

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

Cezar Coradini

**OZONIZAÇÃO DEGRADA PIRACLOSTROBINA, DIFECONAZOL E
DELTAMETRINA EM TOMATE E PIMENTÃO**

**Santa Maria, RS
2016**

Cezar Coradini

**OZONIZAÇÃO DEGRADA PIRACLOSTROBINA, DIFECONAZOL E
DELTAMETRINA EM TOMATE E PIMENTÃO**

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Agronomia**.

Orientador: Prof^o. Dr. Ivan Francisco Dressler da Costa
Co-orientador: Prof^o. Dr. Ricardo Silveiro Balardin
Co-orientador: Prof^o. Dr. Alessandro Dal'Col Lúcio

Santa Maria, RS
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Coradini, Cezar
Ozonização degrada piraclostrobina, difeconazol e
deltametrina em tomate e pimentão / Cezar Coradini.-
2016.
72 f.; 30 cm

Orientador: Ivan Francisco Dressler da Costa
Coorientadores: Ricardo Silveiro Balardin, Alessandro
Dal'Col Lúcio
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Agronomia, RS, 2016

1. Capsicum annum 2. Solanum lycopersicum 3.
Descontaminação 4. Processos oxidativos 5. Cromatografia
I. Costa, Ivan Francisco Dressler da II. Balardin,
Ricardo Silveiro III. Lúcio, Alessandro Dal'Col IV. Título.

© 2016

Todos os direitos autorais reservados a Cezar Coradini. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: cezarcoradini@yahoo.com.br

Cezar Coradini

**OZONIZAÇÃO DEGRADA PIRACLOSTROBINA, DIFECONAZOL E
DELTAMETRINA EM TOMATE E PIMENTÃO**

Tese apresentada ao curso de
Doutorado do Programa de Pós-
Graduação em Agronomia, da
Universidade Federal de Santa
Maria (UFSM, RS), como requisito
parcial para obtenção do título de
Doutor em Agronomia.

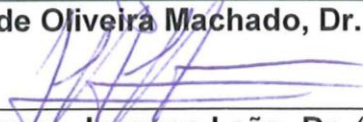
Aprovado em 09 de agosto de 2016:



Ivan Francisco Dressler da Costa, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Sergio Luiz de Oliveira Machado, Dr. (UFSM)



Jose Domingos Jacques Leão, Dr. (UFSM)



Sandro Borba Possebom, Dr. (IFF)



Marcelo Gripa Madalosso, Dr. (URI)

Santa Maria, RS
2016

Dedico este trabalho a minha família
em especial aos meus pais, Valdemiro
e Neide Coradini pelo empenho e
dedicação na minha formação
sempre me dando apoio nas
horas que mais precisei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui, sempre me iluminando nesta etapa da vida.

À Universidade Federal de Santa Maria por oferecer instalações e condições adequadas de ensino e pesquisa que possibilitou a realização do curso.

Ao orientador Prof. Ivan Francisco da Costa Dressler pelo incentivo, amizade, confiança, sugestões e anos de convivência.

Ao Prof. Sérgio Luiz de Oliveira Machado pelos ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Auri Brackmann e sua Orientada Elizandra Pavanello, pela viabilização e auxílio nas análises pós - colheita.

Ao Prof. Cicero Urbanetto Nogueira, pelo auxílio na viabilização do experimento em campo.

Ao Prof. Renato Zanella, pela viabilização das cromatografias

Ao Dr Marcos Vilela pelo fornecimento do equipamento gerador de ozônio

Agradeço aos colegas Geovane Boschmann Reimche, Fernando Picinini, Gustavo Casagrande, Liane Reck, André Guareschi, Joanei Cechin, Keli Souza da Silva, Kelen Souto, Andrisa Balbinot, Gabriel Wobeto Burtet, Cassio Vielmo e Renato Guerra pela disponibilidade e apoio nas horas mais difíceis.

Aos amigos Guilherme Augusti, Adriano Arrué, Maurício Stefanelo, Joelton Rodrigues, Bruno Sari, Giuvan Lenz e Maiquel Pes.

À CAPES pelo auxílio financeiro e a concessão das bolsas de iniciação científica aos alunos de graduação.

Ao prof. Nelson Diehl Kruse e demais professores do Departamento de Defesa Fitossanitária pelos ensinamentos, discussões, críticas e amizade.

Aos colegas da pós-graduação, pelos momentos de discussão e descontração.

Aos funcionários do Departamento de Defesa Fitossanitária e demais pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desse trabalho.

A todos, obrigado!

RESUMO

DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM HORTIFRUTÍCOLAS (HF) ATRAVÉS DE OXIDAÇÃO POR OZONIZAÇÃO

AUTOR: Cezar Coradini

ORIENTADOR: Ivan Francisco Dressler da Costa

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do uso do processo de oxidação por ozonização na descontaminação de tomate e pimentão submetidas à aplicação de agrotóxicos, bem como avaliar as qualidades (físico-químicas) e tempo de prateleira, pós ozonização. Foram realizados dois experimentos em 2015, utilizando as culturas de tomate e pimentão, conduzidos a campo. A implantação dos experimentos foi realizada de acordo com a recomendação para as culturas. Os tratamentos foram submetidos a dois fungicidas e dois inseticidas. No experimento com a cultura do tomate foi aplicado o fungicida piraclostrobina® e o inseticida deltametrina®, enquanto no experimento com a cultura do pimentão foi aplicado o fungicida difenoconazol e o inseticida deltametrina®, utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO₂, munido com barra com duas pontas do tipo cone jato plano (XR TeeJet 11004). Os tratamentos foram formados pela aplicação da dose, duas vezes a dose e quatro vezes a dose recomendada dos agrotóxicos. No experimento com tomate a colheita dos frutos foi realizada três horas após a aplicação. Enquanto que, no experimento com pimentão a colheita foi realizada após o intervalo de segurança do agrotóxico, menos o tratamento com a dose recomendada foi realizado a colheita desrespeitando (24 horas antes) o intervalo de segurança. Após a colheita as amostras de frutos foram ozonizadas com os tempos de 0 (zero), 10 (dez), 20 (vinte) e 40 (quarenta) minutos e posteriormente foram realizadas as análises cromatográficas. Para medir os níveis de degradação dos agrotóxicos também foram determinadas as qualidades físico-químicas e tempo de prateleira dos frutos sobre o efeito de tratamento com ozônio. No experimento com tomate a ozonização teve efeito significativo na redução do princípio ativo piraclostrobina, em 64% quando aplicada na dose recomendada em dez minutos de ozonização, a qualidade pós-colheita e o tempo de prateleira não apresentaram diferença em relação à testemunha. No experimento com pimentão a ozonização não teve efeito significativo, no entanto, numericamente atingiu uma redução de 45% no difenoconazol, no tratamento com dez minutos de ozonização na dose de 4 vezes acima da recomendada. As principais qualidades físico-químicas e tempo de prateleira se mantiveram semelhantes com a testemunha.

Palavras-chave: *Capsicum annuum*. *Solanum lycopersicum*. Descontaminação. Processos oxidativos. Cromatografia.

ABSTRACT

PESTICIDES DEGRADATION IN HORTICULTURAI (HF) BY RUST IN OZONATION

AUTHOR: Cezar Coradini
ADVISER: Ivan Francisco Dressler da Costa

The aim of this work was to evaluate the efficiency of ozonification oxidation for horticulture submitted to pesticide decontamination, as well as to assess ozonification's effects on the physical-chemical properties and shelf time of the treated crops. Two experiments were carried out in 2015, using tomato and pepper crops. The experiments were performed in accordance with the recommendations for the crops. The crops were treated with two fungicides and two insecticides. In the tomato experiment, we applied the fungicide pyraclostrobin ® and the insecticide deltamethrin ®, while in the chili experiment we applied the fungicide and insecticide deltamethrin ® difenoconazole, using a sprayer pressurized with CO₂ with a cone-type jet plane (XR TeeJet 11004). The treatments were the recommended dose, twice the recommended dose, and four times the recommended dose of the pesticides. In the tomato experiment, the fruit was harvested 3 hours after application, whereas in the chili experiment the pepper crop was held after the withdrawal period of the pesticide, and less treatment than the recommended dose was performed 24 hours before the withdrawal period. After harvesting, the samples were ozonized for 0, 10, 20, or 40 minutes and chromatographic analysis was conducted to measure the levels of pesticide degradation and to evaluate the physical and chemical qualities and shelf times of samples treated with ozone

Key words: *Capsicum annuum*. *Solanum lycopersicum*. Decontamination. oxidative processes. chromatography.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Concentração e taxa de degradação de piraclostrobina em frutos de tomate submetidos a diferentes concentrações de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.29
- Tabela 2 - Concentração e taxa de degradação do fungicida deltametrina em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.29
- Tabela 3 - Diferentes doses de aplicação submetido a campo, do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina em frutos de tomate, exposto a tempos de ozonização em água no efeito do teor de SST, vitamina C, Potencial hidrogênio, Acidez titulável e na firmeza . Santa Maria, RS. 2016.....32
- Tabela 4 - Produção de etileno dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS. 2016.....34
- Tabela 5 -Taxa de respiração dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c. Santa Maria, RS. 2016.35
- Tabela 6 - Variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016.37
- Tabela 7-Variação Δc (croma) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, Rs.2016.....37
- Tabela 8 - Variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, RS.2016.38
- Tabela 9 - Concentração (mg kg^{-1}) e taxa de degradação do princípio ativo difeconazol em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.....49
- Tabela 10 - Concentração e taxa de degradação do princípio ativo deltametrina em frutos de pimentão submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.50

Tabela 12- Médias do teor de vitamina c em pimentão em função do tempo de ozonização e doses crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.	51
Tabela 13 - Média de produção de etileno em função de tempos de ozonização e concentrações crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.	52
Tabela 14 - Média de taxa de respiração em função de tempos de ozonização e concentrações crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.	53
Tabela 15 - Variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	54
Tabela 16 - Variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	54
Tabela 17 - Média de Variação Δc (croma) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	55

LISTA DE APÊNDICES

- APÊNDICE A - Análise de variância da Concentração e taxa de degradação do fungicida piraclostrobina em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016..... 67
- APÊNDICE B - Análise de variância no teor SST dos frutos de tomate em função de diferentes doses, do fungicida Piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016. 67
- APÊNDICE C - Análise de variância no teor de vitamina C em frutos de tomate em função de diferentes doses de aplicação submetido a campo, do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, R S.2016 67
- APÊNDICE D - Análise de variância no PH dos frutos de tomate em função de diferentes doses, do fungicida Piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016 67
- APÊNDICE E - Análise de variância no teor acidez dos frutos de tomate em função de diferentes doses, do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016. 68
- APÊNDICE F - Análise de variância na firmeza dos frutos de tomate em função de diferentes doses, do fungicida Piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016. 68
- APÊNDICE G - Análise de variância na Produção de etileno dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS.2016 68
- APÊNDICE H - Análise de variância na taxa de respiração dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c . Santa Maria, RS. 2016..... 68
- APÊNDICE I - Análise de variância da variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016. . 69
- APÊNDICE J - Análise de variância da Variação Δc (croma) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, RS.2016..... 69
- APÊNDICE L - Análise de variância na variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, RS.2016 69

APÊNDICE M - Análise de variância de Concentração e taxa de degradação do fungicida difeconazol em frutos de pimentão submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.....	69
APÊNDICE N - Análise de variância no teor SST dos frutos de pimentão em função de diferentes doses, do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	70
APÊNDICE O - Análise de variância no PH dos frutos de pimentão em função de diferentes doses, do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	70
APÊNDICE P - Análise de variância no teor acidez dos frutos de tomate em função de diferentes doses, do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016.	70
APÊNDICE Q - Análise de variância no teor de vitamina C em frutos de tomate em função de diferentes doses de aplicação submetido a campo, do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016	70
APÊNDICE R - Análise de variância na produção de etileno dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS.2016	71
APÊNDICE S - Análise de variância na taxa de respiração dos frutos de tomate em função de diferentes doses do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c	71
APÊNDICE T - Análise de variância da variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes doses do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.	71
APÊNDICE U - Análise de variância na variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de pimentões em função de diferentes doses do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016	72
APÊNDICE V - Análise de variância da Variação Δc (croma) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes doses do fungicida difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, RS.2016.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Agrotóxicos	15
2.2	Ozonização	16
2.3	Qualidade de frutos tratados com ozônio	18
	CAPÍTULO I	20
	DEGRADAÇÃO DE PIRACLOSTROBINA E DELTAMETRINA POR OZONIZAÇÃO EM PÓS COLHEITA E O EFEITO NAS QUALIDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE TOMATE	20
3	INTRODUÇÃO	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	Descrição dos experimentos	23
4.1.2	Local e instalação do experimento	23
4.1.2	Ozonização.....	24
4.1.3	Geração do Gás Ozônio	24
4.1.4	Quantificação do ozônio	25
4.1.5	Análises de qualidade dos frutos	25
4.1.6	Cor dos frutos	25
4.1.7	Acidez total titulável (AT).....	25
4.1.8	Firmeza de polpa.....	26
4.1.9	Sólidos Solúveis (SS).....	26
4.1.10	Medida do pH	26
4.1.11	Ácido ascórbico (vitamina C)	26
4.1.12	Produção de etileno e taxa respiratória	26
4.2	Análises estatísticas	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Degradação do princípio ativo piraclostrobina e deltametrina	27
5.2	Qualidade fisico-químicos	29
5.3	Tempo de prateleira	33
5.3.1	Produção de etileno.....	33
5.3.2	Taxa de respiração.....	34

5.4	Cor	36
6	CONCLUSÕES	39
	CAPÍTULO II	40
	DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA DIFECONASOL E O INSETICIDA DELTAMETRINA POR OZONIZAÇÃO EM PÓS COLHEITA EM PIMENTÃO E O EFEITO NA QUALIDADE FÍSICO- QUÍMICO	40
7	INTRODUÇÃO	41
8	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
8.1	Descrição dos experimentos	43
8.1.2	Local e instalação do experimento	43
8.1.3	Ozonização.....	44
8.1.4	Geração do Gás Ozônio	44
8.1.5	Quantificação do ozônio	45
8.1.6	Análises de qualidade dos frutos	45
8.1.7	Cor dos frutos	45
8.1.8	Perda de massa.....	46
8.1.9	Acidez total titulável (AT)	46
8.1.10	Sólidos Solúveis (SS)	46
8.1.11	Medida do pH	46
8.1.12	Ácido ascórbico (vitamina C)	46
8.1.13	Produção de etileno e taxa respiratória	47
8.2	Análises estatísticas	47
9	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
9.1	Degradação de difeconazol e deltametrina	47
9.2	Qualidades físicos - químicas	50
9.2.1	Tempo de prateleira.....	52
9.2.2	Produção de etileno.....	52
9.2.3	Taxa de respiração	53
9.2.4	Cor.....	53
10	CONCLUSÕES	57
11	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO GERAL

A agricultura no Brasil e no mundo de um modo geral, se tornou bastante dependente do uso de insumos químicos, dentre os quais estão os agrotóxicos. No entanto, o uso inadequado deste composto sintético pode acarretar sérios problemas à saúde animal e humana pela contaminação de solo, água e alimentos de origem vegetal. Os agrotóxicos orgânicos são persistentes no meio ambiente e também apresentam altos níveis de toxicidade.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pelo estabelecimento desses limites máximos em alimentos comercializados. Para monitorar a qualidade de alguns alimentos, foi criado pela ANVISA, em 2001, o Programa Nacional de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Esse programa público, desde então, realiza relatórios informativos sobre a qualidade de alimentos (frutas, hortaliças e grãos) consumidos no país. Segundo os relatórios publicados pelo PARA, alguns alimentos têm mostrado níveis de contaminação com agrotóxicos acima dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira. Isso ocorre porque a dissipação do agrotóxico no campo não foi suficiente.

Além disso, tem sido detectada a presença de resíduos de ingredientes ativos não autorizados para determinadas culturas, como por exemplo, encontrado no tomate e pimentão.

Com o excesso de utilização de fungicidas e inseticidas para o controle de pragas e doenças torna-se um risco para acúmulo de agrotóxicos principalmente na produção de hortifrutícolas. Estudo divulgado em 2016 pela Anvisa, apontou os alimentos, a seguir, entre os mais perigosos para o consumo, por estarem contaminados pelo uso excessivo ou errôneo de agrotóxicos: pimentão (91,8%), morango (63,4%), pepino (57,4%), alface (54,2%), cenoura (49,6%), abacaxi (32,8%), beterraba (32,6%), couve (31,9%), mamão (30,4%) e tomate (16,3%).

Nesse contexto, é primordial o estudo de métodos de degradação de agrotóxicos, que possam diminuir o nível de resíduos presentes nos alimentos a níveis compatíveis com a legislação, de modo a não oferecerem perigo ao consumidor. A ozonização entra como uma importante alternativa na tentativa de reduzir esses índices de excesso de agrotóxicos, por tratar-se de uma tecnologia econômica, viável e principalmente por ser um dos processos oxidativos avançados

mais amplamente utilizados devido ao fato de não adicionar nenhum outro tipo de produto químico ao processo.

Portanto, nesse contexto atual, o presente trabalho tem por objetivo determinar a eficácia do uso da reação de oxidação por ozonização na degradação de resíduos de agrotóxicos e o efeito nas qualidades físico-químicas do tomate e pimentão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agrotóxicos

O uso de pesticidas, como dito anteriormente, atende a necessidade de eliminar e/ou reduzir para níveis aceitáveis a incidência de pragas, plantas daninhas e doenças, visando uma boa produtividade e o retorno econômico da atividade agrícola. Na agricultura são utilizados para eliminação de insetos, parasitas e fungos.

Entende-se por pesticidas as substâncias, ou mistura de substâncias, de natureza química quando destinadas a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal, que seja nociva às plantas e animais úteis, seus produtos e subprodutos e ao homem (SPADOTTO et al. 2004).

A legislação brasileira adotou e definiu o termo pesticida (Lei 7.802/89 e Decretos 98.816/90 e 4.074/2002) como:

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxico como sendo "Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento".

Durante muito tempo os problemas enfrentados na agricultura eram resolvidos através de soluções alternativas, como por exemplo, a rotação de culturas e o controle biológico de pragas. No entanto, essa prática de manejo não vem sendo praticada corretamente. Produtos como fertilizantes e agrotóxicos melhoraram

significativamente as perspectivas nesse setor, causando um aumento na produtividade, porém causam uma forte dependência destes produtos.

De acordo com Ferreira et al. (2006), o Brasil atua no mercado de agrotóxicos como um dos principais consumidores do mundo e o maior da América do Sul. Foi considerado, em 2006, o segundo maior consumidor de agrotóxicos do mundo pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Entram na estatística tanto aqueles de uso agrícola, como os domésticos e os utilizados em campanhas de saúde pública.

O consumo de agrotóxicos no país é bastante significativo nos cultivos de soja, citros, cana de açúcar, hortaliças (tomate e batata), arroz, algodão, cereais, café, milho e frutas, sendo que as culturas são responsáveis pelo maior consumo de pesticidas são as de soja, milho e cana-de-açúcar (SINDAG, 2007).

O consumo de ingrediente ativo no país, de acordo com Spadotto (2004), em 1964 o consumo foi de 16 mil toneladas enquanto que em 1998 foi de 128 mil toneladas, já a área ocupada com lavouras no Brasil foi de 28 milhões de hectares em 1960 e de aproximadamente 50 milhões de hectares em 1998. Portanto, a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto o aumento no consumo de agrotóxicos foi de 700% nesse período.

Segundo Teixeira e Canela (2007) estão sendo produzidos novos agrotóxicos para aplicações específicas no campo visando, principalmente, a sua rápida degradação. No Brasil, há no comércio mais de 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas.

2.2 Ozonização

O ozônio é um gás incolor a temperatura ambiente com fórmula molecular O_3 e massa molar de 48 g/mol e, em altas concentrações, é um gás tóxico. É instável em água, apresentando uma meia-vida de minutos, devendo, portanto, ser produzido *in-situ* (AZEVEDO, 2003). O ozônio destaca-se pelo seu elevado potencial de oxidação (2,07 mV). Quando comparado a outros agentes oxidantes, sendo o segundo mais poderoso agente oxidante, com potencial inferior apenas ao flúor (3,06 mV) (GUZEL-SEYDIM et al. 2004, SILVA et al. 2011).

O uso do ozônio como oxidante tem suas limitações pela baixa solubilidade em água, a solubilidade do ozônio em água é descrita pelo equilíbrio gás-líquido,

portanto, pela constante de Henry ($KH = 2,027 \text{ mol atm}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). O fluxo de ozônio e o tempo de contato afetam a taxa de transferência do gás para água, assim como, o tamanho das bolhas, pois quanto menores as bolhas formadas, maiores as superfícies de contato. (KHADREET et al. 2001).

Nos processos de oxidação com ozônio em meio aquoso podem ocorrer dois processos: a reação direta, quando o ozônio reage diretamente com os compostos orgânicos, ou a reação indireta quando ocorre a decomposição do ozônio e os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos. Nessa reação indireta, o ânion hidroxila é o principal responsável pela decomposição do ozônio e a reação entre as duas espécies desencadeia uma série de reações radicalares formando radicais hidroxila (VIDAL, 2003).

Os tratamentos utilizando ozônio vêm sendo estudados como alternativas para tratamento de efluentes. Nos últimos anos, por apresentar uma série de vantagens como, por exemplo, o alto potencial de oxidação do O_3 mesmo a baixas concentrações, a alta geração de radicais OH em pH básico aumentando assim, sua eficiência na decomposição da matéria orgânica. Também possui baixa sensibilidade a alterações de temperatura. Diversos fatores influenciam na decomposição do ozônio incluindo alguns parâmetros da água como força iônica, pH e temperatura. O ozônio molecular é um agente oxidante mais fraco e mais seletivo do que o radical livre OH (RICE, 1996; VON GUNTEN, 2003).

A oxidação dos compostos orgânicos via ozônio pode ocorrer via ozônios moleculares ou radicais OH ou uma combinação dos dois (VON GUNTEN, 2003). Como exposto anteriormente, a pH do meio afeta diretamente a ação sobre a matéria orgânica, diretamente via ozônio molecular ou indiretamente via radical OH. A ozonização é um dos processos oxidativos mais avançados, amplamente utilizado devido ao fato de não adicionar nenhum outro tipo de produto químico ao processo. No entanto, nem sempre leva a mineralização completa dos micropoluentes, de forma que é importante determinar os subprodutos formados durante a oxidação, bem como avaliar a sua toxicidade. Na última década, o ozônio também foi usado para oxidação de alguns agrotóxicos em solução aquosa, tal como o diazinon, atrazina, malation, carbofurano, bromoxinil e trifluralin. O ozônio é também usado para remover resíduos de agrotóxicos em grãos e frutos ou de soluções aquosas (BENITEZ et al., 2002; WU et al., 2007; CHELME-AYALA et al., 2009; IKEURA et al., 2011). Ozônio se decompõe em água para produzir radicais livres, e altos valores de

pH são favoráveis para a degradação de agrotóxicos (ONG et al., 1996; ECKENFELDER 2000; XIONG et al., 2011). Baseado na forte capacidade de oxidação do ozônio e da sua reação com outro indutor, com alto poder de oxidação vão ser produzidos radicais livres. Esses indutores podem decompor a maior parte dos compostos orgânicos. Como o ozônio se decompõe em oxigênio, que não produz poluente secundário.

O método predominante de tratamento de ozônio para remoção de resíduos de agrotóxicos em vegetais é a bomba de ozônio em água num recipiente através de um gerador de ozônio. O ozônio, em seguida, oxida contaminantes via moléculas de ozônio ou seus derivados e remove resíduos. A eficácia do tratamento com ozônio é limitada pelo ozônio de fraca solubilidade e o alto custo de geradores de ozônio. Aumentar solubilidade de ozônio e reduzir o custo de produção de ozônio são os principais problemas associados com o tratamento de ozônio.

Segundo Chiron, S. et al. (1998) ozonização foi considerada a técnica mais eficiente para eliminação de diferentes agrotóxicos em águas residuais, quando comparada com outros Processos Oxidativos Avançados (Foto-Fenton e Fotocatálise com TiO_2). Estudando o agrotóxico endossulfan, Yasgan et al. (2003) investigou separadamente as velocidades de degradação dos isômeros a e b-endossulfan com ozônio, alcançando uma redução de até 97% após 60 minutos de reação com O_3 a uma taxa de 960 mg h^{-1} . Portanto, a ozonização deste agrotóxico é uma alternativa promissora no tratamento desta classe de resíduos. Segundo a Normativa N° 2 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) o Brasil é pioneiro no mundo na utilização de ozônio para descontaminação maciça de agrotóxicos nas lavagens de Aeronaves Agrícolas. A implantação dessa tecnologia que já está se estendendo para a descontaminação dos tratores, trará benefícios incalculáveis na preservação do nosso meio ambiente, diminuindo a poluição dos rios, dos lagos e do lençol freático que cresce na proporção do crescimento da nossa área cultivada.

2.3 Qualidade de frutos tratados com ozônio

Existem trabalhos sobre a remoção de contaminantes com ozônio que são encontradas na literatura. As formas de uso do ozônio são normalmente a fumigação do gás nos alimentos ou a imersão dos alimentos em água saturada com o gás.

Além de ser efetivo na remoção de contaminantes é desejável que o alimento mantenha suas propriedades físico-químicas após o tratamento com ozônio. Estudos realizados recentemente têm demonstrado que os tratamentos de água ozonizada podem promover a extensão de vida útil de produtos alimentares, e que a ozonização é de fato um método apropriado para melhorar a qualidade e segurança dos alimentos (ALEXANDRE et al., 2012).

O efeito do tratamento com ozônio na qualidade pós-colheita de morango foi avaliado por Pérez et al. (1999), os morangos foram armazenados a 2 °C em uma atmosfera contendo ozônio (0,35 ppm). Após três dias a 2 °C, os frutos foram transferidos para 20 °C para simular as condições de varejo (vida de prateleira). As alterações em vários parâmetros de qualidade, tais como cor, açúcares, ácidos e aroma foram avaliados durante a vida de prateleira dos morangos. O tratamento com ozônio causou diferenças significativas nos açúcares e ácido ascórbico (vitamina C).

No fim do armazenamento a frio, o teor de vitamina C nos morangos ozonizados foi três vezes maior do que nos frutos do controle. Foi observado um efeito prejudicial do tratamento com ozônio no aroma dos morangos, com uma redução de 40% na emissão de ésteres voláteis. Segundo Salvador e colaboradores (2006) a exposição de caqui ao gás ozônio (0,15 ppm v/v) manteve a firmeza nos limites comerciais, mesmo após 30 dias. Os frutos tratados com ozônio apresentaram maiores valores de perda de massa e condutividade elétrica. O ozônio não afetou a cor, teor de etanol, sólidos solúveis totais e pH.

Foram observadas pequenas diferenças entre o acetaldeído dos frutos submetidos ao tratamento com ozônio e frutos controle. Durante o armazenamento de kiwi por 4-6 meses em câmaras frigoríficas industriais a 0 °C ou câmaras de ozônio industriais, a massa, a firmeza e a acidez diminuíram, enquanto que o grau Brix e o pH aumentaram. As concentrações dos principais açúcares solúveis presentes no kiwi aumentaram durante os dois armazenamentos. Durante o armazenamento na câmara de ozônio, as concentrações de ácidos orgânicos não voláteis diminuíram acentuadamente após 25 semanas (BARBONI et al., 2010)

CAPÍTULO I

DEGRADAÇÃO DE PIRACLOSTROBINA E DELTAMETRINA POR OZONIZAÇÃO EM PÓS COLHEITA E O EFEITO NAS QUALIDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE TOMATE

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do uso do processo de oxidação por ozonização na descontaminação de agrotóxicos em tomate, bem como avaliar as qualidades físico-químicas e tempo de prateleira, pós ozonização. Foi realizado um experimento em 2015. Esse experimento foi conduzido a campo e a implantação do experimento foi realizada de acordo com a recomendação para a cultura. Os tratamentos foram submetidos a um fungicida e um inseticida. Foi utilizado o fungicida piraclostrobina[®] e o inseticida deltametrina[®]. Para a aplicação, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO₂ munido com uma barra com duas ponta do tipo cone jato plano XR TeeJet 11004 . Os tratamentos foram aplicados nas doses recomendadas dos agrotóxicos, duas vezes a dose recomendada e quatro vezes a dose recomendada, a colheita dos frutos foi realizada num período de três horas, depois da aplicação. Posteriormente as amostras de tomate foram ozonizadas com os tempos de 0 (zero), 10 (dez), 20 (vinte) e 40 (quarenta) minutos e depois foram realizadas as análises cromatográficas, para medir os níveis de degradação dos agrotóxicos e também foram determinados a qualidade físico-químicas e tempo de prateleira dos frutos sobre o efeito de tratamento com ozônio. O resultado da ozonização teve efeito significativo no princípio ativo piraclostrobina, com redução de 64% com a dose recomendada em dez minutos de ozonização, em relação à qualidade não foi alterada em relação à testemunha e o tempo de prateleira também não foi alterado.

Palavras-chave: Ozônio, resíduo, tempo de prateleira, descontaminação.

CAPÍTULO I

PYRACLOSTROBIN AND DELTAMETHRIN DEGRADATION BY OZONATION IN POST HARVEST AND EFFECT ON PHYSICAL AND CHEMICALS QUALITYS IN TOMATO

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the efficiency of the ozone oxidation process for pesticide decontamination of pesticides on tomatoes, as well as to evaluate the physical and chemical qualities and shelf time of the tomatoes after ozonification. An experiment was carried out in 2015 in the field and the implementation of the experiment was carried out in accordance with the recommendation for the culture. The tomatoes were subjected to a fungicide and an insecticide. Pyraclostrobin fungicide ® was used as was the insecticide deltamethrin ®. Pesticides were applied using a CO₂-pressurized sprayer (XR TeeJet 11004). The treatments were applied at 1x, 2x, or 4x the recommended doses of pesticides, and the tomatoes were harvested over a period of 3 hours after application. Later, tomato samples were ozonized for 0, 10, 20, or 40 minutes and subsequently analyzed via chromatography to measure pesticide degradation, certain physical-chemical qualities, and the shelf time of fruits after ozone treatment. The ozonification had a significant effect on the active ingredient pyraclostrobin, with a 64% reduction (when the plant was treated with the 1x dose) after ten minutes of ozonification. The physical-chemical qualities and shelf time of the ozone-treated tomatoes were similar to those of the control tomatoes.

Key-words: Ozone, residues, shelf time, descontatimation.

3 INTRODUÇÃO

O Tomate (*Lycopersicon esculentum* L.) é um dos vegetais mais amplamente consumido e, sendo a segunda mais importante hortaliça em todo o mundo. É um componente-chave na chamada "dieta mediterrânea", e é conhecida por seu alto teor de licopeno, que tem até duas vezes a atividade antioxidante do beta caroteno (BRAMLEY, 2000).

A identificação de sua notável riqueza, especialmente quanto a presença de vitaminas, aliado ao seu agradável sabor e cor, contribuiu para a rápida popularização de seu consumo. O tomate é consumido in natura como ingrediente preferido das saladas; sob a forma de suco; desidratado, como integrante de sopas; em conservas; em extrato; coado e condimentado (ketchup); ou com vinagre (picles). Os frutos verdes em alguns países são utilizados inclusive para o preparo de doces (ESPINOZA, 1991).

No entanto, o cultivo tomate é sensível a várias doenças fúngicas, bacterianas e virais, além de ser atacado por várias pragas, o que resulta em utilização de uma grande quantidade de agrotóxico, para manter a alta produtividade da cultura. Com isso, a cultura do tomate tem sido apontada nos últimos anos, com grande problema de resíduos de agrotóxicos.

Segundo a Anvisa (2015), a uva, alface e o tomate foram os alimentos com maior número de amostras com presenças de resíduos de agrotóxicos, fora dos limites satisfatórios, segundo o monitoramento de análises de resíduos de agrotóxicos de agrotóxico em alimentos (PARA).

A ozonização é uma alternativa para a degradação de resíduos de agrotóxicos. No entanto, o efeito da aplicação de ozônio para descontaminação de alimentos deve ser avaliado pela presença de resíduos de agrotóxicos, de seus produtos de degradação e pela manutenção das características físico-químicas dos alimentos sem prejudicar o tempo de prateleira.

O objetivo do trabalho é avaliar a degradação de piraclostrobina e deltametrina através de ozonização em tomate, pós - colheita e seu efeito nas qualidades físicos- químicas e tempo de prateleira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Descrição dos experimentos

4.1.2 Local e instalação do experimento

O experimento foi conduzido a campo na área experimental do Colégio Politécnico da Universidade Federal de Santa Maria localizada no município de Santa Maria (29°45´S, 53°42´W; cerca de 95 m de altitude), Rio Grande do Sul, Brasil, (UFSM). O clima da região se enquadra como "Cfa" de Köppen caracterizado por apresentar clima subtropical úmido sem estiagem, com temperatura média do mês mais quente superior a 22 °C e temperatura do mês mais frio variando entre -3 a 18 °C (MORENO, 1961) com precipitação pluvial normal de 1.616 mm ao ano o delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso em esquema fatorial com 4 repetições. A cultura utilizada foi o tomate sendo a cultivar Grandeur (T-70) tomate híbrido do grupo "salada extra-firme", a implantação da cultura foi realizada a campo com tela de sombreamento a 50% de sombra. O transplante das mudas (45 dias) foi realizado no dia 17 de dezembro de 2014, sendo que as mudas de tomate foram adquiridas de um produtor de mudas da região próxima do experimento. O espaçamento utilizado foi de 0,5 m entre planta e 1m entre linha para as culturas, a adubação foi realizada através de fertirrigação e as demais práticas de manejo foram realizadas de acordo com as recomendações técnicas para as culturas.

Os tratamentos foram compostos por dois fatores. O fator A, foi composto por diferentes concentrações de fungicida e inseticida, sendo o fungicida piraclostrobina nas concentrações de 40, 80 e 160 g/ha de ingrediente ativo e o inseticida deltametrina nas concentrações de 4, 8 e 16 g/ha de ingrediente ativo além do tratamento controle sem a adição de qualquer agrotóxico. Os tratamentos foram aplicados em número de três. A primeira aplicação dos tratamentos foi realizada no início do estágio de desenvolvimento dos frutos, e as demais foram reaplicadas aos sete e aos quatorze dias após a primeira aplicação, com vazão de aplicação de 400 L/ ha. Para isso, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO₂ munido com uma barra com duas ponta do tipo cone jato plano XR TeeJet 11004.

O fator D correspondeu a quatro níveis de tempo de exposição ao ozônio, sendo que a metodologia está descrita no item 4.1.2 abaixo.

A colheita dos frutos foi realizada num intervalo de três horas após a última aplicação, foi realizada apenas uma única colheita, onde foram colhidos apenas os frutos que estavam em processo de maturação.

4.1.2 Ozonização

As amostras dos frutos foram levadas no laboratório da clínica fitossanitária Departamento de Defesa Fitossanitária da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), onde foi realizado o processo oxidativo utilizando O_3 em água, anexo x.

Os tratamentos foram compostos pelas diferentes taxas de exposição de ozônio, sendo elas: (T1) 0, (T2) 10, (T3) 20 (T4) 40 minutos com vazão constante de 3,0 g/h a partir do ar atmosférico anexo x. Após, tratado com ozônio, os frutos, foram conduzidos ao Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP). As amostras passaram por um processo de extração e logo após analisadas, usando a técnica de análise Cromatográfica Líquida de Ultra Eficiência (HPLC) dos compostos ativos dos agrotóxicos em estudo ZANELLA (2014).

As variáveis analisadas foram submetidas ao teste das pressuposições do modelo matemático (normalidade e homogeneidade das variâncias). Quando as médias não seguiram os pressupostos a ANOVA foi realizada com os dados transformados (BOX-COX, 1964), quando os fatores foram significativos às médias foram comparadas usando o ajuste de Tukey ($P \leq 0,05$).

4.1.3 Geração do Gás Ozônio

O ozônio foi gerado pelo método de descarga corona, que consiste na aplicação de uma alta tensão entre dois eletrodos separados por um material dielétrico na presença de oxigênio. Essa alta tensão excita as moléculas de oxigênio, induzindo-as a se separar em átomos que combinam com outras moléculas de oxigênio para produzir moléculas de ozônio.

O gás ozônio foi obtido de um gerador em anexo B (Modelo DA 3-500 SIMPLEX), no processo de geração do gás, será utilizado como insumo O_2 atmosférico.

4.1.4 Quantificação do ozônio

Para a quantificação de ozônio foi usado método iodométrico, anexo E, para a quantificação da concentração do gás ozônio (APHA et al., 2005). Nesse método o ozônio foi borbulhado numa solução acidificada (2,5 mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) de KI 20 g L^{-1} . A quantidade de iodo formado é titulada com solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 5,00 10^{-3} mol L^{-1} , usando suspensão de amido (5 g L^{-1}) como indicador.

4.1.5 Análises de qualidade dos frutos

Após a exposição às taxas de ozônio foram realizadas análises de qualidade e maturação dos frutos, onde foi conduzido as análises no Núcleo de Pesquisa em Pós-Colheita (NPP) do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Foram realizadas as análises de cor, perda de massa, acidez total titulável (AT), sólidos solúveis totais (SST), medida do pH, Ácido ascórbico (vitamina C), firmeza de polpa, produção de etileno e taxa respiratória. As avaliações foram realizadas após a ozonização e mais cinco dias de exposição a 20 °C para simular o período de prateleira dos frutos.

4.1.6 Cor dos frutos

A avaliação da cor dos frutos de tomate e pimentão foi determinada por meio de um colorímetro eletrônico da marca Minolta, modelo CR310, que utiliza o sistema de cores CIE L^*a^*b , sendo as medições de coloração expressas em termos de valor L (variação da coloração de preta a branca), ângulo hue (mostra a localização da cor em um diagrama, em que o ângulo 0° representa vermelho puro; 90° representa o amarelo puro; 180°, o verde puro e 270°, o azul) e croma (intensidade ou saturação de cor, sendo definida pela distância do ângulo hue no centro do diagrama tridimensional).

4.1.7 Acidez total titulável (AT)

A acidez titulável foi determinada através de titulação de 10 mL de suco diluídos em 100 mL de água destilada, com solução de NaOH 0,1 N até pH 8,1.

4.1.8 Firmeza de polpa

Foi determinada em dois lados na parte equatorial do fruto do tomate, onde será previamente retirada a epiderme, com auxílio de um penetrômetro com ponteira de 11 mm de diâmetro.

4.1.9 Sólidos Solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis totais foi determinado com auxílio de um refratômetro manual, com correção da temperatura e os resultados foram expressos em graus Brix.

4.1.10 Medida do pH

A medida de pH foi feita por imersão direta do eletrodo na amostra de tomate e pimentão preparada para determinação da acidez total titulável.

4.1.11 Ácido ascórbico (vitamina C)

O teor de ácido ascórbico (vitamina C) dos frutos foi determinado segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). Este método baseia-se na oxidação do ácido ascórbico pelo iodato de potássio. Para essa análise, 10 mL de suco serão retiradas da região mediana dos frutos e homogeneizadas em 50,0 mL de água destilada. Adiciona-se 10,0 mL de solução de ácido sulfúrico a 20% (v/v), 1,0 mL de solução de iodeto de potássio a 10% (m/v) e 1,0 mL da solução de amido a 1% (m/v). Titula-se com solução de iodato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, até o aparecimento da coloração azulada. Os resultados foram expressos em miligramas de ácido ascórbico por 100 g de amostra.

4.1.12 Produção de etileno e taxa respiratória

As quantificações da taxa de produção de etileno e da atividade respiratória dos frutos foram realizadas após um, três, cinco dias depois de tratados com ozônio. A produção de etileno foi determinada com a utilização de aproximadamente 1200 g de frutos, colocados em recipientes de vidro de 5000 mL, que permaneceram

fechados por aproximadamente 1 hora. Para a análise da produção de etileno foram injetadas duas amostras de gás de 1 mL, provenientes de cada recipiente, em um cromatógrafo a gás, marca Varian® modelo Star 3400CX, equipado com um detector de ionização por chama (FID) e coluna Porapak N80/100. A temperatura da coluna, injetor e detector foi de 90, 140 e 200°C, respectivamente. Será calculada a síntese de etileno em $\mu\text{L C}_2\text{H}_4 \text{ kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ em função da concentração de etileno, da massa do fruto, do volume do espaço livre no recipiente e do tempo de fechamento.

A taxa respiratória foi determinada pela quantificação da produção de CO_2 . O ar do mesmo recipiente utilizado para a determinação do etileno foi circulado através de um analisador eletrônico de CO_2 , marca Schele. A partir da concentração de CO_2 , do espaço livre do recipiente, do peso do fruto e do tempo de fechamento, foi calculada a respiração em $\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{h}^{-1}$.

4.2 Análises estatísticas

Os dados obtidos na análise de qualidade foram submetidos a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,5$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degradação do princípio ativo piraclostrobina e deltametrina

Em geral, os tratamentos com ozonização mostraram decréscimo de resíduos de agrotóxicos em relação a testemunha (sem ozonização), na tabela 1. As concentrações obtidas com as aplicações em diferentes doses estavam abaixo dos níveis de limite permitido, tanto para o fungicida piraclostrobina e para o inseticida deltametrina, sendo o limite máximo de resíduo (LMR) 0,2 e 0,03 (mg/kg) respectivamente, com esses resultados podemos afirmar que: a dissipação no campo é eficiente, e o tempo de carência registrada para esses dois agrotóxicos, corresponde as margens de segurança, mesmo com a dose quatro vezes maior que a recomendada, ocorreu dissipação no campo, que permitiu ficar dentro dos limites permitidos. Com relação a variável tempo de ozonização, não houve interação significativa na degradação da piraclostrobina, no entanto, numericamente houve um

percentual de até 64 % de degradação com dez minutos de ozonização na dose de 160 ml há.

Em média ocorreu diferença significativa com todos os tempos de ozonização em relação à testemunha, esse resultado nos mostra que o ozônio tem eficiência na degradação de agrotóxicos satisfatória. Ergen et al. (2015), trabalhando com degradação de Imidacloprid conseguiu reduzir significativamente, os tratamentos realizados nesse estudo que consistiam de ozonização de 20 ml de uma solução, a 10 ppm foram impostas por um período de 10 e 30 minutos, o mesmo resultou em redução de 21 e 43 % no resíduo Imidacloprid. Segundo Ergen et al. (2010), a quantidade de degradação foi diretamente relacionada com a quantidade de agrotóxicos e o tempo de tratamento de ozônio. Outro trabalho realizado por Heleno et al. (2015), com de remoção de agrotóxico em água ozonizada em uva, a remoção de resíduos de clorotalonil foi afetada significativamente ($p < 0,05$) pela concentração inicial do fungicida. A degradação foi maior onde a concentração inicial do agrotóxico era maior, independente da concentração de ozônio.

Estes resultados, comparado com outro experimento realizado por Jiguo Wu et al. (2007), que estudou ozonização de agrotóxicos em solução de água mostrou a degradação dos quatro agrotóxico testado por água ozonizada, mostrou que houve degradação 60% (metil-parathion), 99% (diazinon) foram degradadas em 30 minutos.

Nesse trabalho para todos os agrotóxicos testados excluindo metil-parathion, a degradação foi principalmente concluída no primeiro 5 min em ozonização em água estagnada. No entanto, segundo Wu et al.(2007), a prorrogação do tempo de contato não aumentou significativamente a eficiência na degradação do agrotóxico isso pode ser atribuído ao ozônio dissolvido ser instável, sendo que uma grande proporção de ozônio dissolvido dissipa para o ambiente ou reduz em oxigênio moléculas de oxigênio em poucos minutos (WU et al., 2007).

Nos tratamentos com maior taxa de exposição não houve diferença significativa, em relação aos tempos de exposição, com isso podemos afirmar que nessa concentração e com dez min., foram suficientes na degradação deste composto piraclostrobina, aonde o tratamento com a dose recomendada chegou a atingir 64,04% de eficiência.

Tabela 1- Concentração e taxa de degradação de piraclostrobina em frutos de tomate submetidos a diferentes concentrações de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	Tempo de exposição (minutos)								
	0	10	20	40	Média				
	Degr.	Degr.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.
40	0,030	0,011	64,0	0,014	51,7	0,011	63,5	*0,016bc	59,7
80	0,038	0,025	34,2	0,016	57,0	0,018	52,6	0,024b	47,9
160	0,062	0,041	33,9	0,04	35,5	0,047	24,7	0,047a	46,3
Média	0,043a	0,025b	44,04	0,023b	48,05	0,025b	46,94	0,029	51,3
Controle	0								

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

(Conc/Dreg) Concentração/Degradação

O princípio ativo deltametrina, na tabela 2 não foi encontrado acima < LOQ (), mesmo quando a aplicação do tratamento foi quatro vezes maior que a recomendada. Com isso, pode-se afirmar que a dissipação da deltametrina em campo é menor que 76 horas, independentemente de sua concentração. Esse resultado nos mostra, que o tempo de carência de cada agrotóxico tem suas particularidades, e trabalhando com esses compostos distintos é importante saber essas diferenças, para poder manejar corretamente e diminuir problemas residuais de agrotóxicos.

Tabela 2 - Concentração e taxa de degradação do fungicida deltametrina em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	Tempo de exposição (minutos)						
	0	10	20	40			
	Conc.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.
4	<LOQ	<LOQ	--	<LOQ	--	<LOQ	--
8	<LOQ	<LOQ	--	<LOQ	--	<LOQ	--
16	0,0031	<LOQ	--	0,0026	100	<LOQ	--
Controle	0						

(< LOQ) Limite de quantificação do método

(i.a) Ingrediente ativo

(Conc/Dreg) Concentração/Degradação

5.2 Qualidade físico-químicos

Em geral, o efeito do ozônio não afetou as principais qualidades físico-químicos do tomate na tabela 3, em relação à testemunha, isso mostra que a ozonização pode ser muito importante para a descontaminação de resíduo de

agrotóxicos sem afetar essas qualidades organolépticas. Outros trabalhos que realizaram estudos sobre o efeito do ozônio de frutos, também mostrou resultados semelhantes.

Na variável SST apesar de diferir significativamente, em alguns tratamentos com ozônio, não afeta em termos práticos devido à proximidade de seus valores. Trabalhando com ozônio gasoso em morango, Heleno et al. (2015), foram observadas alterações significativas ($P \leq 0,05$). Nos valores de SST em função do tratamento com ozônio e do período de armazenamento. Segundo esse estudo a redução no teor de SST, durante o armazenamento a 4 °C foi mais acentuada nas amostras controle do que nas amostras ozonizadas. No entanto, Nadas et al. (2003) não observou diferença significativa ($P \leq 0,05$) na concentração de sólidos solúveis de morangos tratados ou não com ozônio e mantidos a 2 °C. Entretanto, Pérez et al. (1999) mantendo morangos com atmosfera controlada com ozônio a 2 °C decresceram significativamente ($P \leq 0,05$). Em relação às doses de produtos, houve diferença significativa para a dose recomenda e para a dose 4 vezes maior que a recomenda, No entanto, esses resultados são muito próximos, o que em termos práticos pode-se afirmar que a concentração de produtos, não tem influência em SST.

Em relação a variável vitamina C, ocorreu diferença significativa com o aumento na exposição do ozônio com 20 min de ozônio na primeira dose, vários autores trabalhando ozônio e qualidade pós-colheita encontraram diferenças significativas crescentes. Este resultado pode ser explicado devido a sua alta capacidade oxidativa e sua habilidade para gerar compostos moleculares tóxicos. O ozônio atua como um poderoso agente citotóxico que elícita reação de defesa nas plantas (SANDERMAN et al., 1998, PEREZ et al., 1999). Segundo Pérez et al. (1999) a menor redução das concentrações de ácido ascórbico nos morangos ozonizados possivelmente ocorre como resposta ao stresse oxidativo provocado pelo ozônio. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang et al. (2011), que mostraram também em seus estudos com morangos que o tratamento com ozônio pode inibir a redução de ácido ascórbico.

No pH, não ocorreram diferenças significativas com a testemunha. Outros autores trabalhando com outras frutas, não encontraram diferenças significativas. Com isso podemos afirmar que o ozônio não afeta essa variável, independente da taxa de exposição ao ozônio.

A acidez titulável, mostrou que se alterou significativamente crescente com a ozonização em relação a testemunha, o que no entanto, contraria os resultados encontrado no estudo de Ikeura H et al. (2011). Com ozonização em tomate em borbulhamento de 5 a 20 minutos não causaram modificações significativas na acidez titulável durante o armazenamento de nove dias de tempo de prateleira. Entretanto, Toledo et al. (2011) em morangos observou reduções significativas na AT em relação ao tratamento com ozônio e tempo de armazenamento. O tratamento com ozônio permitiu manter por mais tempo a qualidade original do fruto com relação a essa característica.

Na variável firmeza que é uma importante qualidade do fruto onde evita podridões, essa variável mostrou-se negativamente significativa apenas para a primeira dose com o tratamento de ozônio tendo menor firmeza com a ozonização. Porém, para as demais doses não encontrou-se diferenças significativas em relação ao tratamento se ozônio. No entanto, um estudo com Rodoni .L (2010) que encontrou resultados semelhantes com a firmeza dos frutos em tomate não foi afetado imediatamente após os tratamentos com o ozônio . Os resultados nesse estudo foram: taxa média de amolecimento durante os primeiros 6 dias de armazenamento foi de 2,3 N por dia para controle de fruta e 1,4 N por dia para as frutas tratadas com ozônio. Então, conseqüentemente, frutos tratados com ozônio foram significativamente mais firmes do que o controle frutas e as diferenças permaneceram até o final do período de armazenamento. Resultados semelhantes foram relatados por Aguayo et al. (2006) no tomate minimamente processados ciclicamente tratada com ozônio. Outros estudos também têm descrito que a exposição de ozônio resultou em maior retenção de firmeza Tzortzakis, N et al. (2007). No entanto, as concentrações de ozônio e duração do tratamento (vários dias), nestes casos, foram bastante distintas daquele destes experimentos. Os resultados destes autores indicam que os tratamentos de curto prazo com ozônio (10 $\mu\text{L/L}$) são eficazes na redução de amolecimento do fruto de tomate tratados com ozônio.

Outro resultado que entra em desacordo com o estudo de Aguayo et al. (2006), mas consistente com os efeitos relatados de ozônio tratamento em citrinos 0,1 mol mol⁻¹; (SMILANICK, 2003), em pera e maçã 1.7 mol⁻¹ mol(SKOG e CHU, 2001). Fruta tratada com ozônio manteve sua firmeza quando removido a partir do tratamento em comparação com tradicionalmente armazenamento de frutas que

suavizou durante o mesmo período. Segundo o autor este resultado foi inesperado devido a insensibilidade de etileno em frutas de tomate, mas é de considerável importância da perspectiva comercial como a observação sugere que o tratamento com ozônio pode melhorar a vida de prateleira de fruto de tomate. Aguayo et al. (2006) relataram resultados semelhantes. Os mecanismos subjacentes sobre os efeitos do ozônio na firmeza dos frutos continuam a ser determinados, mas sabe-se que as matrizes da parede celular, especialmente as pectinas, sofrem perturbações durante o amadurecimento de frutos e são essas modificações que se crê que é responsável pela diminuição nos tecidos firmeza que acompanha o amadurecimento (TUCKER e GREISON, 1987). Pectinas que são degradados durante a maturação, sofrem tanto solubilização e despolimerização (SEYMOUR et al., 1990). O papel das interações ozônio-etileno na mediação do observado continua a ser apurada. O ozônio reage rapidamente com etileno, e para aquelas matrizes que se beneficiam de etileno remoção durante o armazenamento (como banana, caqui), o ozônio é considerado uma ferramenta potencial para ampliar vida de armazenamento (ou seja, o amadurecimento de frutos / firmeza) com a vantagem.

Tabela 3 - Diferentes doses de aplicação submetido a campo, do fungicida piraclostrobina e inseticida deltametrina em frutos de tomate, exposto a tempos de ozonização em água no efeito do teor de SST, vitamina C, Potencial hidrogênico, Acidez titulável e na firmeza . Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	tempo min	SST °Brix	Vitamina C mg/100g	pH Unidades	Acidez mEq 100 mL ⁻¹	Firmeza N
40 + 4	0	*A 4,27 a	ns 34,56 ab	ns 3,92 ns	ns 7,7 b	A 6,34 a
	10	Ns 4,07 ab	B 30,48 b	ns 3,84	A 8,0 ab	A 5,07 ab
	20	A 4,10 ab	ns 45,76 a	ns 4,00	A 8,8 a	AB 3,62 b
	40	B 4,00 b	ns 43,33 ab	ns 3,90	A 7,4 b	Ns 3,56 b
80 + 8	0	B 4,03 ns	45,91 a	4,17 ns	5,8 b	B 3,65 ns
	10	4,01	A 47,48 a	3,97	B 7,2 a	AB 3,17
	20	A 4,00	ns 42,80 a	4,00	B 7,5 a	A 3,08
	40	B 3,97	ns 43,90 a	3,94	B 4,0 c	2,5
160 + 16	0	B 4,00 bc	43,63 a	4,06 ns	6,7 b	B 3,5 ns
	10	4,07 ab	A 46,08 a	3,93	AB 7,4 a b	B 3,2
	20	B 3,08 c	41,07 a	3,84	A 8,1 a	B 2,2
	40	A 4,30 a	ns 36,36 a	4,16	A 8,0 a	2,96

ns=Não significativo.

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

5.3. Tempo de prateleira

5.3.1 Produção de etileno

Em geral, a produção de etileno manteve-se estável durante os dias de armazenagem na tabela 4. Apenas nos tratamentos com 20 e 40 taxa de ozônio na dose 100 e dose 400 no segundo e sétimo dia de armazenagem ocorreu diferença significativa com um aumento na produção de ozônio. Um estudo realizado por Encarna Aguayo et al. (2013), mostrou que a produção C_2H_4 teve uma tendência muito semelhante ao que a observada na taxa de respiração. Inicialmente, tratamentos com a desinfecção com água ozonizada durante 5 min e o controle, mostrou que o stress do ozônio causa o aumento nos níveis de C_2H_4 sendo um pouco mais intenso no caso do tomate. A partir do dia 2, ambos os tratamentos reduziram a emissão C_2H_4 . Após 9 dias de armazenamento, fatias de tomates lavados em água ozonizada mantida menor produção C_2H_4 , fato que poderia estar ligado a uma consequência indireta da contaminação microbiana nos tratamentos de controle de água. O tempo de ozonização ocorreu diferença significativa somente no segundo dia de armazenamento, nos demais dias não houve significância. Na variável dose também ocorreu o mesmo comportamento da taxa de ozonização, ocorrendo diferença significativas somente no segundo dia de armazenamento.

Tabela 4 - Produção de etileno dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	Tempo (min)	Dias após a colheita tomate (etileno)				Média
		1	3	5	7	
40 + 4	0	Ns 5,90 ns	Ns 5,74 bc	Ns 4,59 ns	Ns 4,25 ns	5,12
	10	Ns 3,69	Ns 1,24 c	Ns 5,83	Ns 3,27	3,51
	20	**Ns 2,65	A 13,49 a	Ns 5,80	Ns 6,32	7,07
	40	**Ns 1,98	A 12,28 a	Ns 5,35	Ns 6,87	6,62
80 + 80	0	3,22 ns	3,17 ns	5,16 ns	8,01ns	4,89
	10	2,10	7,45	4,52	4,43	4,62
	20	2,66	B 1,59	2,37	4,09	2,53
	40	1,64	B 1,84	8,46	4,81	4,18
160 + 16	0	4,08 ns	4,43 ns	5,25 ns	6,70 ns	5,11
	10	1,63	3,00	6,32	1,42	3,09
	20	1,69	B 4,06	7,89	7,61	5,31
	40	** 0,62	B 2,77	6,27	7,83	4,37
Média		2,66	5,09	5,65	5,47	

Ns=Não significativo.

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula para cada nível do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e dias após a colheita, média antecedida pela mesma letra maiúsculas para cada dose dentro de cada tempo de exposição ao ozônio e diferentes dias após a colheita, não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

**Interação significativa no fator dias de armazenamento
(i.a) Ingrediente ativo

5.3.2 Taxa de respiração

A produção de CO_2 teve aumento significativo no terceiro dia, tanto para as variáveis doses e pela taxa de exposição de ozônio que refletiu no quinto dia de armazenamento na tabela 5. Os demais tratamentos não mostraram diferenças significativas, o que corrobora com o trabalho de Rodoni, L et al. (2010), que estudando ozonização em tomate, mostrou que os resultados na taxa de respiração teve um aumento transitório imediatamente após o tratamento, mas não foram encontradas diferenças entre o controle e os frutos tratados mais tarde. Portanto, com esses resultados pode-se afirmar que as variáveis doses e taxa de ozonização não alteram a respiração do tomate. O efeito dos dias após a ozonização teve um pico no terceiro dia tendo diferença significativa, no entanto no quarto dia novamente estabeleceu a taxa de respiração.

Segundo Encarna Aguayoi et al. (2013), a alta taxa de respiração inicial, é resultante do stress gerado durante o corte e a lavagem. Foi observada tanto no controle e, em fatias de tomate água ozonizada lavou-se durante 5 min, sendo que o O_3 promovido um pouco mais stress. Este comportamento foi encontrado num trabalho anterior onde o gás O_3 (4 0,5 ml L^{-1} de O_3 durante 30 min a cada 3 h)

estimulou a taxa de respiração de todo o tomate recém-cortado durante os primeiros 2 dias de armazenamento, após este período, a respiração do fruto tratado, era menor do que o controle (AGUAYO et al., 2006). A partir do dia 5 e 12, ambos os tratamentos foram reduzidos e estabilizados, só para aumentar novamente um pouco até o dia 14, consequência de decadência. O efeito do tratamento sobre o O_3 taxa de respiração em produtos frescos de corte é conhecido por ser bastante variável. Em alguns casos, O_3 reduz a taxa respiratória, que ocorreu no aipo recém-cortado e lavado com água ozonizada (0,08 e 0,18 ml /L, durante 5 min) (ZHANG et al., 2005), em pedaços de melão 'Galia' lavou-se com ozonizada água (0,4 mg L⁻¹) durante 3 min (SILVEIRA et al., 2010) ou, no caso de cenouras com raízes tratadas 10 mg/L, durante 10 min (CHAUHAN et al., 2011). No entanto, Martínez-Sanchez et al. (2007) mencionou que a água ozonizada (10 mg / L, 1 min a 8 C) não afeta a taxa de respiração de folhas de rúcula.

Tabela 5 -Taxa de respiração dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c. Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	Dias após a colheita tomate				Média
	1	3	5	7	
40 + 4	*B 26,59 ns	B 28,34 ns	A 108,62 c	B 28,57 ns	48,03 a
80 + 8	B 26,34	B 23,81	A 131,23 b	B 25,85	51,81 a
160 + 16	B 24,63	B 23,32	A 150,36 a	B 24,63	55,66 a
Média	B 24,50	B 25,16	A 130,07	B 26,35	
Controle	24,50 ns	19,08	19,08	19,31	20,49 B
Tempo (min)					
0	B 25,39 ns	B 20,17 ns	A 105,30 c	B 21,66 ns	43,13 b
10	B 27,44	B 23,53	A 135,67 ab	B 22,81	52,36 ab
20	B 23,39	B 25,79	A 130,15 b	B 28,27	51,90 ab
40	B 26,81	B 31,13	A 149,16 a	B 32,67	59,94 a
Média	B 25,50	B 25,15	A 130,07	26,35	
Controle	24,50 ns	19,08	19,08	19,31	20,49 C

ns=não significativo.

*letras maiúsculas comparam dias de armazenamento dentro de cada dose e dias dentro dos níveis do fator tempo de exposição ao ozônio. Letras minúsculas comparam doses dentro de cada dia de armazenamento e os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dia de armazenamento. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste tukey ($p \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

5.4 Cor

A variação total de cor ocorreu interação significativa ($p > 0,05$) observou-se uma variação de cor ao longo do período de armazenamento tanto para as amostras controle.

Para o tempo de ozonização, a variável L que representa a luminosidade foi afetada significativamente em relação a testemunha sem ozônio na tabela 6. Na variável dose também ocorreu diferenças significativas nos tratamentos zero e dez de ozônio. No tempo de armazenamento houve diferença significativa com os tratamentos sem agrotóxicos, em relação ao primeiro dia de armazenamento e, em relação ao sétimo dia de armazenamento.

Na tabela 7 a variável C que representa intensidade da cor, que ocorreu diferença significativa, Com os tempos de ozônio, com a primeira e a segunda dose e com a terceira numericamente foi inferior a testemunha. Com isso, podemos afirmar que o tempo de ozonização reduz a intensidade da cor. As variáveis doses, apesar de alguns tratamentos diferenciam estatisticamente. Praticamente não influenciaram na variável c. também não ocorreu diferenças com tempo de armazenamento, com e sem agrotóxicos.

Na variável h, (Tabela 8) ocorreu diferença significativa com o aumento de taxa de ozonização, já as variáveis doses afetaram apenas alguns tratamentos e a variável tempo de armazenagem houve diferença significativa, com o primeiro dia em reação ao sétimo dia de armazenagem.

Aguayo et al. (2013) trabalhou qualidade de fatias de tomate desinfetados com água ozonizada encontrou resultados semelhante.

O parâmetro L * da cor foi mantido durante 10 dias, diminuindo no final do armazenamento. O parâmetro h com seus valores variaram entre 49,4 e 56,1 indicando uma cor vermelha, e manteve-se inalterada durante o armazenamento e sem influência do tratamento de desinfecção. O tomate em fatias tratadas com água ozonizada por 5 min mostrou mais saturação (croma) do que o controle, indicando que o ozônio transmitiu uma melhor pureza de cor. De acordo com Alexandre et al. (2012) a utilização de ozonizada água era um dos tratamentos com uma melhor retenção de cor em morangos armazenados durante 14 dias a 4 dias C. O licopeno é o carotenóide mais abundante presente em tomates maduros, compondo cerca de 80-90% de pigmentos de cor (SHI e MAYER, 2000). Teoricamente, uma redução

deste pigmento deve causar diferenças de leituras de cor. Sarah Catherine Malone May (2003) analisou tomates cortados e foi mostrado nenhuma redução significativa de cor ou licopeno pelo ozônio gasoso.

Tabela 6 - Variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

i.a (g/ha)	Tempo (minutos)				Média
	0	10	20	40	
40 + 4	A 62,13 b	A 68,36 a	B 61,75 b	NS 63,94 b	64,05 b
80 + 8	B 56,08 c	B 61,96 b	A 67,00 a	63,77 ab	62,20 bc
160 + 16	B 57,54 b	B 63,36 a	B 61,14 ab	63,29 a	61,33 c
Média	58,58 c	64,56 ab	63,30 b	63,67 b	
Controle	67,33 a				

ns=Não significativo.

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

Tabela 7-Variação Δc (croma) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, Rs. 2016.

i.a (g/ha)	Tempo (minutos)				Média
	0	10	20	40	
40 + 4	B 41,00 a	B 37,42 b	AB 39,91 ab	NS 38,12 ab	39,11 ns
80 + 8	A 44,52 a	A 40,85 b	B 36,84 c	39,51 bc	40,43
160 + 16	AB 42,54 a	AB 39,11ab	A 40,73 ab	37,47 ab	39,96
Média	42,69 a	39,12 b	39,16 b	38,37 b	
Controle	38,52 b				

ns=Não significativo.

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

Tabela 8 - Variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água .Santa Maria, RS.2016.

i.a (g/ha)	Tempo (minutos)				Média
	0	10	20	40	
40 + 4	A 87,42 b	A 112,61 a	B 88,56 b	Ns106,93 a	98,88 ab
80 + 8	B 66,76 b	B 95,14 a	A 107,49 a	95,67 a	91,26 b
160 + 16	AB 80,42 b	AB 98,48 a	AB 91,37a	95,67 a	94,38 b
Média	78,20 b	102,08 a	95,80 a	103,29 a	
Controle			107,85 a		

ns=Não significativo.

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

6 CONCLUSÕES

A ozonização reduz o resíduo de piraclostrobina em tomate, com dez minutos de taxa de ozonização, as demais taxas de ozonização não aumentaram a eficácia de degradação de resíduo.

O inseticida deltametrina dissipa totalmente em campo, impossibilitando de observar a eficiência da ozonização sobre o composto.

A qualidade do tomate não é afetada negativamente pela exposição do ozônio, independentemente da taxa de ozonização, e a ozonização não afeta o tempo de prateleira do tomate.

CAPÍTULO II

DEGRADAÇÃO DE DIFECONAZOL E DELTAMETRINA POR OZONIZAÇÃO EM PÓS COLHEITA EM PIMENTÃO E SEU EFEITO NA QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia do uso do processo de oxidação por ozonização na descontaminação de agrotóxicos em pimentão, bem como avaliar as qualidades físico - químicas e tempo de prateleira, pós ozonização. Para isso, Foi realizado um experimento em 2015. Conduzido a campo, a implantação do experimento foi realizada de acordo com a recomendação para a cultura. Os tratamentos foram submetidos a um fungicida e um inseticida. Foram aplicados o fungicida difeconazol[®] o inseticida deltametrina[®]. Foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO₂ munido com uma barra com duas ponta do tipo cone jato plano XR TeeJet 11004 . Os tratamentos foram aplicados nas doses recomendadas dos agrotóxicos, duas vezes a dose recomendada e 4 vezes a dose recomendada. A colheita dos frutos foi realizada após o intervalo de segurança, apenas o tratamento com a dose recomendada foi realizado uma colheita desrespeitando o intervalo de segurança. Posteriormente as amostras de pimentões foram ozonizadas com os tempos de 0 (zero), 10 (dez), 20 (vinte) e 40 (quarenta) minutos. Logo foram realizadas as análises cromatográficas, para medir os níveis de degradação dos agrotóxicos e também foram determinados a qualidade físico – químicas e tempo de prateleira dos frutos sobre o efeito de tratamento com ozônio. Os resultados mostraram que a ozonização não teve efeito significativo, no entanto, numericamente atingiu uma redução de 45% com dez minutos de ozonização na dose de 4 vezes maior do que a recomendada. As principais qualidades físico-químicas se mantiveram semelhantes com a testemunha, e o tempo de prateleira se manteve inalterado.

Palavras-chave: *Capsicum annuum*, ozônio, agrotóxico e pós- colheita

CAPÍTULO II

DETERIORATION OF DIFENOCONAZOLE AND DELTAMETHRIN IN OZONATION IN POST HARVEST IN Chili AND EFFECT ON PHYSICAL AND CHEMICAL QUALITY

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effectiveness of ozone oxidation on the pesticide decontamination in peppers, as well as to evaluate the physical and chemical qualities and shelf time after ozonification. For this, an experiment was carried out in 2015 in accordance with the recommendation for the culture. The cultures were subjected to the fungicide difeconazol ® and the insecticide deltamethrin ® via a CO₂-pressurized sprayer (XR TeeJet 11004). The treatments were applied at 1x, 2x, or 4x the recommended doses of the pesticides and the peppers were harvested after the withdrawal period, only the treatment with the recommended dose was held at harvest. After harvest, pepper samples were ozonized for 0, 10, 20, or 40 minutes and subsequently analyzed via chromatography to measure the pesticide degradation and certain physical-chemical qualities and shelf time after treatment with ozone. The results showed that the ozonification had no significant effect; however, 10 minutes of ozonification led to a 45% reduction of the pesticides when the plants were treated with 4x the recommended pesticide dose. The main physical-chemical qualities remained similar to the control peppers, and the shelf time remained unchanged

Key words: *Capsicum annuum*, ozone, pesticides and postharvest

7 INTRODUÇÃO

O pimentão (*Capsicum annuum* L.), solanácea de alto valor alimentício, está entre as hortaliças mais consumidas do Brasil, principalmente na região sudeste (MELO et al., 2000). O pimentão é uma hortaliça muito popular no Brasil e no

exterior, por ser ingrediente fundamental de vários pratos como: molhos, ensopados, assados e saladas. O pimentão é uma das dez hortaliças mais importantes no Brasil, com uma área cultivada anual estimada em 12.000 ha. A produção é difundida principalmente nas regiões Sudeste e Centro-Oeste. No Centro-Oeste, o maior produtor é o Estado de Goiás, tendo comercializado 3.779,31 toneladas em 2010, sendo 91,41% produzidos no próprio Estado, onde os municípios de Anápolis, Nerópolis, Leopoldo de Bulhões, Goiânia e Petrolina são os principais produtores. O pimentão é geralmente cultivado em campo aberto, mas apresenta maiores produtividades em cultivos protegidos, devido às modificações nas condições ambientais. Conforme Reifschneider (2000), o pimentão também é uma excelente fonte de vitamina C, apresentando média de 334 mg/100 g de parte comestível nos pimentões vermelho e amarelo e 192 mg/100 g no pimentão verde. Enquanto a laranja-pêra, por exemplo, que apresenta 41 mg/100 g de parte comestível. Tais dados demonstram que além da função culinária o pimentão apresenta benefícios nutricionais importantes.

No entanto, uns dos grandes problemas da cultura é a sensibilidade as pragas e doenças, o que resulta no uso de grandes quantidades de agrotóxicos, para a produção da cultura.

Segundo a Anvisa (2011), o alimento campeão de irregularidades é o pimentão. Das 213 amostras analisadas em 2011, 89% apresentaram violações - a grande maioria por uso de agrotóxicos não autorizados.

Segundo Maciej Balawejder et al. (2013) a utilização de ozônio, tem eficácia para a degradação de resíduos de agrotóxicos, presente na superfície de frutas e foram comprovadas por vários estudos. Mesmo com baixa concentração de ozônio 0,25 ppm em água houve redução de mais de 50% dos níveis de resíduos habilitando contradição com outros agentes populares.

O ozônio, como mencionado acima, decompõe-se ao oxigênio, não deixando nenhum traço de subprodutos de tratamento tóxicos ou gosto em mudança.

O tratamento com ozônio pode afetar a qualidade do fruto, Perez et al. (1999) relataram que, no final de 3 dias de armazenamento a frio, a vitamina teor C de ozonizada (0,35 mL/ L⁻¹) em morangos foi três vezes maior do que frutas sem controle.

Kute et al. (1995) relataram que 0,3 ou 0,7 ml de L⁻¹ de ozônio não afetou os níveis de ácido ascórbico em frutas como o morango depois de uma semana de

tratamento e armazenamento. Os níveis totais de sólidos solúveis aumentaram constantemente na fruta ozonizada.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo, verificar a degradação através de ozonização de difeconazol e deltametrina em pimentões, bem como, verificar possíveis alterações físico- químicas e tempo de prateleira.

8 MATERIAL E MÉTODOS

8.1 Descrição dos experimentos

8.1.2 Local e instalação do experimento

O experimento foi conduzido a campo, na área experimental do Colégio Politécnico da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) localizada no município de Santa Maria-(29°45´S, 53°42´W; cerca de 95 m de altitude), Rio Grande do Sul, Brasil. O clima da região se enquadra como “Cfa” de Köppen caracterizado por apresentar clima subtropical úmido sem estiagem, com temperatura média do mês mais quente superior a 22 °C e temperatura do mês mais frio variando entre -3 a 18 °C (Moreno,1961) com precipitação pluvial normal de 1.616 mm ao ano. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso em esquema fatorial com quatro repetições. O fator A, foi composto por doses (4 concentrações) e o fator D quatro níveis correspondentes ao diferente tempo de exposição ao ozônio. A cultura utilizada foi o pimentão e sendo a cultivar Impact sementes. A implantação da cultura foi realizada a campo com tela de sombreamento a 50% de sombra. O transplante das mudas foi realizado no dia dezessete de dezembro de 2014. As mudas tinham 45 dias desde sua semeadura em bandejas. O espaçamento utilizado foi de 0,5 m entre planta e 1m entre linha para as duas culturas. A adubação foi realizada através de fértil irrigação e as demais práticas de manejo foram realizadas de acordo com as recomendações técnicas para a cultura. Os tratamentos fitossanitários foram realizados com um fungicida e um inseticida. Os agrotóxicos utilizados foram o fungicida difeconazol nas concentrações de 15, 30 e 60 g/ha de ingrediente ativo do inseticida deltametrina com vazão de aplicação 200 L/ ha. Para isso, foi utilizado um pulverizador costal pressurizado com CO₂ munido com uma

barra com duas pontas do tipo cone jato plano XR TeeJet 11004 . Os tratamentos foram aplicados em número de três aplicações no intervalo de sete dias, no estágio em que os frutos estavam em formação.

A colheita dos frutos foi realizada respeitando o tempo de intervalo de segurança, foi realizada apenas uma única colheita. Apenas o tratamento com a dose recomendada, foi realizado uma colheita desrespeitando o intervalo de segurança, onde foram colhidos apenas os frutos que estavam em processo de maturação.

8.1.3 Ozonização

As amostras de hortifrutícolas foram levadas no laboratório da Clínica Fitossanitária Departamento de Defesa Fitossanitária da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em anexo D, onde foi realizado o processo oxidativo utilizando O_3 em água.

Os tratamentos foram compostos pelas diferentes taxas de exposição ao ozônio, sendo elas: (T1) 0, (T2) 10, (T3) 20 (T4) 40 minutos com vazão constante de 3,0 g/h a partir do ar atmosférico. Depois de tratado com ozônio, os frutos foram conduzidos ao Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP). As amostras passaram por um processo de extração e logo após analisadas através da técnica de análise cromatográfica Líquida de Ultra Eficiência (UHPLC) dos compostos ativos dos agrotóxicos em estudo Zanella (2014).

As variáveis analisadas foram submetidas ao teste das pressuposições do modelo matemático (normalidade e homogeneidade das variâncias) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

8.1.4 Geração do Gás Ozônio

O ozônio foi gerado pelo método de descarga corona, que consiste na aplicação de uma alta tensão entre dois eletrodos separados por um material dielétrico na presença de oxigênio. Essa alta tensão excita as moléculas de oxigênio, induzindo-as a se separar em átomos que combinam com outras moléculas de oxigênio para produzir moléculas de ozônio.

O gás ozônio foi obtido de um gerador em anexo B (Modelo DA 3-500 SIMPLEX), no processo de geração do gás, será utilizado como insumo O_2 atmosférico.

8.1.5 Quantificação do ozônio

Para a quantificação de ozônio foi usado método iodométrico em anexo E para a quantificação da concentração do gás ozônio (APHA et al., 2005). Nesse método o ozônio foi borbulhado numa solução acidificada (2,5 mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) de KI 20 g L^{-1} . A quantidade de iodo formado é titulada com solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ a $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} , usando suspensão de amido (5 g L^{-1}) como indicador.

8.1.6 Análises de qualidade dos frutos

Após a exposição às taxas de ozônio foram realizadas análises de qualidade e maturação dos frutos, onde foram conduzidas as análises no Núcleo de Pesquisa em Pós-Colheita (NPP) do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Foram realizadas as análises de cor, perda de massa, acidez total titulável (AT), sólidos solúveis (SS), medida do pH, Ácido ascórbico (vitamina C), produção de etileno e taxa respiratória. As avaliações foram realizadas após a ozonização e mais cinco dias de exposição a 20 °C para simular o período de prateleira dos frutos.

8.1.7 Cor dos frutos

A avaliação da cor dos frutos de tomate e pimentão foi determinada por meio de um colorímetro eletrônico da marca Minolta, modelo CR310, que utiliza o sistema de cores CIE L^*a^*b , sendo as medições de coloração expressas em termos de valor L (variação da coloração de preta a branca), ângulo hue (mostra a localização da cor em um diagrama, em que o ângulo 0° representa vermelho puro; 90° representa o amarelo puro; 180°, o verde puro e 270°, o azul) e chroma (intensidade ou saturação de cor, sendo definida pela distância do ângulo hue no centro do diagrama tridimensional).

8.1.8 Perda de massa

Durante o período de armazenamento, a perda de massa dos frutos foi acompanhada, utilizando-se uma balança analítica com precisão de g, sendo a variação expressa em percentual de perda em relação à massa inicial.

8.1.9 Acidez total titulável (AT)

A acidez titulável foi determinada através de titulação de 10 mL de suco diluídos em 100 mL de água destilada, com solução de NaOH 0,1 N até pH 8,1.

5.1.10 Sólidos Solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis totais foi determinado com auxílio de um refratômetro manual, com correção da temperatura e os resultados serão expressos em °Brix.

8.1.11 Medida do pH

A medida de pH foi feita por imersão direta do eletrodo na amostra de tomate e pimentão preparada para determinação da acidez total titulável.

8.1.12 Ácido ascórbico (vitamina C)

O teor de ácido ascórbico (vitamina C) dos frutos foi determinado segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). Este método baseia-se na oxidação do ácido ascórbico pelo iodato de potássio. Para essa análise, 10 mL de suco serão retiradas da região mediana dos frutos e homogeneizadas em 50,0 mL de água destilada. Adiciona-se 10,0 mL de solução de ácido sulfúrico a 20% (v/v), 1,0 mL de solução de iodeto de potássio a 10% (m/v) e 1,0 mL da solução de amido a 1% (m/v). Titula-se com solução de iodato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, até o aparecimento da coloração azulada. Os resultados foram expressos em miligramas de ácido ascórbico por 100 g de amostra.

8.1.13 Produção de etileno e taxa respiratória

As quantificações da taxa de produção de etileno e da atividade respiratória dos frutos foram realizadas após um, três, cinco dias depois de tratados com ozônio. A produção de etileno será determinada com a utilização de aproximadamente 1200 g de frutos, colocados em recipientes de vidro de 5000 mL, que permanecerão fechados por aproximadamente 1 hora. Para a análise da produção de etileno foram injetadas duas amostras de gás de 1 mL, provenientes de cada recipiente, em um cromatógrafo a gás, marca Varian® modelo Star 3400CX, equipado com um detector de ionização por chama (FID) e coluna Porapak N80/100. A temperatura da coluna, injetor e detector foram de 90, 140 e 200°C, respectivamente. Foi calculada a síntese de etileno em $\mu\text{L C}_2\text{H}_4 \text{ kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ em função da concentração de etileno, da massa do fruto, do volume do espaço livre no recipiente e do tempo de fechamento.

A taxa respiratória foi determinada pela quantificação da produção de CO_2 . O ar do mesmo recipiente utilizado para a determinação do etileno será circulado através de um analisador eletrônico de CO_2 , marca Schele. A partir da concentração de CO_2 , do espaço livre do recipiente, do peso do fruto e do tempo de fechamento, foi calculada a respiração em $\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1}\text{h}^{-1}$.

8.2.3 Análises estatísticas

Os dados obtidos na análise de qualidade foram submetidos a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 Degradação do princípio ativo de difeconazol e deltametrina

Os tratamentos não diferiram significativamente na tabela 9, no entanto, numericamente houve redução de mais de 45% de resíduo de difeconazol com a dose 640 ml, na taxa de dez minutos de ozonização. Pode-se observar que apenas a dose de 160 ml seguiu numericamente crescente a porcentagem de degradação de resíduo de difeconazol com o aumento da taxa de ozonização, as demais doses

se mantiveram constantes a degradação de difeconazol. Num trabalho Chen J.Y. et al. (2013), com ozônio, estudou resíduos de permetrina em repolho branco chinês com uma concentração de 3,98 ppm, e foi reduzido para 2,65 ppm quando a repolho foi cortado em pedaços e embebidas em água durante 15 min, resultou em uma eficiência de remoção de 33,5% de permetrina em água por imersão, quando os repolhos foram tratados com ozônio durante 15 minutos, a concentração de permetrina reduziu 1,92 ppm para uma eficiência de remoção de 51,8%, abaixo das normas em matéria de limites de resíduos de pesticidas em alimentos de 2,0 ppm. Assim, a eficiência de remoção de permetrina com ozonização vegetal foi 18,3% superior à da convencional absorção da água para o mesmo período.

Em um trabalho realizado por Wu (2014), com ozonização em brássica, com três tipos de resíduos de agrotóxicos, mostraram um efeito significativo da remoção. A taxa de remoção aumentou com o tempo de tratamento. Segundo o autor, os resultados mostraram que a eficiência de remoção de resíduos de pesticidas pelo ozônio era dependente do tempo de tratamento com ozônio e o tipo de pesticidas o mesmo relatou que existem grandes diferenças na taxa de cialotrina e cipermetrina onde a degradação de agrotóxicos com características rápidas e eficientes, após a introdução de ozônio a 5 min, degradou 72,9% e 77,8%, respectivamente. Este trabalho também relatou que o paratião que possui a meia vida em 108 dias, mais estável na natureza. O efeito do tratamento com ozônio sob as mesmas condições que anteriormente, dois tipos diferentes de agrotóxicos, o que leva ao ozônio 5 min remoção paratião de apenas 34,8%, seguido de remoção com o tempo de 60 min após cialotrina, permetrina e paratião cloro eficiência de remoção de cianeto de até 62,9%, 68,3% e 55,9% respectivamente.

Segundo o autor, no início dessa experiência, a adição ao ozônio teve efeito de remoção de agrotóxicos. No entanto, também foi para promover a solubilidade do agrotóxico em água. Os resíduos de agrotóxicos diminuíram rapidamente num curto espaço de tempo. Alguns agrotóxicos com o tempo são adsorvidos sobre a superfície de produtos hortifrutícolas, e o ozônio tem como papel reduzir gradualmente. Segundo Wu (2014), o processo de remoção de agrotóxicos pode ser acelerado através da introdução contínua de ozônio, a cipermetrina, cialotrina e paratião foram removidos por ordem decrescente de eficiência.

Nos resultados, desse estudo podemos observar em que a maior concentração de difeconazol, teve a maior degradação do fungicida, este resultado

pode ser explicado possivelmente por ter a maior concentração do mesmo, localizada na epiderme. Segundo Balawejder. M (2013) a eficiência de lavagem é dependente de vários fatores, tais como localização de resíduos no interior do fruto, do tempo que passou pela exposição ao ingrediente ativo e solubilidade em água de particular resíduo. Outro fator a ser observado neste resultado, mostra que mesmo utilizando quatro vezes a dose recomendada, não atingiu o limite máximo de resíduo (LMR) que é de 0,5 a máxima atingida foi de 0,403 utilizando quatro vezes a dose recomenda. Com isso, pode-se afirmar que independente da dose utilizada o tempo de carência de 66 horas, está suficientemente pra a dissipação do fungicida em campo, este resultado corrobora com o que diz Wang et al. (2008) que monitoraram a dissipação do difeconazol em couve chinesa e mostraram que este se dissipa rapidamente com meia-vida de 6,6 - 7,8 dias. Mukhopadhyay et al. (2011) mostraram que a meia-vida de difeconazol em pimentões é ainda menor, cerca de 2,15 a 2,32 dias.. Além disso, o tratamento de simulação de colheita realizada um dia antes do período de carência mostrou que em 24 horas, obteve-se um resíduo maior de mais de 50 % nos tratamentos que foram respeitados o tempo de carência.

Tabela 9 - Concentração (mg kg⁻¹) e taxa de degradação do princípio ativo difeconazol em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

i.a (g/ha)	Tempo de exposição (minutos)										
	CA	0		10		20		40		Média	
	Conc	Conc.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	
15	0,116	0,060	0,055	8,33	0,043	28,33	0,044	26,66	0,050 b	21,10	
30	---	0,121	0,093	23,14	0,094	22,31	0,100	17,35	0,102 b	20,96	
60	---	0,403	0,220	45,45	0,250	38,01	0,223	44,62	0,274 a	42,69	
Média		0,194ns	0,122		0,129		0,122				
Controle					0						

ns. não significativo ($P \leq 0,05$)

CA. Colheita antecipada

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

(Conc/Dreg) Concentração/Degradação

O composto deltemetrina, praticamente foi dissipado totalmente no campo, (Tabela 10) independente da dose utilizada, todas as concentrações ficaram abaixo dos níveis de limite máximo de resíduo (LMR) que é de 0,1 sendo que a maior concentração de 0,014. Esse resultado nos mostra que a deltametrina tem um período de meia vida curto em condições ambientais não importando a dose aplicado em campo.

Tabela 10 - Concentração e taxa de degradação do princípio ativo deltametrina em frutos de pimentão submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS. 2016.

i.a (g/ha)	Tempo de exposição (minutos)							
		0		10		20		40
	CA	Conc.	Conc.	Degr.	Conc.	Degr.	Conc.	Dreg.
2	--	0,003	n.d	--	n.d	--	n.d	--
4	--	0,011	n.d	--	n.d	--	n.d	--
8	--	0,014	n.d	--	n.d	--	n.d	--
Controle				0				

n.d.= Não detectado, ou seja, menor que o limite de detecção.

CA. Colheita antecipada

(i.a) Ingrediente ativo

(Conc/Dreg) Concentração/Degradação

9.2 Qualidades físicos - químicas

Os tratamentos de dose e taxa de ozonização não obtiveram efeitos significativos ($P \leq 0,05$) em sst, Ph, acidez e perda de massa nos apêndices N, O,P e K. Estes resultados pode-se afirmar que o ozônio não afeta a qualidade dos pimentões tratados com ozônio.

Um estudo de Fernanda F. Heleno et al (2015), que trabalhou com uva mostrou que os parâmetros de qualidade das amostras controle e das amostras tratadas com ozônio nas concentrações de 2,0 e 3,0 mg L⁻¹, apenas a acidez e conseqüentemente o pH dos frutos apresentaram diferença significativa entre as amostras controle (sem tratamento) e as tratadas com 2,0 mg L⁻¹ de ozônio durante o armazenamento. Esse estudo ainda mostrou que o aumento da preservação da qualidade do fruto tratado com ozônio na concentração de 2 mg L⁻¹, pois segundo o autor, além de não ter sido observada alterações significativas dos outros parâmetros, a acidez se manteve constante por um período maior do que aquelas frutas sem tratamento.

Outro trabalho que corrobora com esses resultados foi um estudo realizado por de Alexandre e Elisabete M.C et al. (2012) que teve como objetivo estudar o efeito do ozônio sobre a qualidade dos grãos frescos de corte verde (*Phaseolus vulgaris*, L.) e pimentões verdes e vermelhos (*Capsicum annum*, L.). As amostras foram imersas em água ozonizada e não-ozonizadas e removidas após diferentes períodos de até 180 minutos. O resultado deste experimento mostrou que o tratamento com ozônio só afetou o pH e textura (fraturabilidade) de pimentão vermelho (ao nível de significância de 1%). O outro fator de qualidade não foi significativamente influenciado pelo ozônio. Em relação a perda de massa, Fernanda

F. Heleno et al. (2015), que trabalhou com morango ozônizado não encontrou resultado que afetasse a perda de massa dos morangos.

Para a variável vitamina C, ocorreu efeito significativo com o tempo de ozonização (Tabela 12), apenas para a taxa de ozonização de 10 minutos para os demais tempos não ocorreu diferença em relação a testemunha.

Alguns trabalhos também encontraram resultados semelhantes de acordo com Souci et al. (1986), a concentração de tomate em ácido ascórbico pode atingir valores de cerca de 24,4 e / 100 g. No entanto, os valores de ácido ascórbico foram menores, provavelmente devido ao fato de que este ácido é altamente suscetível a deterioração oxidativa sob stress abiótico aguda, um processo acentuado pelo processamento mínimo como (CHAUHAN et al., 2011) . Porém, segundo Aguayo et al (2013), que estudou a qualidade de fatias de tomate desinfetados com água ozonizada, o ácido ascórbico, diminuiu apenas com o tempo de armazenamento. No entanto, outros autores descobriram uma influência do tratamento com ozônio em níveis de ácido ascórbico. Por exemplo, Aguayo et al. (2006) relatou uma preservação do ácido ascórbico quando cortados em fatias de tomate foram desinfetados com gás de ozônio. No entanto, Chauhan et al. (2011) obteve uma redução no conteúdo de ácido ascórbico em fatias cenouras lavadas em ozônio (O_3 200 mg / h durante 10 min). Com esses resultados, pode-se concluir que, os resultados irão mudar dependendo da matriz e da dose, duração e tratamento de ozonização.

A dose teve efeito significativo apenas na dose quatro vezes maior que a recomendada neste trabalho.

Tabela 11- Médias do teor de vitamina c em pimentão em função do tempo de ozonização e doses crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.

Tempo (min)	0	10	20	40	Controle
	80,13 a	65,44 b	74,78 a	81,73 a	77,30 a
i.a (g/ha)	15 + 2 71,17 b	30 + 4 71,06 b	60 +8 84,32 a	Controle 84,32 a	

̂Médias seguidas pela mesma letra minúsculas não diferem entre si pelo teste.Tukey ($P \leq 0,05$).
(i.a) Ingrediente ativo

9.3 Tempo de prateleira

9.3.1 Produção de etileno

Em relação ao etileno, ocorreu efeito significativo apenas para os dias após a colheita (Tabela 13), os tratamentos, dose e taxa de ozonização não obtiveram efeito significativo no etileno. Uma das possíveis explicações para este resultado poderia ser atribuído que o pimentão é um fruto não clima térreo, sendo assim, a lavagem dos frutos com ozonização não afetaria a redução do etileno. No entanto, estudos com outras hortifrútículas mostraram que o ozônio reduz a produção do etileno, Segundo Asgar Ali (2013), o ozônio reage rapidamente com etileno, e para aquelas frutas que beneficiam de etileno remoção durante o armazenamento (banana, mamão e caqui). Sendo assim o ozônio pode ser considerado uma ferramenta com potencial para estender vida de armazenamento. Um trabalho realizado por L. J. Skog e C. L. Chu, (2001) concluiu que a falta de qualquer diferença nas concentrações de etileno internos ou a qualidade dos frutos resultantes de tratamento com ozônio das maçãs tenderia a indicar que o etileno estava a ser oxidada em vez de uma possível diminuição na produção de etileno. Geradores de ozônio pode ser de maior utilização em locais onde frutas produtoras de etileno (maçãs e as pêras) e frutas e vegetais sensíveis de etileno (por exemplo, brócolos) pode ser armazenado na mesma sala.

Tabela 12 - Média de produção de etileno em função de tempos de ozonização e concentrações crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.

Tempo (min)	0	10	20	40	Controle
	0,49 ns	0,58	0,57	0,46	0,28
i.a (g/ha)	15 + 2 0,41 b	30 + 4 0,47 b	60 +8 0,70 a	Controle 0,28 b	

ns. não significativo ($P \leq 0,05$)

*Médias seguidas pela mesma letra minúsculas não diferem entre si pelo teste.Tukey

(i.a) Ingrediente ativo

9.3.2 Taxa de respiração

A respiração teve efeito significativo com o tempo de armazenamento (Tabela 14), a produção de CO₂ diminuiu, isso pode ser explicado pela redução do metabolismo do fruto, em relação a taxa de ozonização houve diferença significativa apenas na taxa de 10 min no tempo ozonização, para os demais tempo não houve diferença em relação a testemunha.

Rodoni, L et al. (2010), estudou ozônio gasoso em tomate, os resultados na taxa de respiração mostrou um aumento transitório imediatamente após o tratamento, mas não foram encontradas diferenças entre o controle e os frutos tratados mais tarde.

Tabela 13 - Média de taxa de respiração em função de tempos de ozonização e concentrações crescentes submetido a campo de difeconazol e deltametrina. Santa Maria, RS.2016.

Tempo (min)	0	10	20	40	Controle
	19,39 bc	23,40 a	22,19 ab	21,37	16,68
i.a (g/ha)	15 + 2	30 + 4	60 + 8		Controle
	20,61 ab	22,21 a	21,95 a		16,68 b

ns. não significativo ($P \leq 0,05$)

*Médias seguidas pela mesma letra minúsculas não diferem entre si pelo teste.Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

9.3.3 Cor

A taxa de ozônio afetou significativamente apenas no tempo dez minutos de ozonização (Tabela 15) na dose duas vezes maior que a recomendada, nos demais tempos de ozonização não tiveram diferenças significativas em relação à testemunha. Com relação a efeito da dose, ocorreu diferença significativa apenas no tempo 20 minutos com o dobro da dose recomendada. Os demais tratamentos não foram significativos.

Tabela 14 - Variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

i.a (g/ha)	Tempo (minutos)				Média
	0	10	20	40	
15 + 2	NS 34,89 ns	NS 36,13	A 36,07	A 36,85	35,98
30 + 4	34,65 b	37,13 a	B 33,92 b	AB 34,97 ab	35,17
60 + 8	35,43 ns	35,49	AB 35,81	B 34,29	35,18
Média	34,89 ns	36,25	35,27	35,37	
Controle	34,31				

Ns: Não significativo ($p \geq 0,05$).

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

Para a variável h o tempo de ozonização teve diferença significativa (Tabela 16), no tempo 20 min na primeira dose, no tempo dez min na segunda dose e no tempo 20 min na terceira dose em relação à testemunha. Em relação aos tratamentos de doses apenas no tempo de 20 min ocorreu efeito significativo.

Tabela 15 - Variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

i.a (g/ha)	Tempo (minutos)				Média
	0	10	20	40	
15 + 2	NS15,14 b	NS17,69 ba	A 17,99 a	NS17,11ab	16,98
30 + 4	15,21 b	18,72 a	B 14,39 b	15,89 b	16,05
60 + 8	15,15 ab	16,52 ab	A 17,73 a	15,01 b	16,10
Média	15,17 b	17,64	16,70 ab	16,00 b	16,15 ab
Controle	16,15				

ns Não significativo ($p \geq 0,05$).

*Letras minúsculas comparam os níveis do fator tempo de exposição ao ozônio dentro de cada dose e letras maiúsculas comparam doses dentro de cada tempo de exposição ao ozônio. Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas e médias antecedidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

Na variável c o tempo de armazenagem não influenciou no tempo de armazenamento (Tabela 17), e no tempo de ozonização teve efeito significativo apenas no tempo dez min de ozonização.

Tabela 16 - Média de Variação Δc (croma) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

Tempo (min)	0	10	20	40
		12,44 b	13,99 a	13,64 ab
i.a (g/ha)	15 + 2	30 + 4	60 +8	controle
	13,63	13,01	13,13	12,58

ns. não significativo ($P \leq 0,05$)

*Médias seguidas pela mesma letra minúsculas não diferem entre si pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

(i.a) Ingrediente ativo

Experiências realizadas por autores mostraram que o ozônio pode favorecer para algumas culturas e para outras não o tempo de prateleira de hortifruticulturas nos parâmetros das cores.

Um trabalho realizado por Skog L. J. e CHU C. L. (2001) em brócolis, quando foi armazenado a 3 ° C na presença de 1,5 a 2 mL L⁻¹ de etileno, o parâmetro 'L' e valores de ângulo de matriz indicou uma mudança de cor de verde para amarelo, tanto para o controle e amostras tratadas com ozônio. Segundo o autor a mudança de cor foi significativamente menor para as amostras tratadas com ozônio. O amarelecimento avaliado nesse trabalho visualmente também foi significativamente menor para as amostras tratadas com ozônio. Segundo o autor o aumento de escurecimento na base (superfície de corte) ocorreu nas amostras tratadas com ozônio, no entanto, o corte dos caules poderia facilmente remover a área marrom. Laisk et al. (1989) afirmou que o ozônio se decompõe na membrana da parede celular e do plasma, em vez de penetrar intercelular. Uma das respostas primárias para o tratamento de ozônio é o aumento da permeabilidade da membrana e a fuga de electrólito (BECKERSON e HOFSTRA 1980; LIEW e PRANGE 1994). O escurecimento observado foi provavelmente um resultado do aumento da permeabilidade da membrana e conseqüentemente perda da compartimentação celular com o aumento da atividade das enzimas oxidativas.

Em pepino o efeito do ozônio L' leitura Pepino The Hunter e o valor do ângulo de matriz indicaram amarelecimento de ambas às amostras tratadas com ozônio e controle, embora não foram detectadas diferenças visuais.

No entanto, em cogumelos Mushroom após 14 d a 4 ° C, cogumelos tratados com ozônio exibiram menores Hunter 'L' leituras do que a leitura inicial. O ângulo de tonalidade da camada de topo dos cogumelos tratados com ozônio foi significativamente menor do que os cogumelos frescos cortados, indicativo de

fitotoxicidade devido ao ozônio. Segundo o autor o índice de escurecimento para os cogumelos tratados com ozônio foi maior do que os cogumelos de controle para o nível superior, mas inferior para o nível mais baixo. O parâmetro Croma do nível inferior das amostras tratadas com ozônio foi igual ao valor inicial.

10 CONCLUSÕES

A ozonização reduz o difeconazol em pimentão, a taxa de ozonização com 10 minutos é suficiente na degradação do mesmo, nos demais tempos não ocorreu aumento de eficácia.

A concentração a campo aumenta proporcionalmente em relação a dose submetida a campo.

O intervalo de segurança é suficiente para a degradação do fungicida difeconazol a campo, mantendo-se dentro dos níveis de limite permitidos, mesmo com a dose quatro vezes maior que a recomenda.

A qualidade dos pimentões não é afetada pela ozonização independentemente pela taxa de ozônio utilizada.

O tempo de prateleira não é afetado pela ozonização.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A oxidação, por ozonização mostrou-se eficiente, principalmente no fungicida piraclostrobina, com degradação de até 64%, sendo mais eficaz do que no fungicida difeconazol, apresentando uma diferença de degradação de 19% de degradação, essa discrepância de degradação pode ser explicada pela estabilidade dos compostos na natureza, onde autores afirmam que a ozonização tem menos eficiência em compostos onde a meia vida é maior. Para o inseticida deltametrina não foi possível verificar a degradação com ozonização, pelo fato de o inseticida dissipar-se totalmente no campo. Nesses dois experimentos pode-se verificar que todos os produtos utilizados ficaram dentro dos limites aceitáveis independentemente da dose submetida a campo. Também, nesses experimentos observou-se que com o aumento da dose submetida a campo houve aumento na concentração de resíduo nos frutos. Outro fator importante mostrado no experimento com pimentão é a importância do intervalo de segurança. Um tratamento que simulou uma colheita com 24 horas antes do período de segurança, teve como resultado o dobro de resíduo de difeconazol. Esses resultados, nos mostram que a degradação natural no campo é eficiente.

Com relação às qualidades físico-químicas dos frutos, observou-se que os principais parâmetros não afetaram negativamente, preservando a qualidade dos frutos, com relação ao tempo de prateleira. O ozônio não aumentou o tempo de prateleira, como relatam alguns trabalhos. Porém, nesse trabalho foi utilizado ozônio gasoso em câmeras de armazenamento, que reagem com etileno. Segundo alguns trabalhos, onde o ozônio foi utilizado em saturação em água e não tiveram resultados favoráveis nesses parâmetros de redução de etileno e respiração que são os principais fatores que diminuem o tempo de prateleira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUAYO E. et al. Quality of tomato slices disinfected with ozonated water *International Food Science and Technology International*, v. 20, n. 3, 2013.
- AGUAYO, E. et al. Quality of tomato slices disinfected with ozonated water *International Food Science and Technology*, v. 47, p. 1652-1656, 1999.
- AGUAYO, E.; ESCALONA, V. H.; ARTES, F. Effect of cyclic exposure to ozone gas on physicochemical, sensorial and microbial quality of whole and sliced tomatoes. *Postharvest Biol. Technol.*, v. 39, n. 2, p. 169-177, 2006.
- 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.
- AGUAYO, E.; ESCALONA, V.; SILVEIRA, A.C.; ARTÉS, F. Quality of tomato slices disinfected with ozonated water. *Food Science and Technology International*, v. 20, n. 3, p. 227-235, 2014.
- ALEXANDRE, E. M. C et al. Effect of ozone on the quality of fresh-cut green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) and bell peppers (*Capsicum annuum* L.). **7º Encontro de Química dos Alimentos**, Viseu, 2005.
- ALEXANDRE, E.; BRANDÃO, T.; SILVA, C. 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.
- ALI, A.; ONG, M. K.; FORNEY, C. F. Effect of ozone pre-conditioning on quality and antioxidant capacity of papaya fruit during ambient storage. *Food Chemistry*, v. 142, p. 19-26, 2013.
- ANVISA, Resíduos de agrotóxicos em alimentos. *Revista Saúde Pública*. n. 2, p.
- AZEVEDO, E. B. **Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino**. Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- AZEVEDO, E. B. **Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química). SC., UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- BALAWAJDER, M. J. Potential of ozone utilization for reduction of pesticide residue in food of plant origin. *Rocz Pannstw Zaki Hig*, v. 64, p. 13-18, 2013.
- BARBONI, T.; CANNAC, M.; CHIARAMONTI, N. Effect of cold storage and ozone treatment on physic chemical parameters, soluble sugars and organic acids in *Actinidia deliciosa*. *Food Chemistry*, v. 121, n. 4, p. 946-951, 2010.

BECKERSON, D. W.; HOFSTRA, G. Effects of sulphur dioxide and ozone, singly or in combination, on membrane permeability. **Can. J. Bot.**, v. 58, p. 451–457, 1980.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J.L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 89, p. 51–65, 2002.

BIOAERONAUTICA. CBB. Disponível em: <<http://www.bioaeronautica.com.br>> Acesso em: 10 outubro. 2013.

CHAUHAN, O. P. et al. Effectiveness of ozone in combination with controlled atmosphere on quality characteristics including lignification of carrot sticks. **Journal Food Engineering**, v. 102, p. 43–48, 2011.

CHELME-AYALA, P.; ELDIN, M.; SMITH. G.; ADANS, C. D. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. **Water Research**. v. 45 ,n. 8, p. 2517–2526, 2011.

CHEN, J. Y. Pesticide residue removal from vegetables by ozonation. **Journal of Food Engineering**, p. 404-411, 2013.

CHIRON, S. et al. Degradation of carbofuran by using ozone UV radiation and advanced oxidation process, **Jornal of Hazardous. Mater**, v. 89, p. 51–65, 2012.
CHIRON, S.; RODRIGUES, A.; FERNADEZ-ALBA, A.; J. CHROMATOGR., A 1998, 832, 97.

CHIRON, S.; RODRIGUES, A.; FERNADEZ-ALBA, A.; J. CHROMATOGR., v.97, p.832, 1998.

ECKENFELDER, W. W. Industrial Water Pollution Control. **McGraw-Hill**, New York, p. 467, 2000.

ERGEN, S. F.; VELIOGLU, Y. S.; AKSU, P. Study of Imidacloprid Degradation on Field-treated Tomatoes using Ozonation. **Journal of Agri Search**, v.2, n.1, p.33-29, 2015.

ESPINOZA, W. Manual de produção de tomate industrial no Vale do São Francisco. Brasília: IICA, Escritório no Brasil, p.301, 1991.

FERREIRA, et al. Impacto de pesticidas na atividade microbiana do solo e sobre a saúde dos agricultores. **Revista Baiana de Saúde Pública**, v. 30, n. 2, p. 309-321, 2006.

GUNTEN V. U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, p. 1469-1487, 2003.

GÜZEL-SEYDIM, Z.; BEVER, P. I.; GREENE, A. K. Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. **Food Microbiology**, v. 21, n. 4, p. 475-479, 2004.

HELENO, F. F. et al. Ozone Treatment for the Removal of Residual Chlorothalonil and Effects on the Quality of Table Grapes. **J. Braz. Chem.**, v. 26, n. 4, p. 687-694, 2015.

IKEURA, H.; KOBAYASHI, F.; TAMAKI, M. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 956-959, 2011.

IKEURA, I.; KOLAYASHI, F.; TAMAKI, M. Ozone microbubble treatment at various water temperatures for the removal of residual pesticides with negligible effects on the physical properties of lettuce and cherry tomatoes. **Food science e Technology**, v. 78, n. 2, 2013.

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.

KU, Y.; CHANG, J. L.; SHEN Y. S., LIN, S. Y. Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation. **Water Research**, v. 32, p. 1957–1963, 1998.

LAISK, A.; KULL, O.; MOLDAU, H. Ozone concentration in leaf intracellular spaces is close to zero. **Plant Physiol**, v. 90, p. 1163–1167, 1989.

LIEW, C. L.; PRANGE, R. K. Effect of ozone and storage temperature on postharvest diseases and physiology of carrots. **J. Am. Soc. Hortic. Sci.**, v. 119, p. 563–567, 1989.

MA, J.; GRAHAM, N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalyze dozonati on influence of radical scavenges. **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3822–3828, 2000.

MALONE S. **Effect of Gaseous Ozone on Antioxidant Content and Color of Sliced Tomatoes**. Master's Thesis, University of Tennessee, 2003.

MASTEN, S. J. et al. Effect of selected pesticides and their ozonation by products on gap junctional intercellular communication using rate liver epithelial cell lines, **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 457- 465, 2001.

MELO, S. C.; PEREIRA, H. S.; VITTI, G. C. Efeitos de fertilizantes orgânicos na nutrição e produção do pimentão. **Horticultura Brasileira**, v. 18, n. 3, p. 200-203, 2000.

- MORENO, J.A. Clima do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura. Diretoria de Terras e Colonização. **Secção de Geografia**, p. 46, 1961.
- MUKHOPADHYAY, S.; DAS, S.; BHATTACHARYYA, A.; PAL, S. Dissipation study of difenoconazole in/on chili fruit and soil in India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87, n. 1, p. 54-57, 2011.
- NADAS, A.; OLMO, M.; GARCÍA, J. M. Growth of Botrytis cinerea and strawberry quality in ozone-enriched atmospheres. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 5, p. 1798-1802, 2003.
- ONG, K.C., CASH, N.J., ZABIK, M.J., SIDDIQ, M., JONES, A.L. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. **Food Chemistry**, p.153–160, 1996.
- PÉREZ, A. G, et al. Effects of ozone treatment on postharvest strawberry quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 1652-1656, 1999.
- REIFSCHNEIDER, F. J. B. Capsicum: pimentas e pimentões no Brasil. Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia/**Embrapa Hortaliças**, 2000.
- RICE, R. P. Applications of Ozone for Industrial Waste water Treatment. **Ozone Science e Engineering**, v. 18, p. 477-515, 1996.
- RODONI L. et al. 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.
- SALVADOR, A. et al. Effect of ozone on postharvest quality of persimmon. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. 443- 446, 2006.
- SANCHEZ M. et al. Respiration rate response of four baby leaf Brassica species to cutting at harvest and fresh-cut washing. **Postharvest Biology and Technology**, v. 47, p. 382–388, 2007.
- SANDERMAN, H.; DIETER, E.; HELLER, W.; Lagenbartel Ozone: an abiotic elicitor of plant defence reactions.**Trends Plant Science**, v. 3, p. 47–50, 1998.
- SHI, J.; MAGUER, M. L. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, p. 1-42, 2000.
- SILVA, S. B. D. et al. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina. Ciências Agrárias**, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011.
- SILVEIRA, A. C. et al. Hot water treatment and peracetic acid to maintain fresh-cut “Galia” melon quality. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 569–576, 2011.

SILVEIRA, A. C.; AGUAYO, E.; ARTES F. Emerging sanitizers and Clean Room packaging for improving the microbial quality of fresh-cut 'Galia' melon. **Food Control**, v. 21, p. 863–87, 2010.

SINDAG (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA SANITÁRIA). Consumo mundial de defensivos agrícolas. Disponível em: <www.sindag.org.br/web/site/xhtml/content/convencoes_coletivas/default.aspx> Acesso em: 13 jan. 2016.

SKOG, L. J.; CHU, C. L. Effect of ozone on qualities of fruits and vegetables in cold storage. **Canadian Journal of plants science**, p. 773-783, 2001.

SMILANICK, J. L. Use of ozone in storage and packing facilities. **Washington tree fruit postharvest conference**, dez., 2003.

SMILANICK, J. L.; MARGOSAN, D. M.; MLIKOTA GABLER, F. B. Impact of ozonated water on the quality and shelf-life of fresh citrus fruit, stone fruit, and table grapes. **Zone. Sci. Eng**, v. 24, n. 4, p. 343-356, 2002.

SOUCI et al. **Modern Lifestyles**, Lower Energy Intake and Micronutrient Status, p. 46, 1986.

SPADOTTO, A. C.; GOMES, F. A. M.; LUCHINI, C. L. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. **Embrapa Meio Ambiente**. Documentos-42, Jaguariúna, 2004.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, N. 8, p. 1830-1834, 2007.

TOLEDO, C. Aplicação direta do ozônio visando a conservação de morangos produzidos na região do alto Jequitinhonha utilizando-se um reator de baixo custo. Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia)- Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unai, 2011.

TUCKER, G. A.; GRIERSON, D. Fruit ripening. **The biochemistry of plants**. v. 12, p. 265-317, 1987.

TZORTZAKIS, N. et al. Impact of atmospheric ozone-enrichment on quality-related attributes of tomato fruit. **Postharvest Biol. Technol**, v. 45, p. 317–325, 2007.

VIDAL, F. J. R. Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización. **Madrid: Ediciones Díaz de Santos**, p. 253, 2003.

WANG, Z. H. et al. Determination and dynamics of difenoconazole residues in Chinese cabbage and soil. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 8, p. 969-972, 2008.

WU, J. G. et al. Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable. **Chemosphere**, v .79, n. 3, p. 803- 809, 2007.

WU. S.; WU, Y.; YAMAKUCHI, S. Removal of Residual Pesticides on Vegetable Surface Using Ozone and Its Effect on Vegetable Quality. **Food Science**, p. 124-128, 2014.

XIONG, Z.; CHEN, G. X.; SUN, D. Pretreatment of heterocyclic pesticide wastewater using ultrasonic/ozone combined process. **Journal of Environmental sciences (China). Sci.**, v. 23, n. 5, p. 725–730, 2011.

YAZGAN, M. S.; KINACI, . **Health Sciences**, v. 38, p. 843, 2003.

YAZGAN, M. S.; KINACI, C. **Water Science .TECH**, v.48, p.511. 2004.

ZHANG, L. et al. Preservation of fresh-cut-celery by treatment of ozonated water. **Food Control**, v. 16, p. 279-283, 2005.

ZHANG, X. et al. Impact of ozone on quality of strawberry during cold storage. **Frontiers of Agriculture in China**, v. 5, n. 3, p. 356-360, 2011.

ANEXOS

ANEXO A - Caracterização química do solo sobre o qual foi instalado o experimento.

Prof. (m)	Ph água	Ca	Mg	Al	(H + Al) Efet. dm ⁻³	CTC	Saturação (%) Al Base	Índice SMP	MO	S (%)	P- Mehlich (%)	
		-----cmol _c dm ⁻³ -----								-----mg dm ⁻³ -----		
0-0,1	5,8	9,7	3,5	0,2	3,9	13,8	1,6 76,1	6,2	3,3	11,0	14,2	

Fonte- laboratório de análise de solo da UFSM

ANEXO B – Gerador de ozônio



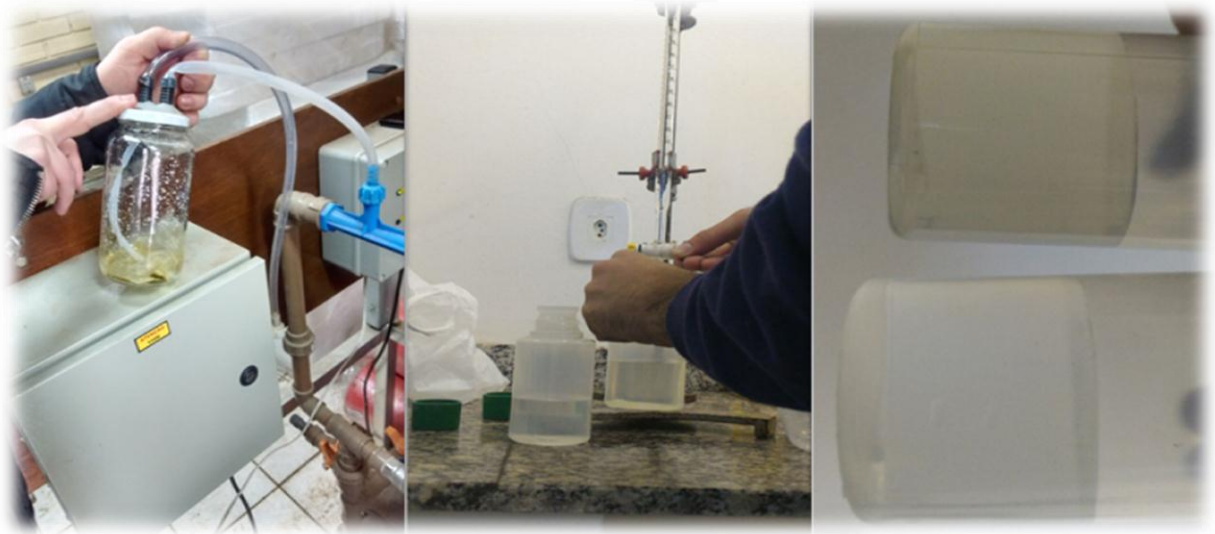
ANEXO C – Submersão dos tomates, para ozonização



ANEXO D – Submersão dos pimentões, para ozonização



ANEXO E – Quantificação de ozônio através do método de iodeto



APENDICES

APÊNDICE A - Análise de variância da Concentração e taxa de degradação de piraclostrobina em frutos de tomate submetidos a diferentes doses de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	18,82	<.0001
Ozônio	3	26	4,67	0,0097
Dose x Ozônio	6	26	0,21	0,9688

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE B - Análise de variância no teor SST dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações, de piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	1,21	0,3142
Ozônio	3	26	1,42	0,2605
Dose*Ozônio	6	26	6,11	0,0004

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE C - Análise de variância no teor de vitamina C em frutos de tomate em função de diferentes concentrações de aplicação submetido a campo, de piraclostrobina e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	3,70	0,0386
Ozônio	3	26	0,24	0,8667
Dose x Ozônio	6	26	3,11	0,0197

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE D - Análise de variância no PH dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações, de piraclostrobina e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água . Santa Maria, RS.2016

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	1,12	0,3400
Ozônio	3	26	1,04	0,3915
Dose x Ozônio	6	26	1,09	0,3921

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE E - Análise de variância no teor acidez dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações, de piraclostrobina e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	52,26	<,0001*
Ozônio	3	26	23,85	0,0001*
Dose x Ozônio	6	26	11,35	0,001*

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE F - Análise de variância na firmeza dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações, de piraclostrobina e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	13,46	<,0001
Ozônio	3	26	5,00	0,0072
Dose x Ozônio	6	26	2,21	0,0746

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE G - Análise de variância na Produção de etileno dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS. 2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	2,57	0,0814
Ozônio	3	104	1,37	0,2570
Dias	6	104	3,96	0,0013
Dose x Ozônio	6	104	1,80	0,1067
Dose x Dias	6	104	2,20	0,0488
Ozônio x Dias	9	104	1,17	0,3188
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,73	0,0450

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE H - Análise de variância na taxa de respiração dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c. Santa Maria, RS. 2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	3,15	0,0471
Ozônio	3	104	77,66	0,0001
Dias	6	104	220,67	<,0001
Dose*Ozônio	6	104	0,55	0,7708
Dose*Dias	6	104	7,06	<,0001
Ozônio*Dias	9	104	2,67	0,0078
Dose*Ozônio*Dias	18	104	0,84	0,6451

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE I- Análise de variância da variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	6,20	0,0029
Ozônio	3	104	17,42	<.001
Dias	6	104	4,51	0,0004
Dose x Ozônio	6	104	6,48	<.001
Dose x Dias	6	104	0,73	0.6282
Ozônio x Dias	9	104	1,14	0,9986
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,95	0,5256

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE J - Análise de variância da Variação Δc (croma) da cor dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	2,04	0,1352
Ozônio	3	104	12,81	<,0001
Dias	6	104	8,36	<,0001
Dose x Ozônio	6	104	3,63	0,0026
Dose x Dias	6	104	1,52	0,179
Ozônio x Dias	9	104	1,73	0,0907
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,11	0,3541

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE L - Análise de variância na variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações de piraclostrobina e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	3,00	0,0540
Ozônio	3	104	20,55	<,0001
Dias	6	104	11,89	<,0001
Dose x Ozônio	6	104	4,88	0,0002
Dose x Dias	6	104	0,54	0,7772
Ozônio x Dias	9	104	0,65	0,7538
Dose x Ozônio x Dias	18	104	0,80	0,6921

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE M - Análise de variância de Concentração e taxa de degradação de difeconazol em frutos de pimentão submetidos a diferentes concentrações de aplicação a campo e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

Fator	nun/gl	den/gl	F	P > F
Dose	2	28	22,09	<0.0001
Ozônio	3	28	1,49	0,2379
Dose x Ozônio	6	28	0,83	0,5568

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE N - Análise de variância no teor SST dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações, de difeconazol e inseticida deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	0,06	0,9450
Ozônio	3	26	1,028	0,8429
Dose x Ozônio	6	26	0,40	0,8715

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE O - Análise de variância no PH dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações, de difeconazol e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Trat	1	26	0,25	0,6182
Dose*Trat	2	26	1,14	0,3353
Ozônio*Trat	3	26	1,45	0,2516
Dose*Ozônio*Trat	6	26	0,66	0,6847

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE P - Análise de variância no teor acidez dos frutos de tomate em função de diferentes concentrações, de difeconazol e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	0,19	0,8278
Ozônio	3	26	0,27	0,8472
Dose x Ozônio	6	26	0,77	0,6017

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE Q - Análise de variância na perda de massa dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações, de difeconazol e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	1,77	0,1900
Ozônio	3	26	1,76	0,1789
Dose x Ozônio	6	26	0,50	0,8049

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE Q - Análise de variância no teor de vitamina C em frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de aplicação submetido a campo, de difeconazol e deltametrina, exposto a tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	26	3,70	< 0001
Ozônio	3	26	0,24	<0001
Dose x Ozônio	6	26	3,11	0,1872

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE R - Análise de variância na produção de etileno dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira. Santa Maria, RS. 2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	4,89	0,0094
Ozônio	3	104	0,55	0,6488
Dias	6	104	12,72	<,0001
Dose x Ozônio	6	104	0,57	0,7564
Dose x Dias	6	104	2,09	0,0600
Ozônio x Dias	9	104	1,47	0,1684
Dose x Ozônio x Dias	18	104	0,46	0,9699

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE S - Análise de variância na taxa de respiração dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água ao longo de sete dias de armazenamento em prateleira a 20 °c . Santa Maria, RS. 2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	1,27	0,2861
Ozônio	3	104	3,64	0,0152
Dias	6	104	16,89	<,0001
Dose x Ozônio	6	104	0,31	0,9304
Dose x Dias	6	104	1,36	0,2363
Ozônio x Dias	9	104	1,47	0,1683
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,11	0,3522

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE T - Análise de variância da variação ΔL (Luminosidade) da cor dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	2,30	0,1049
Ozônio	3	104	2,64	0,0536
Dias	6	104	9,72	<,0001
Dose x Ozônio	6	104	2,64	0,0202
Dose x Dias	6	104	1,00	0,4317
Ozônio x Dias	9	104	0,58	0,8128
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,24	0,2434

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE U - Análise de variância na variação Δh na tonalidade da cor (H) (ângulo tonalidade) dos frutos de pimentões em função de diferentes concentrações de difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	2,21	0,1150
Ozônio	3	104	6,66	0,0004
Dias	6	104	2,49	0,0272
Dose*Ozônio	6	104	3,53	0,0032
Dose*Dias	6	104	1,21	0,3046
Ozônio*Dias	9	104	1,14	0,3428
Dose*Ozônio*Dias	18	104	1,00	0,4676

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.

APÊNDICE V - Análise de variância da Variação Δc (croma) da cor dos frutos de pimentão em função de diferentes concentrações de difeconazol e inseticida deltametrina e tempos de ozonização em água. Santa Maria, RS.2016.

FV	NUM/GL	DEN/GL	VF	P > F
Dose	2	104	1,46	0,2374
Ozônio	3	104	4,85	0,0034
Dias	6	104	3,60	0,0028
Dose x Ozônio	6	104	1,95	0,0799
Dose x Dias	6	104	1,00	0,4305
Ozônio x Dias	9	104	0,44	0,9083
Dose x Ozônio x Dias	18	104	1,05	0,4160

num=numerador, den=denominador, gl=graus de liberdade do erro, F= valor de F calculado.