente amigável na preservação desses alimentos.

2. A utilização de ozônio não requer alta temperatura, motivo pelo qual oferece a possibilidade de economia de energia; além disto, não há gastos de transporte nem com despesas de armazenamento de desinfetantes e consequente redução de custos ao longo do tempo.

3. Para o uso eficaz e seguro no processamento de alimentos, a concentração de ozônio ideal, tempo de contato e outras condições de tratamento, devem ser definidos para cada produto. Testes piloto devem ser realizados para cada caso, antes de iniciar a aplicação comercial.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e à Embrapa, pelas bolsas concedidas de Mestrado (Coelho, C.C.S.) e de Doutorado (Bezerra, V.S.) dos autores, respectivamente, e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amapá – Fundação Tumucumaque pelo apoio financeiro.

LITERATURA CITADA

- Aguayo, E.; Escalona, V. H.; Artés, F. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, v.39, p.169-177, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2005.11.005>
- Aguayo, E.; Escalona, V. H.; Silveira, A. C.; Artés, F. Quality of tomato slices disinfected with ozonated water. *Food Science and Technology International*, v.1, p.1-9, 2013.
- Alencar E. R.; Faroni, L. R. D. A.; Pinto, M. S.; Costa, A. R.; Silva, T. A. Postharvest quality of ozonized “nanição” cv. Bananas. *Revista Ciência Agronômica*, v.44, p.107-114, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902013000100014>
- Alexandre, E. M. C.; Brandão, T. R. S.; Silva, C. L. M. Efficacy of nonthermal technologies and sanitizer solutions on microbial load reduction and quality retention of strawberries. *Journal Food Engineering*, v.108, p.417-426, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.09.002>
- Alexopoulos, A.; Plessas, S.; Ceciu, S.; Lazar, V.; Mantzourani, I.; Voidarou, C.; Stavropoulou, E.; Bezirtzoglou, E. Evaluation of ozone efficacy on the reduction of microbial population of fresh cut lettuce (*Lactuca sativa*) and green bell pepper (*Capsicum annum*). *Food Control*, v.30, p.491-496, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.09.018>
- Almeida, E.; Assalin, M. R.; Rosa, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos. *Química Nova*, v.27, p.818-824, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023>
- Beirão-da-Costa, S.; Moura-Guedes M. C.; Ferreira-Pinto M. M., Empis, J.; Moldão-Martins, M. Alternative sanitizing methods to ensure safety and quality of fresh-cut kiwifruit. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.38, p.1-10, 2014. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.2012.00730.x>
- Chiattonne, P. V.; Torres, L. M.; Zambiazzi, R. C. Aplicação de ozônio na indústria de alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v.19, p.341-349, 2008.
- Di Bernardo, L.; Dantas, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. 1565p.
- Freitas-Silva, O.; Morales-Valle, H.; Venâncio, A. Potential of aqueous ozone to control aflatoxigenic fungi in brazil nuts. *ISRN Biotechnology*, v.2013, p.1-6, 2013a. <http://dx.doi.org/10.5402/2013/859830>
- Freitas-Silva, O.; Souza, A. M.; Oliveira, E. M. M. Potencial da ozonização no controle de fitopatógenos em pós-colheita. In: Luz, W. C. da. (org.). Revisão anual de patologia de plantas. 1.ed. Passo Fundo: Gráfica e Editora Padre Berthier dos Missionários da Sagrada Família, v.21, p.96-130. 2013b.
- Freitas-Silva, O.; Venâncio, A. Ozone applications to prevent and degrade mycotoxins: A review. *Drug Metabolism Reviews*, v.42, p.612-620, 2010. <http://dx.doi.org/10.3109/03602532.2010.484461>
- Giordano, B. N. E. Efeito do ozônio sobre a microflora e aflatoxinas durante a armazenagem de castanha-do-brasil com casca (*Bertholletia excelsa* H. B. K.). Florianópolis: UFSC, 2009. 193p. Dissertação Mestrado

- Graham, D. M. Use of ozone for food processing. *Food Technology*, v.51, p.72-75, 1997.
- Guzel-Seydima, Z. B.; Greeneb, A. K.; Seydima, A. C. Use of ozone in the food industry. *Food Science and Technology*, v.37, p.453-460, 2004.
- Kechinski, C. P.; Montero, C. R. S.; Guimarães, P. V. R.; Noreña, C. P. Z.; Marczak, L. D. F.; Tessaro, I. C.; Bender, R. J. Effects of ozonized water and heat treatment on the papaya fruit epidermis. *Food and Bioproducts Processing*, v.90, p.118-122, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.01.005>
- Kim, J. G.; Yousef, A. E.; Dave, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. *Journal of Food Protection*, v.62, p.1071-1087, 1999.
- Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Brink, D. R. *Ozone in water treatment: application and engineering*. Chelsea: AWWARF and Lewis Publishers, 1991. 568p.
- Medeiros, J. B. *Redação científica: A prática de fichamentos, resumos, resenhas*. 11.ed. São Paulo: Atlas, 2009.
- Mlikota-Gabler, F.; Smilanick, J. L.; Mansour, M. F.; Karaca, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. *Postharvest Biology and Technology*, v.55, p.85-90, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2009.09.004>
- Moore, G.; Griffith, C.; Peters, A. Bactericidal properties of ozone and its potential application as a terminal disinfectant. *Journal of Food Protection*, v.63, p.1100-1106, 2000.
- Nadas, A.; Olmo, M.; Garcia, J. M. Growth of *Botrytis cinerea* and strawberry quality in ozone-enriched atmospheres. *Journal of Food Science*, v.68, p.1798-1802, 2003. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb12332.x>
- O'Donnell, C.; Tiwari, B. K.; Cullen, P. J.; Rice, R. G. *Ozone in food processing*. 1.ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012. 298p. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118307472>
- Palou, L.; Crisosto, C. H.; Smilanick, J. L.; Adaskaveg, J. E.; Zoffoli, J. P. Effects of continuous 0.3 ppm ozone exposure on decay development and physiological responses of peaches and table grapes in cold storage. *Postharvest Biology and Technology*, v.24, p.39-48, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-5214\(01\)00118-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-5214(01)00118-1)
- Rice, R. G.; Robson, C. M.; Miller, G. W.; Hill, A. B. Uses of ozone in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, v.73, p.44-47, 1981.
- Rodoni, L.; Casadei, N.; Concellón, A.; Alicia, A. R. C.; Vicente, A. R. Effect of short-term ozone treatments on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit quality and cell wall degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.58, p.594-599, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/jf9029145>
- Rozado, A. F. *Distribuição do gás ozônio em milho armazenado em silo metálico usando sistema de aeração*. Viçosa: UFV, 2013. 75p. Tese Doutorado
- Rozado, A. F.; Faroni, L. R. A.; Urruchi, W. M. I.; Guedes, R. N. C.; Paes, J. L. Aplicação de ozônio contra *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum* em milho armazenado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, p.282-285, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662008000300009>
- Russel, A. D.; Hugo, W. B.; Avliffe, G. A. J. *Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization*. 3.ed. Oxford: Blackwell Science, 1999. 826p.
- Selma, M.; Beltran, D.; Allende, A.; Gil, M. I. Elimination by ozone of *Shigella sonnei* in shredded lettuce and water. *Food Microbiology*, v.24, p.492-499, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2006.09.005>
- Silva, S. B.; Luvielmo, M. M.; Geyer, M. C.; Prá, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. *Ciências Agrárias*, v.32, p.659-682, 2011. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32n2p659>
- Vera, Y. M. *Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente in situ para remediação de águas subterrâneas*. Rio de Janeiro: PUC, 2008. 126p. Tese Doutorado
- Wysok, B.; Uradziński, J.; Gomóka-Pawlicka, M. Ozone as an alternative disinfectant – A review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, v.15, p.3-8, 2006.
- Yeoh, W. K.; Ali, A.; Forney, C. F. Effects of ozone on major antioxidants and microbial populations of fresh-cut papaya. *Postharvest Biology and Technology*, v.89, p.56-58, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.11.006>