

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À DEGRADAÇÃO DE
ETILENO PARA CONSERVAÇÃO DE MAMÃO
PÓS-COLHEITA

RUTH EVELYN ROCHA DE SOUZA LOURENÇO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO - UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
DEZEMBRO DE 2016

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À DEGRADAÇÃO DE
ETILENO PARA CONSERVAÇÃO DE MAMÃO PÓS-COLHEITA

RUTH EVELYN ROCHA DE SOUZA LOURENÇO

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.”

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Canela

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO DE 2016

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À DEGRADAÇÃO DE
ETILENO PARA CONSERVAÇÃO DE MAMÃO PÓS-COLHEITA

RUTH EVELYN ROCHA DE SOUZA LOURENÇO

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.”

Aprovada em 20 de dezembro de 2016.

Comissão Examinadora:

Dr. Walter Ruggeri Waldman - UFSCAR

Dr. Jurandi Gonçalves de Oliveira - UENF

Dr. Leonardo Mota de Oliveira- UENF

Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF
(Co-orientador)

Dr^a. Maria Cristina Canela (Doutora em Ciências) - UENF
(Orientadora)

Dedico:

Aos meus amados pais, Feliciano e Luzia, por me incentivarem sempre.

Ao meu esposo Rodolpho, por me amar, apoiar, incentivar e por me fazer feliz.

Ao meu amado filho Theo que me enche de felicidade e entendeu minhas ausências nesse período.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, minha fonte de vida, sem Ele não teria chegado até aqui.

Ao meu marido Rodolpho, um presente de Deus, pelo amor, companheirismo e paciência que sempre me ajudaram a seguir em frente. E por me transmitir segurança e me fazer feliz.

Ao meu filho Theo, um milagre, pela paciência e por me amar incondicionalmente.

Aos meus pais pelo amor, dedicação, incentivo e força para estudar e conquistar. Eles fazem dos meus sonhos, os seus sonhos.

Aos meus irmãos Marlon e João Victor e à minha família, pelo carinho e apoio.

A minha orientadora e amiga prof. Maria Cristina Canela por não ter desistido de mim, por ter confiado mesmo quando eu ainda não era capaz.

A todos os amigos do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental e laboratório 103, difícil citar nomes depois de quase 10 anos, foram muitos amigos.

Ao prof. Marcelo Gomes e ao LCFIS pela orientação e apoio.

Ao prof. Jurandi, ao André e ao laboratório de fisiologia vegetal pela colaboração cedida ao meu trabalho.

À Empresa Caliman S/A pelos frutos cedidos.

Os meus sinceros agradecimentos

SIGLAS, ABREVIações E SÍMBOLOS

UV-A	Ultravioleta - faixa 320 a 400 nm
SAM	S-adenosil L-metionina
ACC	ácido 1-aminoacilciclopropano 1-carboxílico
cv.	Cultivar
CG-DIC	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
COV	Compostos orgânicos voláteis
ppt	Partes por trilhão
1-MCP	1 metilciclopropeno
FH	Fotocatálise heterogênea
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
HPA	Heteropoliácido
P25	Tipo de TiO ₂ em pó
Sol-gel	Tipo de TiO ₂ sintetizado cristalino
UV-VIS	Faixa ultravioleta próximo ao visível
UV-B	Ultravioleta - faixa 280 a 320 nm
ppm	Partes por milhão
UV-C	Ultravioleta - faixa 100 a 280 nm
pH	Potencial hidrogeniônico]
Fv/Fm	Rendimento quântico máximo do fotossistema II
PSII	Fotossistema II
ppmv	Partes por bilhão em volume
PP	Polipropileno
ln/h	Litro normal por hora
By-pass	Passagem alternativa
EF	Eficiência fotocatalítica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resultado da respiração do mamão colhido em diferentes estágios de maturação e armazenados a 23°C durante 9 dias. Fonte: Bron, 2006.	15
Figura 2: Ligação do etileno com receptores superficiais do fruto (adaptado de Keller et al., 2013).	16
Figura 3: Biossíntese do etileno. Fatores que promovem (+) ou inibem (-) a síntese do etileno (Adaptado de Saltveit, 1999).	16
Figura 4: Evolução da coloração do mamão.	17
Figura 5: Parâmetros de coloração.	18
Figura 6: Resultados da evolução da coloração de mamão Golden do trabalho realizado por Correa et al, 2011.	19
Figura 7: Célula fotoacústica.	21
Figura 8: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semiconductor e posterior formação de radicais hidroxila.	26
Figura 9: Esquema de teste de exposição do mamão à radiação UV-A.	30
Figura 10: Foto do polipropileno impregnado com TiO ₂ sol-gel.	32
Figura 11: Reator tubular de vidro contendo o fotocatalisador sobre PP (A) e sobre vidro (B).	33
Figura 12: A–Tampa de teflon com orifícios; B– Reator de vidro com a lâmpada.	33
Figura 13: Esquema do teste fotocatalítico com etileno sintético. 1- Sistema fotoacústico. 2 e 3 – Controladores de fluxo. 4- Filtro de CO ₂ . 5- Filtro de H ₂ O.	34
Figura 14: Reator de alumínio em formato de caixa.	35 36
Figura 15: Sistema para degradação de etileno emitido por frutos (Destaque: reator tubular com as placas e lâmpada para irradiação).	36 37
Figura 16: Evolução visual dos frutos durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.	38
Figura 17: Evolução dos parâmetros de cor L*, a*, b* e ângulo Hue durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.	39
Figura 18: Evolução do parâmetro Fv/Fm durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.	40
Figura 19: Medidas de sólidos solúveis dos mamões expostos à radiação UV-A.	40
Figura 20: Firmeza dos mamões expostos à radiação UV-A.	41
Figura 21: Perda de massa dos frutos tratados e controle em relação ao dia 0.	42
Figura 22: Curva analítica do etileno (concentração x sinal fotoacústico).	43

Figura 23: Degradação de etileno 500 ppbv com PP e estudo de fotólise.	43
Figura 24: Etileno produzido pelo polipropileno.	44
Figura 25: Degradação de etileno 500 ppbv com vidro à 12 °C e 25 °C.	45
Figura 26: Degradação de etileno 0,5; 5 e 10 ppmv nas temperaturas de 12 °C e 25 °C com oito placas de catalisador, massa total de 0,0496 g de TiO ₂ sol-gel.	46
Figura 27: Degradação de etileno 0,5; 5 e 10 ppmv nas temperaturas de 12 °C e 25 °C com duas placas de catalisador, massa total de 0,0124 g de TiO ₂ sol-gel.	47
Figura 28: Taxa de degradação de etileno com 8 (A) e 2 (B) placas com TiO ₂ nos primeiros 12 minutos (0,2 horas).....	48
Figura 29: Emissão de etileno do mamão controle e com FH após 17 dias à 12°C.	50
Figura 30: Emissão de etileno do mamão controle e com FH após 17 dias à 12°C e 2 dias à 25°C.....	50
Figura 31: Diferença do ângulo <i>Hue</i> entre frutos controle e tratado com FH.	52
Figura 32: Evolução visual dos frutos controle e tratado após 6 dias dentro da câmara.	53
Figura 33: Diferença da firmeza do fruto controle e tratado com FH.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de cor e firmeza dos frutos utilizados no teste.	49
Tabela 2: Valores de etileno emitido por frutos em $\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	51
Tabela 3: Valores de umidade e temperatura do teste com frutos.	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	Frutos climatéricos: mamão.....	14
3.1.1	Análise de coloração.....	17
3.1.2	Análise de firmeza.....	19
3.1.3	Análise de etileno.....	20
3.2	Técnicas de conservação pós-colheita.....	22
3.3	Fotocatálise heterogênea.....	24
3.4	Oxidação de etileno por fotocatalise heterogênea.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1	Teste fisiológico do mamão frente à radiação UV-A.....	30
4.2	Teste de degradação de etileno sintético com FH.....	31
4.2.1	Preparação do catalisador.....	31
4.2.2	Teste fotocatalítico.....	33
4.3	Teste de conservação de mamão com fotocatalise heterogênea.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	Teste fisiológico do mamão frente à radiação UV-A.....	38
5.2	Teste de degradação de etileno sintético com FH.....	42
5.3	Teste de conservação de mamão com FH.....	48
6	CONCLUSÕES.....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

RESUMO

Título: Fotocatálise Heterogênea Aplicada à Degradação de Etileno para Conservação de Mamão Pós-Colheita

Autora: Ruth Evelyn Rocha de Souza Lourenço

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva

Palavras Chaves: Fotocatálise, TiO₂, etileno, pós-colheita, mamão, fotoacústica

O mamão é um fruto comercialmente importante em todo o mundo. Sendo este um fruto climatérico altamente perecível é necessário um cuidado desde a colheita até a sua comercialização e exportação. O transporte de mamão para longas distâncias sem perda de qualidade tem sido estudado e uma maneira de atrasar a sua maturação é controlar o efeito do etileno, hormônio importante para os frutos climatéricos. Este trabalho aborda a aplicação da fotocatálise heterogênea (FH), utilizando TiO₂ e radiação UV-A, para a degradação do etileno emitido por mamão. O primeiro teste realizado foi com a exposição de frutos à radiação UV-A, necessária no processo fotocatalítico e os resultados demonstraram que essa radiação afeta a fisiologia do mamão, concluindo que um sistema de aplicação real não pode ter a lâmpada em contato com o mamão. Para os testes iniciais com etileno sintético, o fotocatalisador TiO₂ foi sintetizado na forma sol-gel e suportado em polipropileno (PP) e vidro e irradiado com lâmpada UV-A para degradação inicial de 500 ppbv de etileno. A atividade fotocatalítica foi monitorada pela análise de etileno através de um espectrômetro fotoacústico. O suporte de maior eficiência foi o vidro, sendo escolhido para continuação dos testes, pois observou-se que o polipropileno exposto à radiação UV-A produz etileno. Foram realizados testes com as temperaturas de 12°C e 25 °C e com concentrações de etileno de 0,5 ppmv, 5,0 ppm e 10 ppmv e também foram variadas as placas de fotocatalisador dentro do reator. Os resultados demonstraram que mesmo com uma quantidade pequena de catalisador o sistema é eficiente. Os primeiros testes com frutos realizados em incubadoras sem ajuste fino de temperatura e circulação de ar demonstraram resultados semelhantes entre frutos controle e tratado, porém o suficiente para que o sistema fosse considerado promissor. Então foram realizados testes em câmaras com recirculação de ar, uma como controle e outra passando pelo reator fotocatalítico para tratamento do ar com etileno. Os resultados demonstraram que os frutos cuja atmosfera foi tratada com fotocatálise permaneceram verdes enquanto a maioria dos frutos controle estavam amadurecidos. Estes resultados evidenciam que esta técnica pode ser utilizada em locais de armazenamento ou transporte com a finalidade de manter os frutos verdes por mais dias sem perda de qualidade.

ABSTRACT

Title: Heterogeneous photocatalysis applied to ethylene degradation for post-harvest papaya conservation.

Author: Ruth Evelyn Rocha de Souza Lourenço

Supervisor: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Co-supervisor: Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva

Keywords: photocatalysis; TiO₂; ethylene; papaya; post-harvest; photoacoustic

Formatado: Inglês (Reino Unido)

Papaya is a commercially important fruit worldwide. Being this a highly perishable climacteric fruit, it is necessary to take care from the harvest until its commercialization and export. The transport of papaya to long distances without loss of quality has been studied and one way to delay its maturation is to control the effect of ethylene, an important hormone for climacteric fruits. This work addresses the application of heterogeneous photocatalysis (FH), using TiO₂ and UV-A radiation, for the degradation of ethylene emitted by papaya. The first test was the fruit exposure to UV-A radiation, necessary in the photocatalytic process and the results demonstrated that this radiation affects the physiology of papaya, concluding that a real application system can not have the lamp in contact with the papaya. For the initial tests with synthetic ethylene, the TiO₂ photocatalyst was synthesized in sol-gel form and supported on polypropylene (PP) and glass and irradiated with UV-A lamp for initial degradation of 500 ppbv ethylene. The photocatalytic activity was monitored by the ethylene analysis through a photoacoustic spectrometer. The most efficient support was the glass, being chosen for continuation of the tests, because it was observed that the polypropylene exposed to UV-A radiation produces ethylene. Tests were performed at temperatures of 12 oC and 25 oC and with ethylene concentrations of 0.5 ppmv, 5.0 ppm and 10 ppmv and the photocatalyst plates were also varied within the reactor. The results demonstrated that even with a small amount of catalyst the system is efficient. The first tests with fruits performed in incubators without fine adjustment of temperature and air circulation showed similar results between control and treated fruits, but enough to make the system considered promising. Then tests were carried out in chambers with air recirculation, one as control and another through the photocatalytic reactor for the treatment of air with ethylene. The results showed that the fruits whose atmosphere was treated with photocatalysis remained green while most of the control fruits were ripe. These results evidenced that this technique can be used in storage or transport places with the purpose of keeping fruits green for more days without loss of quality.

1 INTRODUÇÃO

O mamão é um fruto bastante apreciado no Brasil e já é utilizado para a exportação, porém possui curta vida útil. A taxa de respiração de um fruto diminui ao longo do tempo, porém no fruto climatérico (como o mamão) há um aumento da taxa de respiração na fase de amadurecimento que atinge um máximo e depois diminui até a senescência. Durante a respiração, o fruto produz etileno (C_2H_4), catalisando o amadurecimento do fruto. Nesta fase, a medida de etileno e o controle na sua emissão é importante no período pós-colheita, para o aumento do tempo de prateleira (Silva et al., 2003; Hussain et al., 2011; Santos, 2012).

O C_2H_4 é um gás sem cor e sem odor conhecido como o hormônio da maturação, pois é capaz de desencadear uma série de respostas gênicas que resultam no amadurecimento do fruto (Taiz e Zeiger, 2004; Bapat et al., 2010). O uso de tecnologias que diminuem a taxa respiratória dos frutos e controlam o etileno tem sido amplamente estudado e o maior desafio na pós-colheita é reduzir essa velocidade de amadurecimento sem perda de qualidade dos frutos. O controle na emissão deste gás, já tem demonstrado que é possível atrasar o amadurecimento de frutos climatéricos (Chiara et al., 2015; Keller et al., 2013).

A fotocatalise heterogênea (FH) é uma das técnicas utilizadas para oxidação de compostos gasosos. Ela faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POA), no qual a ativação do fotocatalisador ocorre pela sua irradiação com fótons de energia suficiente para promover a transferência de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando elétrons e lacunas que podem se combinar com espécies adsorvidas na superfície do catalisador, tais como água e oxigênio, gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$), altamente reativos capazes de reagir com uma grande gama de compostos orgânicos e inorgânicos.

A fotocatalise heterogênea (FH) já se mostrou eficiente para degradação de etileno, porém, poucos estudos utilizam sistemas contendo frutos (Hussain et al., 2011; Keller et al., 2013; Chiara et al., 2015). A taxa de emissão de etileno, a exposição do fruto à irradiação e os efeitos que a FH pode causar durante o amadurecimento do fruto, não são relatados na literatura. Os trabalhos são realizados na maior parte das vezes com sistemas modelo (Keller et al., 2013). Além disso, muitas vezes as concentrações e temperaturas estudadas não relatam a realidade de armazenamento e transportes dos frutos. Chiara et al. (2015) fez um estudo com tomates, porém fez injeção de etileno nos sistemas para induzir o amadurecimento e

principalmente para poder medir a concentração de etileno durante o processo fotocatalítico. A literatura não apresenta estudos aplicados da FH para o mamão, que possui vida útil curta após a colheita e é um fruto climatérico. Neste trabalho, primeiramente, objetivou trabalhar com baixas concentrações de etileno utilizando o método de espectrometria fotoacústica para monitorar a degradação fotocatalítica. A espectrometria fotoacústica é um método baseado na geração de um sinal acústico a partir da relaxação térmica de moléculas de uma amostra inicialmente excitadas por radiação. A energia liberada no decaimento pode gerar aquecimento periódico no local, provocando um som de intensidade proporcional à quantidade de moléculas na amostra. Além disso, de degradar baixas concentrações, este trabalho também teve como objetivo encontrar um sistema ideal para que a fotocatalise heterogênea, eficiente para degradação de etileno, tenha aplicação direta em ambientes de estocagem e transporte de mamão “Golden”.

2 OBJETIVOS

Estudar a fotodegradação de etileno com TiO_2 sol-gel suportado para utilização em ambientes contendo mamão para conservação pós-colheita.

- ❖ Verificar se a radiação UV-A utilizada para ativar o TiO_2 pode afetar a fisiologia do mamão.
- ❖ Realizar testes de degradação de etileno sintético em baixas concentrações com TiO_2 sol-gel suportado em plástico e vidro.
- ❖ Realizar testes em baixa temperatura, 12°C (como as câmaras de transportes deste fruto) e também à 25°C com etileno sintético.
- ❖ Realizar testes com mamão utilizando a fotocatalise heterogênea para conservação, avaliando a fisiologia do mamão e a eficiência do sistema.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Frutos climatéricos: mamão

Os frutos passam por várias mudanças nas fases de crescimento, amadurecimento e senescência. Esses processos de desenvolvimento já são geneticamente programados e envolvem mudanças fisiológicas, bioquímicas e estruturais que influenciam na cor, aroma, textura e sabor do fruto (Seymour, Taylor e Tucker, 1993). O amadurecimento é uma fase muito estudada na pós-colheita, pois as mudanças nessa fase são mais intensas e influenciam na comercialização do fruto.

O estudo na fisiologia pós-colheita foi iniciado com Kidd e West em 1925, quando eles observaram um aumento na respiração de maçãs enquanto buscavam ótimas condições de armazenamento para estes frutos. Esse aumento foi denominado respiração climatérica (Kidd e West, 1925 apud Rhodes, 1980). Nesta época pouco ainda se sabia sobre o processo respiratório. Na década de 1930, estudos demonstraram que o etileno era produzido naturalmente por maçãs, mas somente nas décadas de 1950 e 1960, com o avanço da cromatografia gasosa, os estudos com etileno evoluíram, fazendo com que este composto fosse considerado o hormônio do amadurecimento (Bron, 2006).

Biale, Young e Olmstead (1954) estudaram o amadurecimento de vários frutos (abacate, manga, laranja, limão, entre outros) e concluíram que a produção de etileno aumentava nos frutos que possuíam a chamada respiração climatérica, mas frutos como a laranja e o limão não possuíam essa elevação na taxa respiratória. Baseados então nesses padrões, os frutos foram classificados em climatéricos e não climatéricos, sendo os últimos aqueles que apresentam declínio gradual na respiração e produção constante de etileno (Biale, Young e Olmstead, 1954; Knee, Sargent e Osborn, 1977; Saltveit, 1999). Os vários estudos confirmam que o amadurecimento dos frutos está diretamente relacionado com a respiração celular e com a produção de etileno, tanto em frutos climatéricos como não climatéricos (Paul et al., 2012).

O mamão, por exemplo, é considerado um fruto climatérico, pois apresenta um aumento acentuado na atividade respiratória e produção de etileno durante seu ciclo vital e, quando colhido no tempo correto, amadurece normalmente fora da planta (Chitarra e Chitarra, 2005; Bapat et al., 2010). Um estudo realizado por Bron em 2006 analisou mamão colhido em diferentes estágios de maturação. Avaliando a produção

de etileno (Figura 1), o fruto colhido no estágio 0, totalmente verde, apresentou um aumento de etileno em dois dias e outro mais acentuado, em 7 dias.

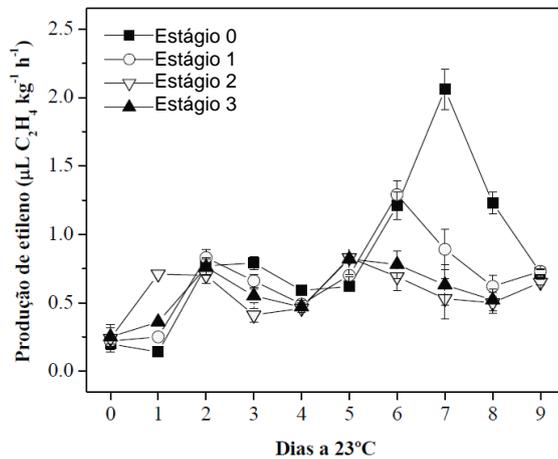


Figura 1: Resultado da respiração do mamão colhido em diferentes estágios de maturação e armazenados a 23°C durante 9 dias. Fonte: Bron, 2006.

O conhecimento apurado sobre o amadurecimento do fruto e a ação do etileno é importante, principalmente porque esta fase e a senescência do fruto estão interligadas. O etileno é capaz de desencadear uma série de respostas gênicas envolvidas na síntese de proteínas responsáveis pelas mudanças durante o amadurecimento e pode acelerar esse processo chegando à senescência mais rapidamente (Saltveit, 1999; Bapat et al., 2010). Isso acontece devido a uma das ações do etileno que é o estímulo indireto à sua própria síntese (Figura 2).

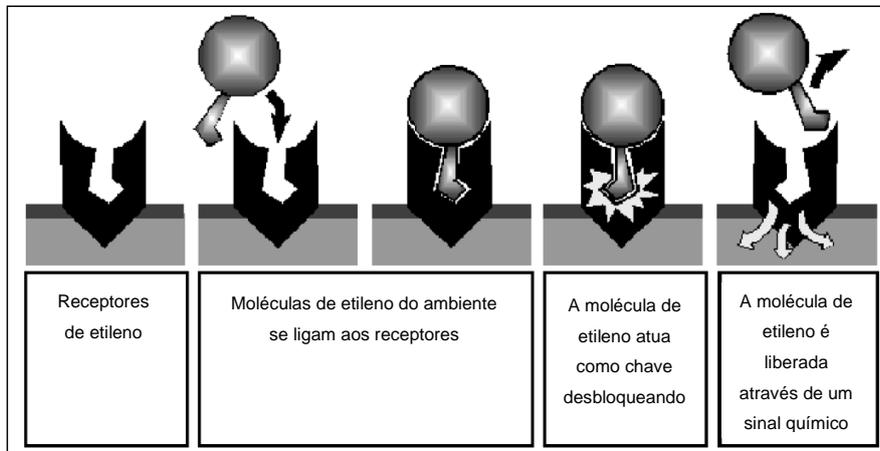


Figura 2: Ligação do etileno com receptores superficiais do fruto (adaptado de Keller et al., 2013).

O etileno é formado a partir do aminoácido metionina (Figura 3), via SAM (S-adenosil L-metionina). O SAM é convertido a ACC (ácido 1-aminoilciclopropano 1-carboxílico), sendo catalisado pela enzima ACC sintase. O ACC é oxidado a etileno através da enzima ACC oxidase (Taiz e Zeiger, 2004).

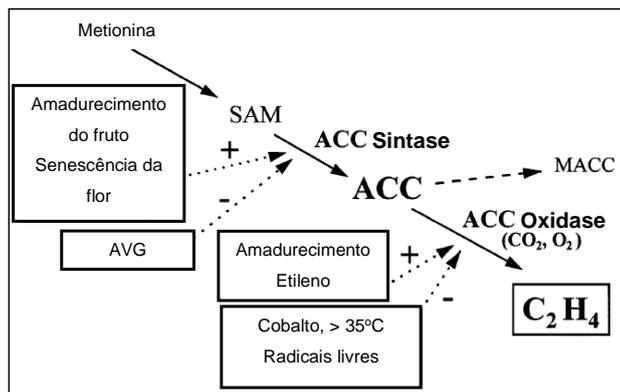


Figura 3: Biossíntese do etileno. Fatores que promovem (+) ou inibem (-) a síntese do etileno (Adaptado de Saltveit, 1999).

Nos frutos climatéricos, o etileno promove aumento da biossíntese das enzimas da sua própria rota metabólica, caracterizando a produção auto catalítica. Portanto, o

etileno é responsável pelo início e aceleração do amadurecimento em frutos climatéricos (Cavalini, 2008) e seu monitoramento no estudo pós-colheita é muito importante.

Além da emissão de etileno, várias transformações ocorrem durante o amadurecimento do fruto, dentre as quais estão a mudança de cor, alteração no metabolismo de carboidratos e amolecimento da polpa (Jain et al., 2003; Fonseca et al., 2007, Bouzayen et al., 2010). No amadurecimento do mamão, estudos comprovam que ocorre aumento no teor de ácidos orgânicos e vitamina C, degradação da clorofila e síntese de carotenóides (mudança de cor) e degradação da pectina, levando a perda de firmeza (Yamanishi, Fagundes e Machado Filho, 2005; Shiga et al., 2009).

A compreensão das várias mudanças fisiológicas durante o amadurecimento fornece subsídios para solução de problemas que afetam a produção, qualidade do fruto e a comercialização (Gallon, Broetto e Silva, 2009). Análises como coloração, firmeza e produção de etileno são essenciais para acompanhar o amadurecimento de frutos climatéricos como o mamão.

3.1.1 Análise de coloração

A forma mais simples e intuitiva de avaliar o estado de maturação do fruto é através da percepção visual, considerando sua cor. No caso do mamão, durante o amadurecimento este passa da coloração verde para uma coloração amarelada (Figura 4).



Figura 4: Evolução da coloração do mamão.

Essas transformações colorimétricas que ocorrem juntamente com o amaciamento do fruto e pico climatérico também podem ser quantificadas de forma indireta por medidas de refletância (Miller & McDonald, 1999). Essa medida de refletância permite atribuir valores numéricos à cor, trabalhando com valores padronizados com relação as fontes luminosas, geometrias de observação e sensibilidade média do olho humano.

As cores também podem ser expressas numericamente utilizando a teoria de cores opostas, a qual leva em conta os parâmetros: L^* - que vai do preto ao branco; o parâmetro a^* - que vai do verde ao vermelho; e o parâmetro b^* - que vai do azul ao amarelo (Figura 5). Instrumentos de medição, como espectrofotômetros e colorímetros, fazem a quantificação desses atributos no espaço de cor $L^*a^*b^*$ e apresentam a informação em termos numéricos. A partir destes parâmetros é possível calcular o ângulo *Hue* segundo a equação 1.

$$h^* = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (\text{Equação 1})$$

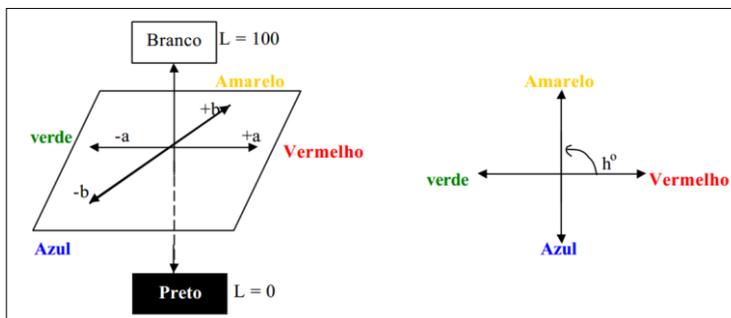


Figura 5: Parâmetros de coloração.

Nos frutos, as mudanças de coloração são decorrentes principalmente da degradação da clorofila e síntese de pigmentos como carotenoides e antocianinas (Tucker, 1993). A perda da clorofila é um fenômeno natural em frutos colhidos, os quais se tornam amarelos devido a continuação da respiração após a colheita (Fioravanço et al., 1994).

O trabalho de Correa e colaboradores em 2011, dentre outros resultados, demonstrou a evolução dos parâmetros de cor de mamões Golden com e sem tratamento com ozônio (Figura 6), para demonstrar que o ozônio acelera a maturação do mamão. Os parâmetros $L^*a^*b^*$ sempre aumentam e o ângulo *Hue* sempre diminui durante o amadurecimento do fruto. Porém neste trabalho, observa-se que após 150 horas, cerca de 6 dias, os parâmetros dos frutos expostos ao ozônio ficaram além dos valores controle, indicando que os frutos expostos estavam mais maduros (Correa et al., 2011).

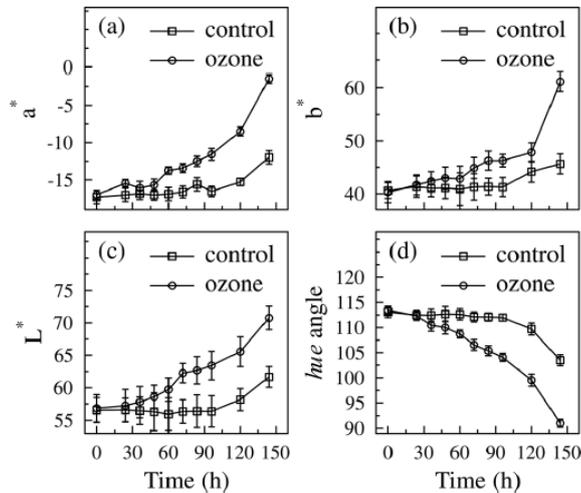


Figura 6: Resultados da evolução da coloração de mamão Golden do trabalho realizado por Correa et al, 2011.

3.1.2 Análise de firmeza

A firmeza da polpa também pode indicar o estágio de maturação do fruto já que o amolecimento da polpa é um processo natural durante o amadurecimento. Os frutos possuem substâncias pécticas (pectinas) em sua parede celular que sofrem despolimerização durante o amadurecimento levando ao amaciamento do fruto (Lazan, Selamat e Ali, 1995; Brummel e Labavith, 1997). Estudos de Paull, Gross e Qui (1999), demonstraram as mudanças que ocorrem na parede celular de frutos de mamão cv. 'Sunrise' durante o seu amadurecimento e relataram que em frutos mais verdes, as moléculas de pectina encontravam-se maiores e a firmeza do fruto era alta. Já em frutos com 30% de coloração amarela, um terço das moléculas de pectina encontravam-se com dimensões menores e, finalmente em frutos com 100% de coloração amarela, grande parte das moléculas de pectina estavam degradadas a tamanhos médios e pequenos e a firmeza do fruto caiu mais de 10 vezes. A conclusão foi que o amadurecimento do fruto é acompanhado do amolecimento da polpa devido às mudanças drásticas na estrutura e composição da pectina (Lazan, Selamat e Ali, 1995; Paull, Gross e Qui, 1999). A textura do fruto é afetada também pela perda de massa que ocorre principalmente devido à perda de água e consequente

amolecimento dos tecidos, tornando-o mais suscetível a deterioração, além da alteração de cor e sabor.

As medidas de firmeza são baseadas na resistência do fruto à penetração, seja no rompimento da casca ou somente na polpa. Essa análise representa o grau de resistência do fruto em relação à movimentação, danos e desenvolvimento de micro-organismos (Embrapa, 2016).

A firmeza do fruto é realizada aplicando o penetrômetro sobre a casca em direção ao interior da polpa. Normalmente são realizadas 3 medidas na região equatorial do mamão. A firmeza da polpa é realizada com o fruto cortado na região equatorial e o penetrômetro é usado na região central entre a casca e a semente.

A firmeza da polpa tem relação direta com o amadurecimento e pode chegar a um valor de 140 N no estágio 0, bem rígida, e cair para valores abaixo de 20 N após 5 dias a 23°C, ponto de consumo (Bron e Jacomino, 2009).

3.1.3 Análise de etileno

O etileno é uma molécula simples (C_2H_4), porém de grande importância em processos fisiológicos de crescimento de plantas e amadurecimento de frutos.

Sua análise convencionalmente é feita através da cromatografia a gás, com detector de ionização em chama (CG-DIC). Apesar de ser uma técnica satisfatória para análise de COVs (compostos orgânicos voláteis), dependendo da concentração é necessária uma etapa prévia de pré-concentração (Kuster, Harren e Gouw, 2005).

Para análise de etileno emitido por frutos, o limite de detecção do equipamento deve ser baixo. O etileno emitido por mamão, por exemplo, nos estágios iniciais chega a $1\mu L.kg^{-1}.h^{-1}$ (Bron, 2006). Os trabalhos mais antigos analisavam concentrações entre 300 e 1000 ppmv (Fu et al, 1996; Park et al, 1999, Hussain et al, 2011), mas com o avanço da cromatografia já é possível analisar concentrações entre 0,25 e 4 ppmv (Nielsen et al., 2015).

Com o surgimento de técnicas como a espectroscopia fotoacústica, a análise de etileno ficou mais robusta e sensível à níveis de concentração em partes por trilhão, ppt (Harren et al, 1990). Além disso a medida é bastante rápida e portanto, a coleta de dados é rápida (10 segundos ou menos), além da possibilidade de amostragem no

campo com sistemas portáteis (Kuster, Harren e Gouw, 2005; Haren e Cristescu, 2013).

O efeito fotoacústico é a geração de um sinal acústico a partir da relaxação térmica de moléculas de uma amostra (Figura 7), inicialmente excitadas por radiação. As moléculas que recebem radiação têm seus níveis de energia eletrônica, vibracional e rotacional excitados. Quando essa energia é liberada no decaimento pode gerar aquecimento periódico no local, provocando um som de intensidade proporcional à quantidade de moléculas na amostra (Almond e Patel, 1996)

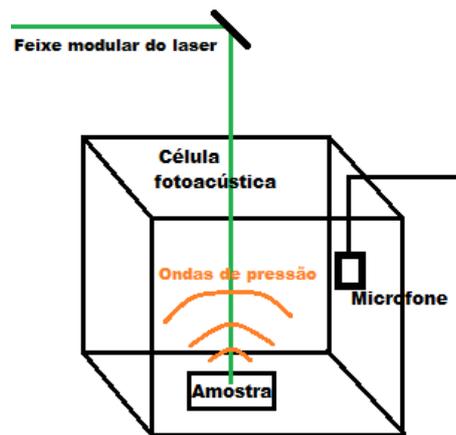


Figura 7: Célula fotoacústica.

O desenvolvimento da técnica através de amplificadores e fonte de luz em comprimento de onda específico permite detectar traços de concentrações de gases na ordem de partes por trilhão, ppt (Harren et al, 1990). Outra vantagem da técnica, diferente da cromatografia gasosa com detector de ionização em chama, é que é uma análise não destrutiva podendo ser aliada a outras técnicas (Persijn, 2001).

Um trabalho realizado por Oliveira Jr e colaboradores em 2006 analisou o etileno emitido por mamão para verificação do pico climático através de um espectrômetro fotoacústico que utiliza a luz de um laser de CO₂ (com 80 linhas de emissão sintonizáveis) como fonte de excitação. Ao absorver a luz laser nas linhas 10P14 ($\lambda=10,532\text{mm}$) e 10P12 ($\lambda=10,513\text{mm}$), as moléculas de etileno passam para um estado excitado e, ao decaírem para os seus estados fundamentais, por processos não-radiativos, fazem com que se aumente a pressão dentro da câmara onde estão sendo analisadas. As flutuações geram ondas mecânicas de som, que são detectadas

por um microfone de alta sensibilidade, colocado no interior da câmara de análise. Esse conjunto, câmara de análise e microfone, é denominado célula fotoacústica. A intensidade do som detectado é proporcional à concentração do gás estudado (Oliveira Jr et al., 2006).

3.2 Técnicas de conservação pós-colheita

A intensidade das reações bioquímicas durante o amadurecimento influencia a velocidade com que os frutos atingem a senescência. Desse modo, o controle da respiração, se torna essencial para a manutenção da qualidade e para o prolongamento da vida dos frutos depois de colhidos (Chitarra e Chitarra, 2005).

A refrigeração é o método mais comum de controle de amadurecimento, pois diminui a velocidade das reações enzimáticas relacionadas a respiração, diminuindo as perdas pós-colheita. De acordo com Kader (2002), a atividade respiratória do mamão é de aproximadamente 15-35 mL CO₂ kg⁻¹ h⁻¹ a 20°C e diminui para 4-6 mL CO₂ kg⁻¹ h⁻¹ quando o fruto é colocado à 10°C. Porém, An e Paull (1990) fizeram estudos com estocagem de mamão à temperatura baixa submetendo os frutos à temperatura de 10°C por 14 dias. Após este período os frutos foram colocados à temperatura ambiente e amadureceram mais rapidamente do que mamões que não foram refrigerados (An e Paull, 1990; Kader, 2013).

O controle do etileno, devido à sua alta influência no processo de respiração, também é uma alternativa para atrasar o amadurecimento e conseqüentemente aumentar o tempo de prateleira de frutos climatéricos como o mamão. Esse controle pode ser realizado inibindo a síntese do etileno no fruto através de modificações genéticas ou tratamentos químicos. Outros métodos usando compostos capazes de absorver o etileno após ele ter sido emitido pelo fruto e impedindo que os receptores de etileno na superfície do fruto desencadeiem maior produção de etileno e amadurecimento mais rápido, também são utilizados (Keller et al., 2013).

Um composto estudado como tratamento químico nesta área é o 1-metilciclopropeno (1-MCP), que se liga permanentemente ao sítio de ligação do etileno na célula, evitando o desencadeamento dos processos fisiológicos do amadurecimento (Jacomino et al., 2007). O 1-MCP é um gás liberado quando sua formulação comercializada em pó é misturada à água. Esta solução é colocada em ambientes que contém o fruto.

Bron e Jacomino (2009) estudaram o atraso no amadurecimento de mamão através da utilização de 1-MCP e refrigeração e constataram que os frutos tratados com 1-MCP apresentaram menor taxa de emissão de etileno, porém, firmeza maior do que os frutos controle. Os próprios autores afirmam que o 1-MCP pode não somente atrasar, mas bloquear o amadurecimento do mamão e que este deve ser utilizado com cautela. Outros trabalhos já apresentaram resultados similares confirmando que o bloqueio do amadurecimento do mamão pode ocorrer (Jacomino et al., 2007; Trevisan, 2012) e, portanto, não é viável para a aplicação em processos de conservação pós-colheita devido à instabilidade do resultado esperado.

A atmosfera controlada também tem sido utilizada para controle de amadurecimento de frutos pois é uma técnica considerada versátil e simples (Neuwald et al., 2005). Estudos realizados por Anderson em 1979 já demonstraram que baixas concentrações de O₂ e aumento de CO₂ no ambiente, sob atmosfera controlada reduz a síntese de etileno, diminuindo sua ação sobre o metabolismo dos frutos (Anderson, 1979). Porém, altas concentrações de CO₂ e baixas de O₂ podem deixar os tecidos dos frutos danificados pelo metabolismo anormal, uma vez que atmosfera com concentração de O₂ menor do que 3% provoca distúrbio fisiológico no fruto devido ao aumento de CO₂ durante o armazenamento (Wankier et al., 1970; Martins, 2005).

Fonseca (2002) estudou atmosfera controlada para mamão "Golden" e observou que ao final dos 20 dias de armazenamento sob atmosfera controlada (3% de O₂ e 3% de CO₂ ou 3% de O₂ e 6% de CO₂), os frutos apresentaram-se menos firmes e mais pigmentados (Fonseca, 2002). Em 2014, Martins, Barbosa e Resende estudaram a estocagem de mamão em ambiente refrigerado a 13°C e atmosfera modificada com diferentes níveis de O₂ (3%, 6% e 20,8%) e CO₂ (0,1%, 6%, 12%). Os resultados demonstraram que o amadurecimento do mamão foi atrasado em quase 3 vezes em relação ao controle quando o nível de O₂ era de 3%, enquanto a variação de CO₂ não foi significativa. Além disso, eles concluem que a própria refrigeração também contribuiu para o atraso da maturação dos frutos (Martins, Resende e Barbosa, 2014).

A conservação pós-colheita do mamão ainda tem desafios e não há uma regra geral quanto a melhor composição de uma atmosfera controlada, pois as diferentes variedades do mamão possuem respostas fisiológicas diferentes e imprevisíveis para níveis de O₂ e CO₂ (Saltveit, 2003).

Outra forma de controle de etileno é a utilização de adsorventes como as zeólitas ou carvão ativo, que só transferem o etileno de fase e torna o processo mais oneroso; ou ainda compostos capazes de oxidar o etileno como o permanganato de potássio, KMnO_4 (Vermeiren et al., 1999; Oliveira-Jr et al., 2006; Oliveira, 2011).

Silva e colaboradores (2010) fizeram um estudo com mamão “Golden” armazenado em filmes de polietileno de baixa densidade, nos quais foram incluídos sachês com diferentes doses de KMnO_4 . Os resultados demonstraram que os frutos tratados com KMnO_4 apresentaram menor produção de CO_2 , coloração da casca mais verde e maior firmeza da polpa, quando comparados com frutos sem aplicação de KMnO_4 . Os resultados indicaram que os frutos não tratados tiveram amadurecimento antecipado (Silva et al., 2010). Dos compostos que oxidam o etileno, o KMnO_4 é um dos mais utilizados, porém tem a desvantagem de ser limitante, pois ao ser todo consumido precisa ser resposto e não pode ser utilizado em contato com o alimento, devido à sua toxicidade e propriedades oxidantes que podem atacar a superfície do fruto, além da geração de resíduo na hora do descarte (Taechutrakul, Netpradit e Tanprasert, 2009; Hussain et al., 2011; Keller et al., 2013).

Na busca por alternativas de eliminar o etileno produzido por frutos após a colheita e com a eficiência mostrada pelos processos fotocatalíticos, estudos estão usando a fotocatalise heterogênea para oxidação do etileno à CO_2 e H_2O . No entanto, poucos estudos mostram testes de aplicabilidade e eficiência do processo diretamente com os frutos (Hussain et al., 2011; Keller et al., 2013; Chiara et al., 2015).

3.3 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FH) para oxidação de compostos orgânicos remonta aos anos de 1960, segundo relatos de Ohtani em 2008 (Kato e Mashio, 1964 *apud* Ohtani, 2008; McLintock e Ritchie, 1965). No entanto, os trabalhos para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos surgiram apenas na década de 1980 e 1990, incluindo contaminantes em água e em gases (Pruden e Ollis, 1983; Dibble e Raupp, 1990; Alberici e Jardim, 1997). Desde então, a FH vem sendo muito utilizada para purificação de águas residuais e remoção de contaminantes do ar devido à sua alta eficiência. O funcionamento da FH é baseado na ativação de um semicondutor sólido através do fornecimento de uma energia através da luz, que induz a transição eletrônica entre as bandas BV e BC, através de absorção.

Ao promover a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, uma lacuna (h^+) é formada na banda de valência para cada elétron (e^-) transferido a banda de condução. Os elétrons foto-gerados na superfície podem ser capturados por um aceptor de elétrons pré-adsorvido. O mais comum é o próprio O_2 da atmosfera. As lacunas na BV podem mostrar potenciais oxidantes, na faixa de +0,5 V a +3,0 V, capazes de oxidar o composto alvo. Além da reação diretamente com a lacuna, o potencial redox é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ($\bullet OH$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Linsebigler et al., 1995). Os radicais $\bullet OH$ formados a partir de moléculas de água são altamente oxidantes e não seletivos, portanto, reagem com várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos, mineralizando-se a CO_2 e H_2O e íons inorgânicos menos tóxicos ao ambiente (Canela, 1999).

Existem vários tipos de semicondutores como, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 que podem ser sensibilizados em processos de oxidação e redução por intermédio da luz devido a sua estrutura eletrônica. O TiO_2 é o semicondutor que mais se destaca na FH devido a algumas propriedades como: baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade (Alberici e Jardim, 1997). O TiO_2 possui 3 estruturas cristalinas, anatásio, rutilo e brokita, sendo a melhor atividade fotocatalítica obtida na mistura das fases anatásio e rutilo, com a primeira em maior proporção. O TiO_2 pode ser encontrado comercialmente em forma de pó como o P25, que possui 80% anatásio e 20% rutilo e é comercializado pela Evonik Degussa. Outra forma bastante utilizada é a síntese de um sol-gel obtido a partir de isopropóxido de titânio. Esta forma de TiO_2 possui várias aplicações, devido a formação de nanopartículas do catalisador e aumento de área específica. No entanto, o TiO_2 possui a desvantagem de se tornar ativo somente sob luz UV-VIS, em torno de 360 nm (Wu et al., 2004; Kumar, Fedorov e Gole, 2005).

No caso do TiO_2 , quando o semicondutor é iluminado, as partículas absorvem fótons com energia maior que seu "bandgap" (+3,2 eV) e podem excitar os elétrons para uma banda de condução gerando elétrons livres e lacunas (Figura 8). Como o TiO_2 é nanocristalino, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar e reduzir diversos compostos (Nogueira e Jardim, 1998)

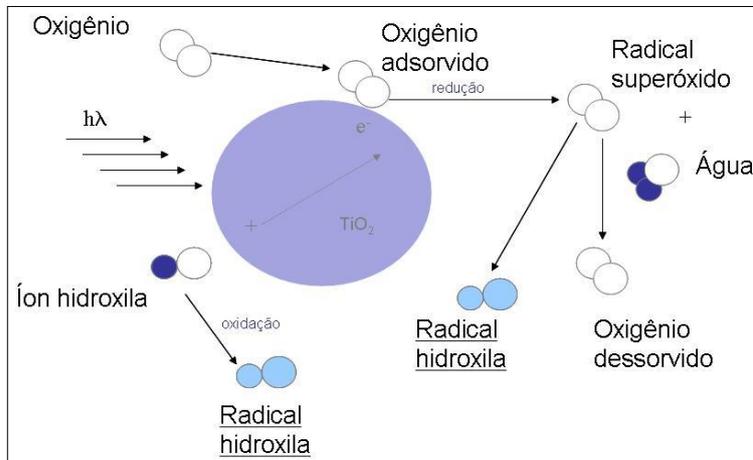


Figura 8: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor e posterior formação de radicais hidroxila.

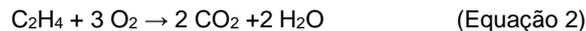
Para aplicações em fase gasosa, o TiO_2 , tanto P25 quanto o sol-gel, devem ser colocados em suportes que não prejudiquem sua atividade a fim de que sejam recuperados e reutilizados. Diferentes tipos de suportes são utilizados como vidro, cerâmica e matrizes poliméricas (Wu et al., 2004; Sanchez et al., 2006).

A procura por um suporte para fotocatalisadores tem sido muito grande com o objetivo de se encontrar algo que seja quimicamente estável, resistente, de fácil manuseio, transparente na região do UV, que promova o contato com o poluente e que possua boa aderência ao fotocatalisador (Portela et al, 2007; Sanchez et al, 2006). A utilização de vidro de borossilicato tem sido muito empregada para suportar o TiO_2 , já que este material apresenta transparência da região do UV próximo e boa afinidade com o TiO_2 (Bennani et al, 2009; Shiraishi e Ishimatsu, 2009; Shiraishi et al, 2009). O emprego de matrizes poliméricas para suportar semicondutores em fotocatalise tem se mostrado muito promissor, pois são materiais transparentes, alguns possuem transmitância na região do UV-A, além de possuir baixo valor agregado e boa mobilidade, proporcionando ao material sua utilização em inúmeras geometrias (Sanchez et al., 2006). Porém, as matrizes poliméricas podem sofrer auto degradação quando irradiadas, pois, além de em alguns casos, absorver radiação, a não seletividade do TiO_2 , pode atacar o próprio polímero, podendo ocorrer a quebra de ligações químicas e conseqüentemente ter um tempo menor de vida (Waldman, 2006; Curcio et al., 2015).

Através de diferentes sistemas e materiais, a fotocatalise heterogênea é considerada uma técnica de alta eficiência, com baixo consumo de energia, podendo ter diferentes aplicações.

3.4 Oxidação de etileno por fotocatalise heterogênea

Um dos primeiros trabalhos que cita a fotocatalise heterogênea para oxidação de etileno é de McLintock e Ritchie, que utilizaram TiO_2 depositado sobre o recipiente de reação para oxidação de etileno à CO_2 e H_2O (McLintock e Ritchie, 1965). O etileno foi um composto alvo utilizado no início da fotocatalise heterogênea em fase gasosa, pois possui uma estrutura simples, possui alta reatividade, além de ser considerado um composto orgânico volátil. Na década de 90, trabalhos como o de Fu e colaboradores (1996) e de Obee e Hay (1997) abordaram a oxidação de etileno à CO_2 e H_2O (Equação 2), utilizando a FH e observaram que a eficiência do sistema era influenciada pela temperatura e vapor d'água, pois estes parâmetros, quando aumentados, podiam melhorar a reatividade do meio fotocatalítico (Fu et al., 1996; Obee e Hay, 1997).



Trabalhos mais recentes também reconhecem a ótima funcionalidade da fotocatalise heterogênea para degradação de etileno com diferentes formas de utilização de TiO_2 e diferentes tipos de suportes e até irradiação visível (Kumar, Fedorov e Gole, 2005; Hussain et al., 2011; Li et al., 2012).

Hussain e colaboradores (2011) citam no título a oxidação do etileno emitido por frutos usando a FH, porém, o próprio trabalho não faz testes com frutos. Eles demonstram uma alta eficiência na degradação de etileno (100 ppm) utilizando um reator submetido à temperatura de 3°C com nanopartículas de TiO_2 irradiadas com luz UV-A e UV-B (Hussain et al., 2011). Não se pode afirmar que o sistema montado neste trabalho pode ser aplicado para conservação de frutos. A baixa temperatura de conservação pós-colheita não poderia ser utilizada com o mamão, por exemplo, que deve ficar no mínimo em 12°C para evitar injúrias causadas pelo frio, como danos na casca, pontos escurecidos na polpa, além de mudança no sabor (Chen e Paull, 1986; Balbino, 2003). A concentração de etileno também é alta comparada ao etileno emitido

por um fruto como o mamão, cuja concentração de etileno varia entre 0,3 e 1,0 ppm (Fu et al., 1996; Park et al., 1999).

Um trabalho recente de Nielsen e colaboradores (2015) descreve um sistema para degradação de etileno através da fotocatalise com nanopartículas de TiO_2 suportado em SiO_2 , utilizando uma lâmpada de 254 nm (UV-C). As concentrações de etileno utilizadas ficaram entre 0,25 e 4,00 ppm usando ar sintético como diluente. Os resultados deste trabalho mostraram que o sistema foi eficiente para mineralizar o etileno à CO_2 e H_2O em todas as concentrações. Porém, o TiO_2 não necessita de radiação tão energética e essa radiação pode prejudicar a saúde do trabalhador no manuseio, gerar O_3 e ainda prejudicar os frutos quando expostos a este tipo de radiação e oxidante (Nielsen et al., 2015).

São poucos os trabalhos na área que investigam a utilização da fotocatalise heterogênea em ambientes de estocagem e transporte. Maneerat e colaboradores (2006) fizeram estudos sobre o amadurecimento de tomate com e sem FH no ambiente de estocagem, porém avaliaram o tempo de amadurecimento, injetando etileno neste ambiente. O tomate controle amadureceu normalmente em duas semanas, enquanto aquele em que foi tratado por FH, teve seu pico climático atrasado, levando quatro semanas para amadurecer. A partir dos resultados das análises de sólidos solúveis, pH e índices de vitaminas não houve diferença entre o grupo controle e em ambiente tratado, demonstrando que esse método atrasa o amadurecimento sem prejudicar o conteúdo nutricional do fruto (Maneerat, 2003 Apud Keller et al., 2013 e Maneerat et al., 2006 Apud Keller et al., 2013).

Em outro estudo realizado por Chiara e colaboradores em 2015 utilizou-se tomates verdes para avaliar a eficiência da degradação do etileno durante o amadurecimento do fruto. O teste foi realizado em fase gasosa dentro de uma câmara de vidro contendo um nano compósito de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e irradiação ultravioleta. A porcentagem de redução de etileno dentro da câmara foi monitorada e os resultados mostraram que o compósito foi eficiente para degradação do etileno e atrasou a maturação dos tomates comparados ao controle. Porém, o trabalho não apresenta detalhes do sistema, de forma que não se sabe se os frutos foram ou não expostos à alguma parte da radiação ultravioleta e como foram feitas as medidas (Chiara et al., 2015).

Não há na literatura estudos aplicados da FH para o mamão, que possui vida útil curta após a colheita e é um fruto climático. Este trabalho tem como objetivo

encontrar um sistema ideal para que a fotocatalise heterogênea, eficiente para degradação de etileno, tenha aplicação direta em ambientes de estocagem e transporte de mamão “Golden”.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Teste fisiológico do mamão frente à radiação UV-A.

Primeiramente, foram realizados 5 experimentos para a exposição do mamão à radiação UV-A, com o objetivo de verificar o efeito fisiológico que esta radiação poderia causar nos frutos, a fim de montar um sistema adequado de FH para degradação do etileno emitido diretamente pelo mamão.

Em cada teste, 16 mamões foram utilizados, sendo 8 expostos à radiação ultravioleta do tipo UV-A (três lâmpadas de luz negra, potência média de $0,6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$) e 8 como controle, sem radiação, mas no mesmo ambiente. O esquema do teste está demonstrado na figura 9. Os primeiros frutos foram comprados em supermercado. Nos outros 4 testes, os frutos foram gentilmente cedidos pela Empresa Caliman Agrícola S/A (Linhares, Brasil). Os frutos são colhidos ainda verdes e passam por um processo de desinfecção de 20 minutos em água à 48°C e mais 20 minutos à 12°C , seguindo protocolos da empresa.

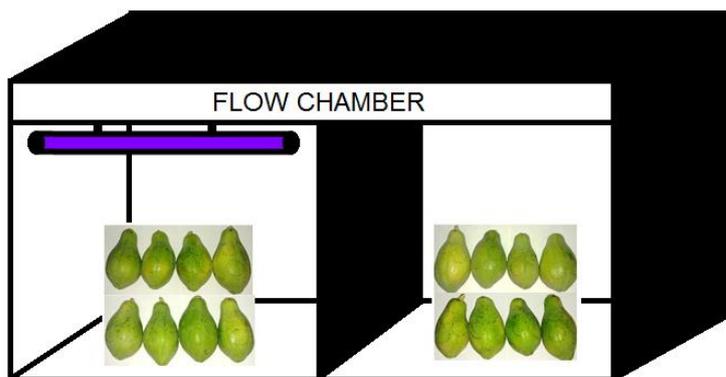


Figura 9: Esquema de teste de exposição do mamão à radiação UV-A

As análises foram realizadas no dia 0, dia 2 e dia 4 após o início de cada teste. Além da coloração, foram analisados o teor de sólidos solúveis (obtido em $^\circ\text{Brix}$), medidas de firmeza da casca do fruto e medidas de fluorescência, que dentre outros parâmetros, informa a relação F_v/F_m (rendimento quântico máximo do fotossistema II), como informação sobre a ação da radiação sobre a degradação dos pigmentos verdes na casca dos frutos. As análises destrutivas não foram realizadas no dia "0".

As medidas da coloração da casca dos frutos foram realizadas através de um colorímetro digital portátil (Croma Meter modelo CR-300, Minolta, Japão) que faz uma média entre três regiões fixas na superfície do fruto exposta à radiação. Através da média das três medidas foram obtidos os parâmetros "L" (luminosidade) "a" (perda da cor verde), "b" (evolução da cor amarela) e h° (ângulo Hue).

As medidas de fluorescência foram realizadas através de um fluorímetro não modulado, modelo *Pocket PEA Chlorophyll Fluorimeter* (Hansatech Instruments – King's Lynn, Norfolk). Os frutos foram deixados no escuro durante 30 minutos para que todos os centros de reação do fotossistema II (PSII) adquirissem a condição de "abertos". Após esse tempo três medidas são realizadas na superfície do fruto (no mesmo local das medidas de coloração), em que um pulso de luz é emitido, excitando as moléculas de clorofila. Em parte dessas moléculas ocorre um decaimento em forma de fluorescência. Com base na emissão da fluorescência da clorofila, variáveis podem ser determinadas e estas fornecem valor quantitativo do funcionamento fotoquímico do sistema fotossintético. Uma delas é a relação F_v/F_m , que significa o rendimento quântico máximo do PSII, ou seja, a eficiência do processo de transferência de energia e atividade do cloroplasto.

A análise de firmeza foi realizada através de um texturômetro digital (*Texture analyser*, modelo TA.XT Express, UK) com sonda de 2 milímetros de diâmetro. A velocidade de penetração da sonda nos frutos é de 1 mm s^{-1} e a medição tem início quando a sonda detecta resistência igual a 0,1 Newton. Foram efetuadas três medições em cada fruto, sempre na região onde os frutos foram expostos à radiação. O teste foi conduzido até 1 cm de profundidade e foi registrada a maior força durante a penetração. Os resultados estão expressos em Newtons.

O teor de sólidos solúveis foi quantificado através de um refratômetro digital (DRBS-300). Duas gotas do suco do mamão, obtido da polpa do fruto, são gotejadas no equipamento que expressa o resultado $^{\circ}\text{Brix}$.

4.2 Teste de degradação de etileno sintético com FH

4.2.1 Preparação do catalisador

A suspensão de TiO_2 sol-gel foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Xu e Anderson (1994), no qual se adiciona o precursor de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ (Aldrich 97%) em uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , Vetec) e

água deionizada. A adição de $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ é realizada à temperatura ambiente e em atmosfera controlada de argônio, sob agitação lenta. A proporção do volume dos reagentes $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ utilizados na síntese é de 900:6,5:74. Durante a etapa de peptização, ocorre a formação de aglomerados brancos, que vão se desfazendo lentamente até a solução se tornar translúcida, levando um tempo de aproximadamente 3 dias, na qual o sol é mantido sob constante agitação e a temperatura ambiente.

O sol obtido é dialisado em membranas de celulose (Aldrich), que são imersas em um béquer contendo água destilada sob agitação suave e constante. A água destilada é trocada diariamente e a diálise é finalizada quando o sol alcança o pH de 3,5. Para aumentar a aderência do filme de TiO_2 na superfície do suporte, 2 gotas de surfactante Triton-X 100 (Aldrich) foram adicionadas à 100 mL de TiO_2 sol-gel.

A suspensão sol-gel de TiO_2 foi impregnada em folha de polipropileno (PP) puro fornecido pela Braskem, livre de estabilizantes. Para os testes fotocatalíticos realizados em um reator tubular, a matriz polimérica foi cortada na forma de um retângulo apresentando 11 cm de largura, 13 cm altura e aproximadamente 0,15 mm de espessura, com cortes retos separados por 1 cm de distância entre si e às bordas do filme (Figura 10).



Figura 10: Foto do polipropileno impregnado com TiO_2 sol-gel.

Antes da impregnação, os suportes foram lavados com acetona (Vetec) e álcool etílico (Vetec, 95%) 1:1, e colocados em banho de ultrassom por 500 segundos. Em seguida, os filmes foram lavados com água destilada e detergente e secos à temperatura ambiente. A deposição do TiO_2 sobre os suportes foi feita baseada no princípio da técnica de *dip-coating*, porém manualmente, sendo os filmes poliméricos

imersos dentro do TiO₂ sol-gel com o auxílio de uma pinça e colocados para secar em estufa a 40 °C, apoiados horizontalmente em béqueres.

A utilização de PP foi descontinuada após alguns resultados desfavoráveis para aplicação na degradação de etileno, que serão posteriormente discutidos. A partir daí, placas de vidro do tipo lâminas de microscópio foram impregnadas através da técnica de *dip-coating* de forma manual em três camadas, com a mesma solução citada acima.

4.2.2 Teste fotocatalítico

O reator tubular de vidro utilizado na fotodegradação do etileno foi o mesmo para os testes com PP e placas de vidro. O polímero foi entrelaçado na lâmpada dentro do reator e 8 placas de vidro foram encaixadas em suportes de teflon (Figura 11).

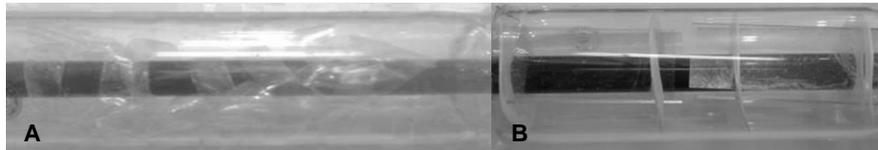


Figura 11: Reator tubular de vidro contendo o fotocatalisador sobre PP (A) e sobre vidro (B).

O reator de vidro de borossilicato, com 17,0cm de comprimento e 5,0 cm de diâmetro interno, possui tampas de teflon com orifícios para entrada e saída do gás e também para a lâmpada (Figura 12A). A lâmpada utilizada foi a de luz negra 8 W (SCT) com intensidade luminosa de aproximadamente $7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ inserida na região central do reator (Figura 12B). O reator



Figura 12: A-Tampa de teflon com orifícios; B- Reator de vidro com a lâmpada.

O reator foi conectado a uma linha de gás contendo o etileno com concentração de 100 ppbv diluído em ar sintético para 500 ppbv e ao equipamento de análise (espectrômetro fotoacústico) como demonstrado no esquema da figura 13. O fluxo total foi de 5 ln/h. Antes da célula fotoacústica foram colocados dois filtros químicos: um de KOH para remoção de CO_2 e outro de CaCl_2 para remoção de H_2O , pois esses dois compostos interferem no sinal fotoacústico.

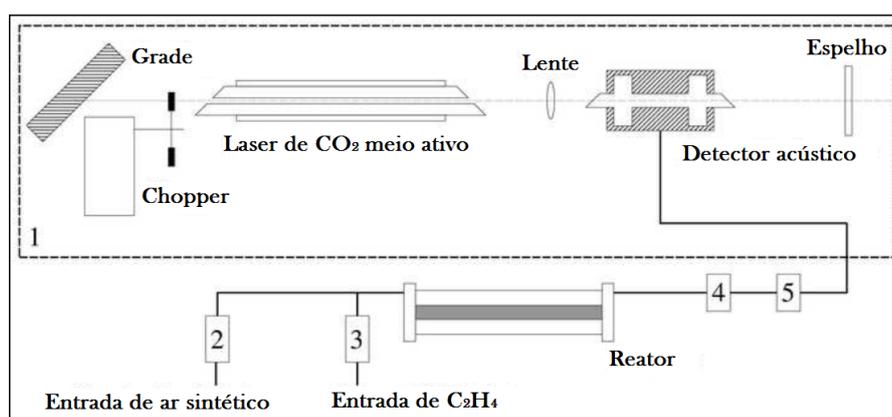


Figura 13: Esquema do teste fotocatalítico com etileno sintético. 1- Sistema fotoacústico. 2 e 3 – Controladores de fluxo. 4- Filtro de CO_2 . 5- Filtro de H_2O .

Antes de iniciar o teste, a mistura gasosa foi ligada no sistema *by-pass*, diretamente nos filtros para verificar o sinal fotoacústico correspondente à concentração de etileno. Após a estabilidade deste sinal, a mistura foi passada pelo reator sem irradiação para adsorção do composto alvo. Durante esta etapa, o sinal de etileno foi monitorado até que este sinal voltasse ao valor inicial (antes de passar pelo reator) e então, a lâmpada foi ligada.

A degradação de etileno foi monitorada por meio de um espectrômetro fotoacústico (Harren et al., 1990). Um laser de CO_2 foi aplicado como a fonte de radiação de excitação. Duas linhas de emissão de CO_2 ($10\text{P}12-\lambda=10.51 \mu\text{m}$ e $10\text{P}14-\lambda=10.53 \mu\text{m}$) foram usadas para detectar a concentração de etileno. Devido ao alto coeficiente de absorção de etileno a $10,53 \mu\text{m}$ ($10\text{P}14$), uma concentração de 2 partes por bilhão em volume (ppbv) de etileno pode ser detectada. A eficiência fotocatalítica (EF) foi escrita em termos da porcentagem de etileno degradado pela radiação UV-A, calculado de acordo com a equação 3:

$$EF = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde C_0 é a concentração inicial de etileno e C_t é a concentração de etileno em tempo real durante o processo fotocatalítico.

Testes com (500 ppbv) e sem etileno, foram realizados utilizando os sistemas com PP puro e PP com TiO_2 , para verificar fotólise de etileno e também emissão de contaminantes indesejáveis.

Utilizando o vidro como suporte foram realizados testes com diferentes concentrações de etileno (500, 5000 e 10000 ppbv), diferentes temperaturas (12 e 25°C) e diferentes quantidades de catalisador (número de placas impregnadas) a fim de estudar a eficiência do sistema.

4.3 Teste de conservação de mamão com fotocatalise heterogênea

Os testes iniciais com frutos foram realizados através da utilização de um reator de alumínio colocado dentro de uma incubadora contendo frutos. O reator foi montado em formato de caixa contendo 6 lâmpadas e espaço para 32 lâminas de microscópio em diagonal, o que aumenta a turbulência do ar no interior da caixa (Figura 14). Havia também dois ventiladores, um que aspira o ar da incubadora contendo etileno para dentro da caixa e o outro que expulsa o ar tratado para fora da caixa.

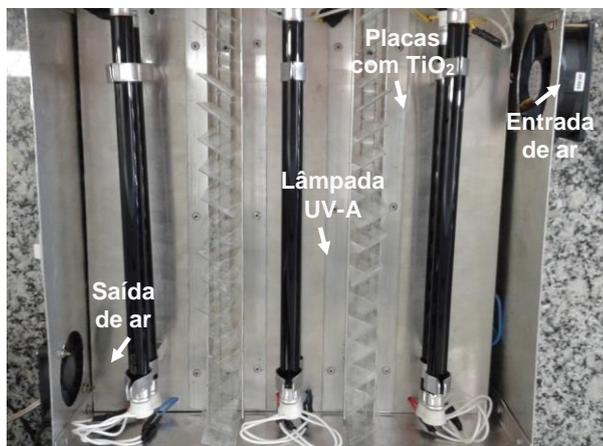


Figura 14: Reator de alumínio em formato de caixa.

Quarenta e oito frutos foram contados e separados em duas incubadoras à 12°C (24 frutos em cada). Em uma incubadora, os frutos foram mantidos sob ventilação com o auxílio de um pequeno ventilador, como controle. A outra incubadora continha os frutos e o reator fotocatalítico descrito na figura 14.

Para análise do mamão foram realizados testes de coloração, firmeza e emissão de etileno nos dias 0, 5, 10, 17 e 19, retirando em cada dia, 2 frutos controle e 2 tratados. As medidas da coloração dos frutos foram realizadas através de um colorímetro digital portátil (Croma Meter modelo CR-300, Minolta, Japão) e a análise de firmeza foi realizada através de um texturômetro digital (Texture analyser, modelo TA.XT Express, UK) com sonda de 2 milímetros de diâmetro. A medida da emissão de etileno foi realizada retirando dois frutos das incubadoras, um controle e um tratado, e colocando-os em dois dessecadores pelos quais passava um fluxo de ar atmosférico fornecido por uma bomba e este fluxo era levado a um espectrômetro fotoacústico, descrito no 4.2.2. A umidade dentro das incubadoras foi monitorada através de um termo-higrômetro Minipa MT-241.

Em outro teste com frutos foram montadas duas câmaras de estocagem com um sistema fechado e recirculação. A atmosfera da câmara foi passada por um reator de vidro com e sem o fotocatalisador. Cada câmara tinha a capacidade de 50 litros e possuía dois ventiladores de 2W instalados em lados opostos para garantir o fluxo de ar entre a câmara ligada ao reator através de tubos de 10 cm de diâmetro conforme mostra a Figura 15.



Figura 15: Sistema para degradação de etileno emitido por frutos (Destaque: reator tubular com as placas e lâmpada para irradiação).

O reator de vidro foi o mesmo utilizado para degradação de etileno sintético contendo uma lâmpada de 8 W e 4 placas de vidro. No sistema com fotocatalise heterogênea, as placas de vidro continham TiO_2 sol-gel, além da lâmpada ligada. No sistema controle, as placas de vidro foram usadas sem catalisador, porém, a lâmpada permaneceu ligada para evitar diferença de temperatura nos dois sistemas. A temperatura e umidade dentro das câmaras foram monitoradas usando um medidor termo-higrômetro Minipa MT-241.

Os testes foram realizados com frutos cedidos pela Empresa Caliman Agrícola S/A (Linhares, Brasil) com o mesmo tratamento citado no item 4.1. Um total de 33 frutos foram analisados com medidas não destrutivas de massa fresca (Balança digital Metter Toledo PB602) e coloração (Croma Meter modelo CR-300, Minolta, Japão). No dia 0, três destes frutos foram utilizados para as medidas destrutivas de firmeza do fruto e da polpa (Texture analyser, modelo TA.XT Express, UK), consideradas iniciais do teste. Os demais frutos foram divididos nas duas câmaras, 15 frutos como controle e 15 frutos tratados com fotocatalise heterogênea.

Após 6 dias de armazenamento, à aproximadamente 25 °C, todos os frutos, controle e tratados, foram coletados e analisados com medidas de massa fresca, coloração, firmeza do fruto e da polpa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste fisiológico do mamão frente à radiação UV-A

A exposição dos frutos a radiação UV-A foi realizada para projetar o melhor arranjo experimental para o sistema fotocatalítico. Os resultados demonstram que a coloração dos mamões foi afetada pela radiação UV-A de forma que a aparência visual dos frutos ficou com pontos escurecidos como demonstrado na figura 16.

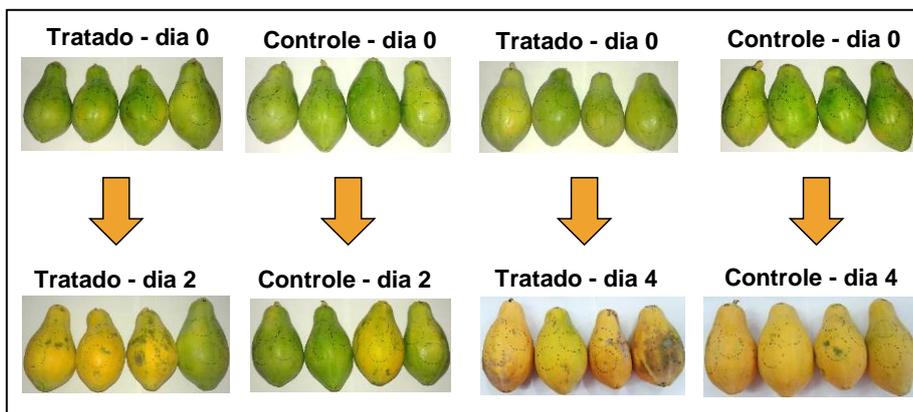


Figura 16: Evolução visual dos frutos durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.

Os dados de cor obtidos através do colorímetro estão demonstrados nos gráficos da figura 17. Foram realizadas médias dos frutos e dos 5 testes. No dia “0” de cada teste foi realizada a medida de coloração inicial dos dezesseis frutos. No dia “2” e no dia “4” foram realizadas medidas de oito (quatro controles e quatro tratados).

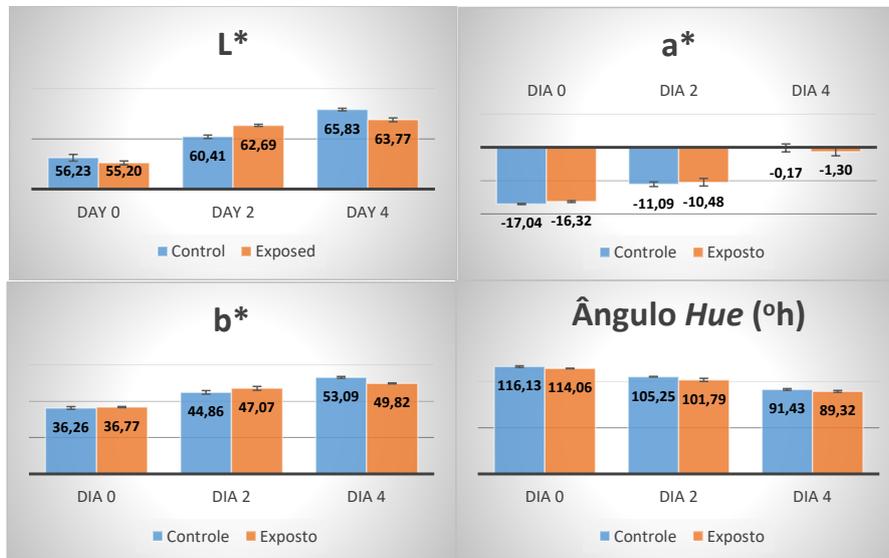


Figura 17: Evolução dos parâmetros de cor L*, a*, b* e ângulo Hue durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.

Os resultados numéricos de cor dos frutos controle demonstram uma evolução normal da cor, um aumento nos valores de L*, a* e b* e uma diminuição do ângulo Hue, confirmando a passagem da cor verde para amarelada, característica do mamão. Nos frutos tratados, os parâmetros L*, a* e b* aumentaram, porém, menos que os frutos controle e o ângulo Hue do tratado se mostrou mais baixo que o controle, sendo essa pequena diferença associada ao escurecimento de alguns pontos dos frutos tratados.

A análise de fluorescência possui vários parâmetros, sendo um deles a relação Fv/Fm, que indica a eficiência quântica do sistema fotoquímico II (PSII) cujo resultado está demonstrado na figura 18.

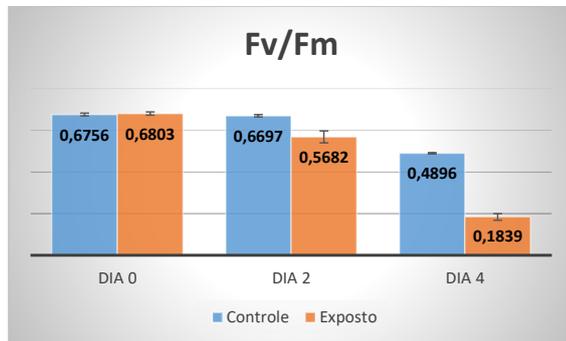


Figura 18: Evolução do parâmetro Fv/Fm durante o teste com mamão exposto à radiação UV-A.

Durante o amadurecimento dos frutos, o rendimento quântico da fluorescência é afetado pela perda da atividade fotossintética do PSII devido à redução do conteúdo de clorofila (Bron et al., 2004). Os resultados demonstram que os frutos tratados com radiação UV-A apresentaram valores menores para este parâmetro, indicando que a perda de eficiência do PSII foi mais significativa no fruto tratado, prejudicando os processos de transferência de energia nos processos bioquímicos do fruto.

O teor de sólidos solúveis, obtido em $^{\circ}\text{Brix}$, acompanha de forma crescente o amadurecimento do fruto. Porém, no caso do mamão, ele sofre pouca mudança após a colheita, pois este fruto acumula pouco amido (Jacomino et al., 2003; Giovannini et al., 2004). Os resultados dos frutos expostos à radiação UV-A estão demonstrados na figura 19.

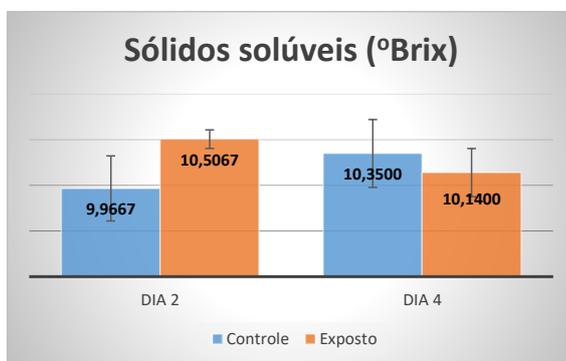


Figura 19: Medidas de sólidos solúveis dos mamões expostos à radiação UV-A.

De acordo com os resultados, pode-se observar que o teor de SS no fruto controle aumenta apesar de quase estável, sendo coerente com a literatura. Porém, no fruto tratado com radiação UV-A, este padrão não é verificado, visto que o teor de SS diminui do segundo para o quarto dia de exposição. A radiação UV-A pode ter aumentado a velocidade de amadurecimento do fruto, chegando a senescência, período no qual o teor de SS pode diminuir em relação ao teor inicial (Pimentel et al., 2011).

Os resultados de firmeza do fruto estão demonstrados na figura 20 e indicam que nos frutos tratados com radiação UV-A foi necessário aplicar mais força para romper a casca.

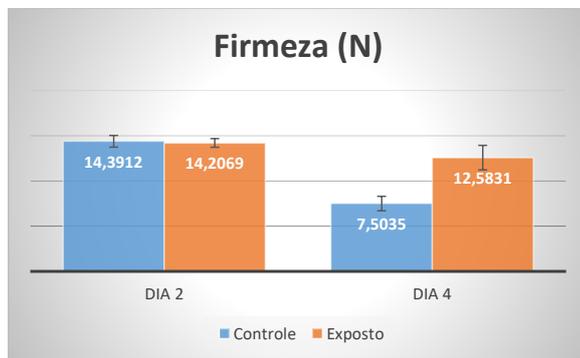


Figura 20: Firmeza dos mamões expostos à radiação UV-A

A firmeza da casca do fruto diminui durante o amadurecimento devido ao amolecimento da casca, de forma que frutos mais verdes que possuem a casca mais dura e resultam em valores maiores de firmeza. O resultado (Figura 20) poderia indicar que o fruto tratado estava mais firme, porém, observou-se que a casca apresentou uma elasticidade que dificultou o rompimento da mesma, resultando em maiores valores de firmeza.

A elasticidade da casca dos frutos tratados pode ser atribuída a perda de água. Considerando a figura 21, que contém a porcentagem da perda de massa dos frutos controle e tratados após 2 e 4 dias de teste, observa-se que os frutos tratados perderam mais massa, podendo corresponder a perda de água.

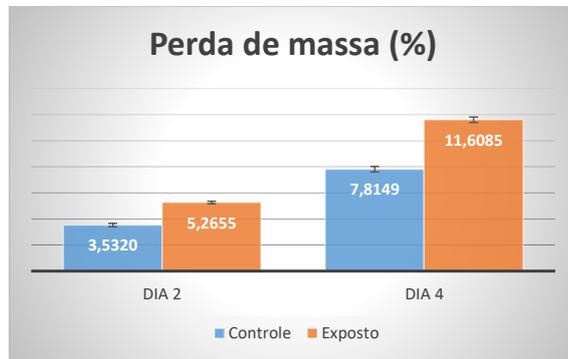


Figura 21: Perda de massa dos frutos tratados e controle em relação ao dia 0.

De forma geral, os resultados dos testes demonstraram que o mamão exposto à radiação UV-A é afetado visualmente e fisiologicamente. Este resultado é extremamente importante visto que muitos trabalhos que propõem a utilização da FH para degradação de etileno gerado por frutos, não indicam que os frutos devem ser impedidos de receber essa radiação. Além disso, este resultado, propõe um arranjo experimental com recirculação, sem a irradiação direta dos frutos.

5.2 Teste de degradação de etileno sintético com FH

Antes dos testes foi preparada uma curva analítica do etileno variando a concentração do gás e verificando o sinal fotoacústico, a fim de definir o sinal referente ao ruído e verificar a linearidade da medida. O gráfico da figura 22 demonstra uma boa linearidade do sinal em relação ao aumento da concentração de etileno.

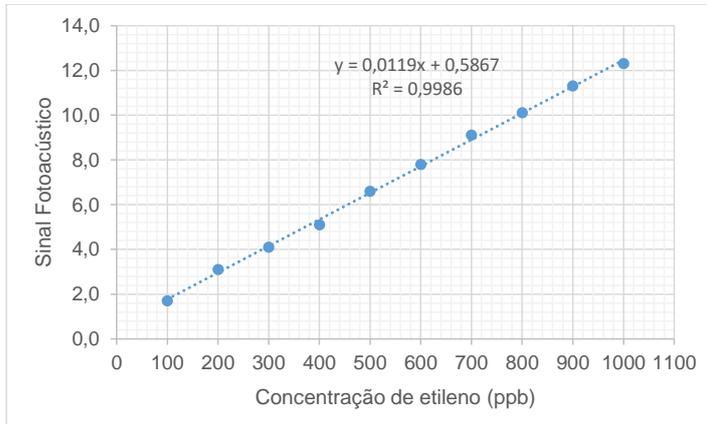


Figura 22: Curva analítica do etileno (concentração x sinal fotoacústico).

Após a calibração do sistema, os primeiros testes de atividade fotocatalítica foram realizados com o suporte PP com TiO_2 na forma de sol-gel para degradação de 500 ppbv de etileno. Um teste foi realizado somente com o etileno passando pelo reator, sem catalisador, para verificar se a radiação UV-A poderia degradar o etileno através de fotólise, não havendo diferença significativa na diminuição do etileno após passar pelo reator (Figura 23).

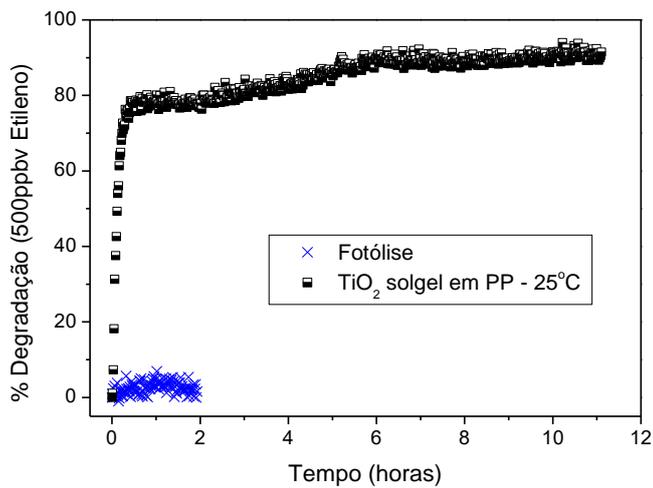


Figura 23: Degradação de etileno 500 ppbv com PP e estudo de fotólise.

Observa-se no gráfico da figura 23, que a degradação de etileno usando TiO_2 em PP não passou de 90% após 11 horas de irradiação. Porém, esse catalisador já demonstrou alta eficiência na degradação de outros compostos (Curcio et al., 2015) e esperava-se um resultado de 100%. Portanto, outro teste foi realizado para degradação de 500 ppbv de etileno dobrando a quantidade de catalisador, com duas folhas de PP, para verificar se o fator limitante era a quantidade de catalisador, porém obteve-se o mesmo resultado.

Visando verificar se este sinal de 10% poderia vir de outra fonte, outro teste foi realizado com polipropileno com e sem TiO_2 apenas com ar sintético e luz UV-A, sem introdução de etileno. Os resultados mostraram que o polímero estava emitindo etileno durante a fotodegradação do polímero (Figura 24).

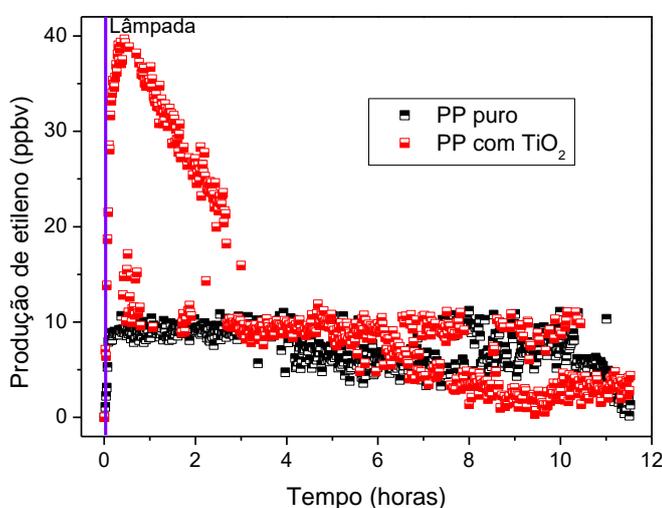


Figura 24: Etileno produzido pelo polipropileno.

Como demonstrado na figura 24, a emissão de etileno pode chegar a 40 ppbv no início da irradiação e fica em torno de 10 ppbv, durante quase 11 horas de teste. Essa produção de etileno pelo próprio polipropileno interferiu nos resultados de testes de degradação de etileno sintético, quando o polímero foi utilizado como suporte. Existem trabalhos na literatura afirmando que a degradação de polipropileno gera compostos orgânicos voláteis (COVs). Um trabalho de Cáceres e Canevarolo (2009) estudaram a degradação de polipropileno e a geração de compostos orgânicos

voláteis e confirmaram que COVs são formados, porém os autores não identificaram estes compostos (Cáceres e Canevarolo, 2009). Outro trabalho de Rouillon e colaboradores (2016) identificaram alguns compostos orgânicos como ácido acético e ácido butanóico gerados pela degradação de polipropileno analisados pela técnica de cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (Rouillon et al., 2016). Porém o etileno é uma molécula com relação massa/carga baixa, sendo difícil sua identificação por CG-EM em tão baixa concentração.

Diante desta descoberta optou-se pela mudança para o suporte de vidro e foram realizados dois testes de degradação de 500 ppbv de etileno, um à temperatura ambiente de 25 °C e outro à 12 °C. A temperatura mais baixa foi usada para verificar a aplicabilidade deste sistema em locais de refrigeração e transporte de mamão (Figura 25).

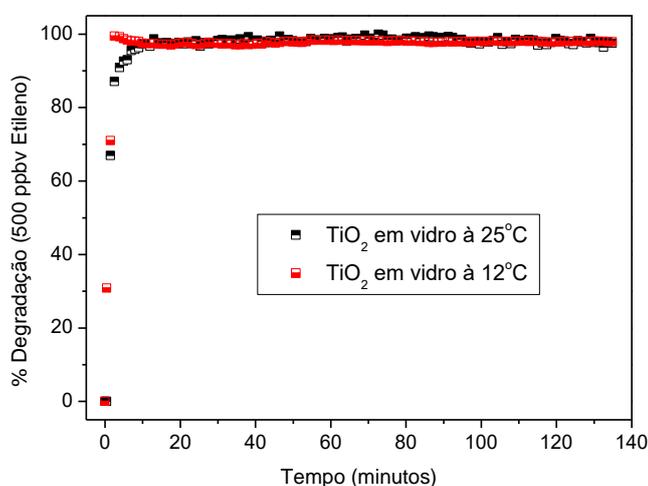


Figura 25: Degradação de etileno 500 ppbv com vidro à 12 °C e 25 °C.

Os resultados demonstraram que utilizando o vidro como suporte, a eficiência de degradação chegou a 100% durante as 11 horas de irradiação, nas duas temperaturas. Este resultado demonstra que o sistema pode ser aplicado em ambientes de estocagem e transporte. Porém esses ambientes possuem uma quantidade maior de frutos e conseqüentemente maior concentração de etileno.

Portanto, foram realizados testes com 5 e 10 ppmv, nas duas temperaturas estudadas anteriormente (Figura 26).

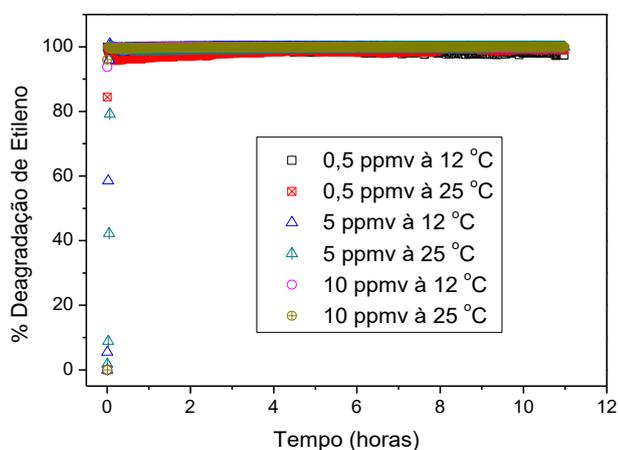


Figura 26: Degradação de etileno 0,5; 5 e 10 ppmv nas temperaturas de 12 °C e 25 °C com oito placas de catalisador, massa total de 0,0496 g de TiO₂ sol-gel.

Os resultados demonstraram que a eficiência do sistema foi de 100% de degradação de etileno em todas as condições propostas, sendo impossível comparar e inferir o melhor dos sistemas. Finalmente, a fim de encontrar dados ideais para a montagem de um sistema real foram realizados testes com diferentes quantidades de placas de vidro com TiO₂, a fim de encontrar a quantidade de catalisador mínima necessária para degradação de diferentes concentrações de etileno. Os testes com 7, 6, 5, 4 e 3 placas de vidro e à temperatura de 25 °C permaneceram com degradação de 100% de etileno à 0,5 ppmv de etileno. Este resultado demonstra que apenas 0,0186g de TiO₂ sol-gel é necessário para degradação de até 0,5 ppmv de etileno durante pelo menos 11 horas.

Com a utilização de 2 placas de vidro (total de 0,0124 g de TiO₂ sol-gel, distribuídas em uma área total de 39,52 cm²), a taxa de degradação de 0,5 ppmv de etileno ficou entre 85 e 90% em média. O teste com 2 placas de vidro foi repetido com 5 e 10 ppmv e temperaturas de 12 °C e 25 °C e são mostrados na figura 27.

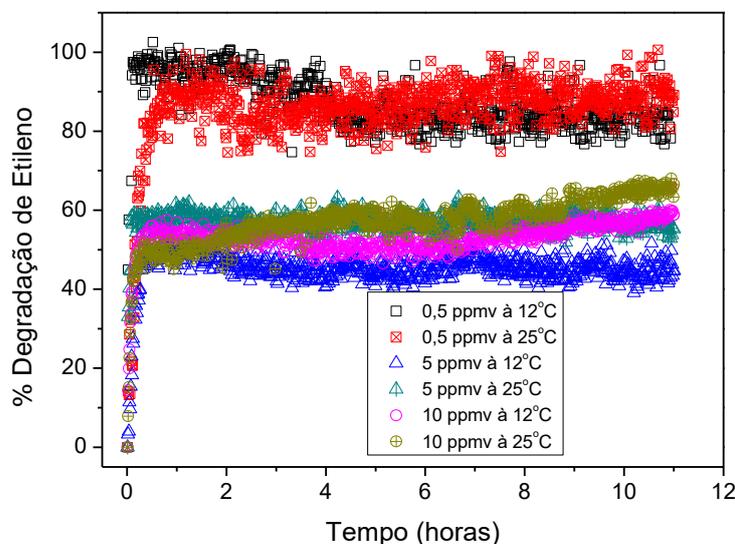


Figura 27: Degradação de etileno 0,5; 5 e 10 ppmv nas temperaturas de 12 °C e 25 °C com duas placas de catalisador, massa total de 0,0124 g de TiO₂ sol-gel.

Comparando cada concentração nas duas temperaturas, os resultados demonstraram que o sistema fotocatalítico ~~funciona um pouco melhor para a não~~ apresentou diferença significativa nas temperaturas de 25°C e 12°C, sendo um ponto positivo para aplicação visto que os locais de transporte e armazenamento poderiam ficar em uma temperatura mais alta que 12°C, com economia de energia e ainda assim os frutos seriam mantidos verdes.

Os melhores resultados entre as diferentes concentrações é para 0,5 ppmv de etileno chegando a uma degradação entre 80 e 90%. Comparando 5 e 10 ppmv, os resultados são ~~mais parecidos~~ similares, sendo que a uma concentração de 10 ppmv, ~~chegando a observada~~ uma maior degradação durante as 11 horas de teste. Os primeiros 12 minutos de teste demonstram que a concentração de 5 ppmv é um pouco mais lenta inicialmente do que a concentração de 10 ppmv, mesmo com ~~mais maior~~ quantidade de catalisador (Figura 28A).

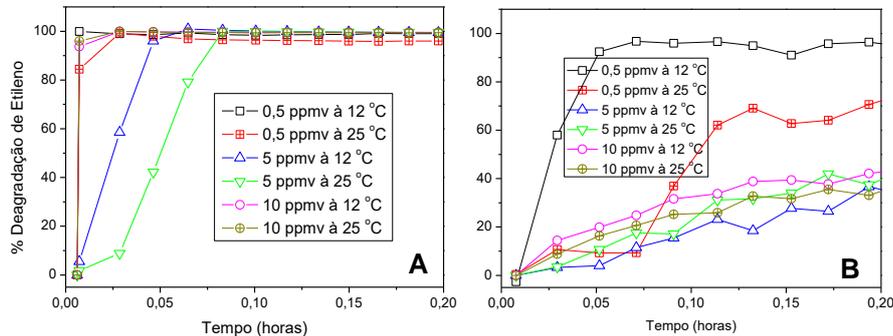


Figura 28: Taxa de degradação de etileno com 8 (A) e 2 (B) placas com TiO_2 nos primeiros 12 minutos (0,2 horas).

Os resultados obtidos com 8 placas de TiO_2 (já citados) ~~chega-atinge~~ à degradação máxima em menos de 6 minutos como demonstrado na figura 27A. Utilizando 2 placas com TiO_2 , a taxa de degradação diminui, além de ser mais lenta ~~inicialmente-no início~~ (Figura 27B). ~~No entanto, após estabilização do sistema, porém depois de estável,~~ a menor taxa de degradação durante as 11 horas do teste é de 40%, como demonstrado na figura 27. O sistema é capaz de degradar no mínimo 3 ppmv de etileno durante 10 horas sem sinal de desativação podendo ainda funcionar por mais tempo.

Considerando que a emissão de etileno de um fruto verde de aproximadamente 350 gramas é em torno de $0,2 \mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, cada fruto emitirá $0,07 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ de etileno. A menor taxa de degradação na vazão utilizada de $5 \text{ln}\cdot\text{h}^{-1}$ degrada $15 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Considerando esses dados pode-se afirmar que utilizando $0,124 \text{ g}$ de TiO_2 sol-gel pode-se tratar uma atmosfera com 214 frutos por 10 horas sem desativação.

Diante destes resultados pode-se afirmar que o sistema fotocatalítico com TiO_2 sol-gel para degradação de etileno é eficiente, mesmo utilizando uma baixa massa de catalisador ~~sendo capaz de tratar uma quantidade razoável de frutos~~.

5.3 Teste de conservação de mamão com FH

Os resultados dos testes realizados nas incubadoras estão demonstrados na tabela 1 cujos valores são médias de 2 frutos retirados a cada dia de análise. Até o 17º dia, as incubadoras foram mantidas a 12°C e depois colocada à 25°C . O teste foi finalizado com os mamões em senescência.

Tabela 1: Valores de cor e firmeza dos frutos utilizados no teste.

Dia	Tipo	Coloração				Firmeza	Etileno
		L	a	b	hue		
0	Controle	50,09	-14,87	23,16	116,45	11,03	0
5	Controle	49,76	-13,77	24,95	112,15	11,01	0
	Tratado	50,06	-12,70	25,74	109,61	10,11	0
10	Controle	50,44	-13,82	23,83	113,85	10,66	0
	Tratado	51,63	-13,48	22,62	114,41	9,48	0
17	Controle	51,94	-13,43	24,49	112,63	4,25	Figura 29
	Tratado	53,79	-12,87	25,76	110,57	2,90	Figura 29
19	Controle	65,49	-0,35	37,01	90,34	0,68	Figura 30
	Tratado	68,28	-3,19	37,36	93,24	0,67	Figura 30

Tanto os resultados de cor quanto os resultados de firmeza apresentaram valores semelhantes entre controle e tratado com FH, porém os valores de firmeza dos frutos contidos na incubadora com FH apresentaram valores um pouco menores do que os frutos controle. Esse fato pode ser atribuído a pequena diferença de temperatura entre as incubadoras devido ao sistema fotocatalítico conter 3 lâmpadas que aquecem o ar circulado no reator, gerando um pequeno aumento na temperatura ambiente dentro da incubadora que não é notado pelo sensor de temperatura.

A figura 29 corresponde à emissão de etileno dos frutos controle tratado após 17 dias de armazenamento e demonstra que o fruto que estava em ambiente tratado com FH teve seu pico climatérico menos intenso do que o fruto controle, porém, a variação é pequena para concluirmos que a FH será capaz de atrasar o amadurecimento, já que os dados de firmeza (tabela 1) indicam que a polpa do fruto controle estava mais firme do que a do fruto tratado.

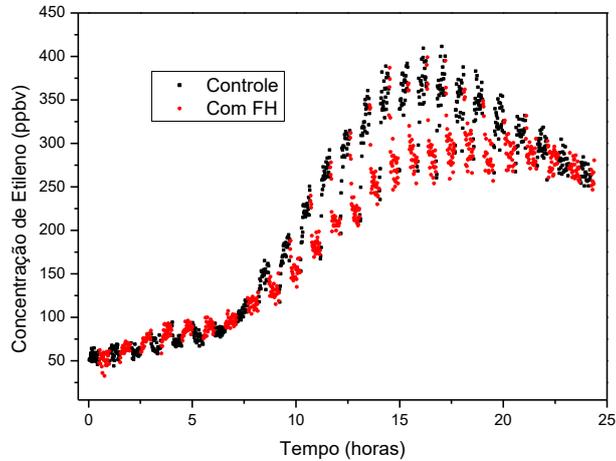


Figura 29: Emissão de etileno do mamão controle e com FH após 17 dias à 12°C.

Do mesmo modo, a figura 30 demonstra que o fruto que estava em ambiente tratado com FH teve seu pico climatérico cerca de duas horas depois do fruto controle, mas, essa variação também é pequena para concluirmos que a FH está atrasando o amadurecimento do fruto. Os dados de cor e firmeza deste dia de teste possuem valores similares (tabela 1).

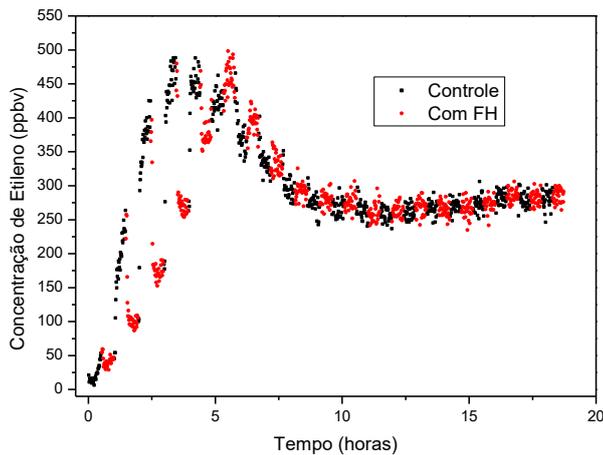


Figura 30: Emissão de etileno do mamão controle e com FH após 17 dias à 12°C e 2 dias à 25°C.

Após obter estes resultados promissores, outro teste foi realizado com medidas apenas de etileno, não destrutiva, a fim de acompanhar a emissão de etileno do mesmo fruto durante alguns dias.

Tabela 2: Valores de etileno emitido por frutos em $\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
Controle	1,135	0,735	1,038	0,647	0,472
	1,026	0,808	1,693	1,658	1,278
	0,723	1,018	1,281	1,469	1,241
Tratado	0,896	0,639	0,885	0,343	0,439
	1,353	0,842	1,567	1,476	0,886
	0,965	1,194	0,905	0,652	1,492

Observa-se que os valores máximos de etileno, podendo corresponder ao pico climatérico não foram consideravelmente atrasados nos frutos na incubadora tratada com FH. Alguns frutos apresentam dois valores máximos que podem ocorrer em frutos mais verdes. Resultados similares foram obtidos por Bron (2006) onde frutos mais verdes apresentavam dois valores máximos de emissão de etileno. Neste teste foram utilizados apenas 3 frutos em cada incubadora e devido ao alto volume interno da mesma acredita-se que o ar não circulava de forma eficiente, podendo ter fugas e dificultando o controle do experimento. A fim de eliminar esses problemas foram montadas as câmaras com recirculação de ar.

Os testes realizados nas câmaras com frutos foram realizados durante 6 dias e a variação de temperatura e umidade dentro das câmaras foram monitoradas por um termo-higrômetro Minipa MT-241 e os resultados estão na tabela 3.

Tabela 3: Valores de umidade e temperatura do teste com frutos.

		Mínimo	Máximo
Controle	Temperatura	20.8 °C	27.6 °C
	Umidade	40%	69%
Tratado	Temperatura	20.9 °C	27.6 °C
	Umidade	47%	75%

Os dados da tabela demonstram que não houve diferença significativa entre a umidade e temperatura das câmaras de frutos controle e tratado, eliminando a influência desses fatores em diferentes resultados de maturação entre controle e tratado.

Os resultados de coloração expressos através do ângulo *Hue* estão demonstrados na figura 31.

**Figura 31:** Diferença do ângulo *Hue* entre frutos controle e tratado com FH.

Os valores demonstram que a média dos valores de coloração dos frutos controle chegou a 94,225, caracterizando um fruto já amarelado, enquanto os frutos cujo ambiente foi tratado com FH, a média dos valores do ângulo *Hue* se mantiveram em 115,152, caracterizando um fruto ainda verde. Pode-se observar na figura 32 que os frutos tratados se mantiveram esverdeados enquanto a maioria dos mamões controle amadureceram.

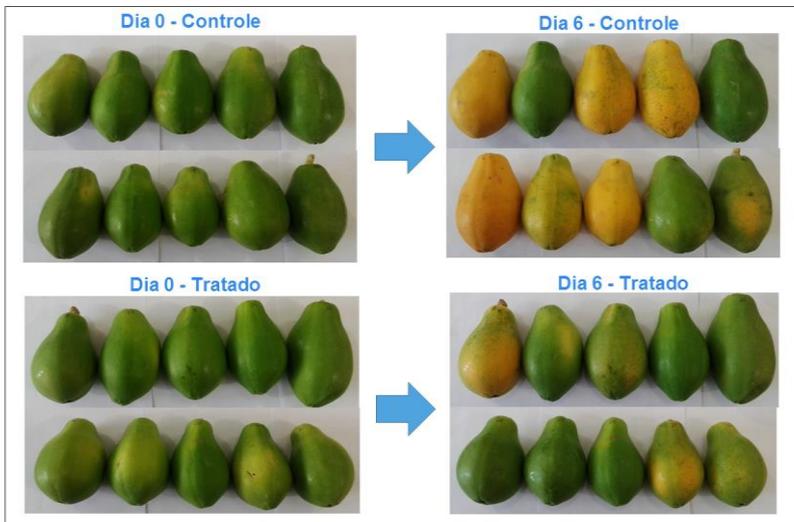


Figura 32: Evolução visual dos frutos controle e tratado após 6 dias dentro da câmara.

Quanto à firmeza dos frutos observa-se que tanto a firmeza do fruto quanto a firmeza da polpa (Figura 33) foram mantidas na câmara com tratamento de FH, enquanto os frutos controle tiveram parte da firmeza perdida, caracterizando o avanço da maturação.



Figura 33: Diferença da firmeza do fruto controle e tratado com FH.

Os resultados demonstraram que os frutos cuja atmosfera foi tratada com fotocatalise permaneceram verdes enquanto a maioria dos frutos controle estavam amadurecidos, podendo ser essa técnica utilizada em ambientes fechados como de

transporte e estocagem com a finalidade de manter os frutos verdes por mais dias sem perda de qualidade.

6 CONCLUSÕES

O primeiro teste realizado sobre a influência da radiação UV-A sobre o mamão demonstrou que esta radiação causa danos visuais nos frutos já sendo um impedimento à comercialização. Além disso foram comprovados danos fisiológicos no fruto através da análise de fluorescência mostrando a queda da eficiência do sistema fotoquímico II. Sendo assim foi possível concluir que qualquer sistema *in situ* deve ter o reator fotocatalítico fechado de forma que o mamão não fique exposto à radiação.

Através dos testes fotocatalíticos com etileno sintético foi possível concluir que a fotocatalise heterogênea é eficiente para degradação de etileno nas concentrações de 0,5; 5 e 10ppmv, nas temperaturas de 12 e 25°C e com apenas 0,0496g de catalisador. Neste caso a eficiência do sistema foi mantida durante 11 horas de irradiação sem sinal de perda de atividade. Os resultados com uma quantidade menor de catalisador, 0,124g, demonstrou que a atividade fotocatalítica é melhor na temperatura de 25°C. A menor taxa de degradação observada foi de 40% demonstrando que mesmo com pouco catalisador é possível tratar a atmosfera de uma quantidade razoável de frutos.

Os testes realizados com frutos demonstraram que a montagem de um sistema real é difícil devido a uma grande quantidade de variáveis, porém, um sistema de recirculação é viável para conservação do mamão verde pelo menos durante 6 dias. Os resultados dos frutos na câmara demonstraram que os mamões cuja atmosfera foi tratada com fotocatalise permaneceram verdes enquanto a maioria dos frutos controle estavam amadurecidos, podendo ser essa técnica utilizada em locais de armazenamento ou transporte com a finalidade de manter os frutos verdes por mais dias sem perda de qualidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberici, R.M., Jardim, W.F. (1997) Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 335: 1-19.
- Almond, D.P., Patel, P.M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. London, UK Chapman e Hall, 241.
- An J. e Paull R.E. (1990) Storage temperature and ethylene influence on ripening of papaya fruit. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 115: 949-953.
- Anderson, R.E. (1979) The influence of storage temperature and warming during storage on peach and nectarine fruit quality. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 104 (4) 459-461.
- Balbino, J. M. S. (2003) Colheita, pós-colheita e fisiologia do amadurecimento do mamão. In: Martins, D.S., Costa, A.F.S. (eds.) *A cultura do mamoeiro: tecnologias de produção*. Vitória-ES, 403-440.
- Bapat, V. A., Trivedi, P. K., Ghosh, A., Sane, V. A., Ganapathi, T. R., Nath, P. (2010) Ripening of fleshy fruit: molecular insight and the role of ethylene. *Biotechnology Advances*, 28: 94-107.
- Biale, J.B.;Young, R.E.; Olmstead, A.J. (1954) Fruit respiration and ethylene production. *Plant Physiology*, Rockville, 29: 168-174.
- Bouzayen, M., Latché, A., Nath, P., Pech, J. (2010) Mechanism of Fruit Ripening - Chapter 16. In: *Plant Developmental Biology - Biotechnological Perspectives* vol. 1.
- Bron, I.U. (2006) Amadurecimento do mamão "Golden": ponto de colheita, bloqueio da ação do etileno e armazenamento refrigerado. *Tese de doutorado*, USP.
- Bron, I.U., Jacomino, A.P. (2009) Ethylene action blockade and cold storage affect ripening of "Golden" papaya fruit. *Acta Physiol Plant* 31: 1165-1173.

Comentado [M1]: Se em um livro, agora precisa colocar os dados de um livro.

Comentado [M2]: Número de páginas e em que área.

- Bron, I.U., Ribeiro, Azzolini, M., Jacomino, A.P., Machado, E.C. (2004) Chlorophyllfluorescence as a tool to evaluate the ripening of 'Golden' papaya fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 33 (2):163–173.
- Brummel, D.A.; Labavitch, J.M. (1997) Effect of antisense suppression of endopolygalacturonase activity on polyuronide molecular weight in ripening tomato fruit and in fruit homogenates. *Plant Physiology*, Minneapolis, 115: 717-725.
- Canela, M.C. (1999) Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes. **Tese de Doutorado. Unicamp.**
- Cácere, C.A.; Canevarolo, S.V. (2009) Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19 (1): 79-84.
- Chen, N.M.; Paull, R.E. (1986) Development and prevention of chilling injury in papaya fruit. *Journal of American Society of Horticultural Science*, 111: 639-643.
- Chiara M.L.V.; Pal S, Licciulli A, Amodio ML, Colelli G (2015) Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. *Biosystems Engineering* 132:61-70
- Chitarra, M.I.F.; Chitarra, A.B. (2005) Pós-Colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. 2ed. Lavras, UFLA.
- Correa, S.F.; Mota, L.; Paiva, L.B.; Couto, F.M; Silva, M.G.; Oliveira, J.G.; Sthel, M.S.; Vargas, H.; Miklos, A. (2011) Effects of ozone exposure on 'Golden' papaya fruit by photoacoustic phase-resolved method: Physiological changes associated with carbon dioxide and ethylene emission rates during ripening. *Journal of Applied Physics* 109:114701
- Curcio, M.S.; Oliveira, M.P.; Waldman, W.R.; Canela, M.C. (2015) TiO₂ sol-gel for formaldehyde photodegradation using polymeric support: photocatalysis efficiency versus material stability. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 800–809.

Comentado [M3]: Páginas e em que area

Comentado [M4]: Pagina final

Código de campo alterado

Dibble, L.A., Raupp, G.B. (1990) Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium-dioxide. *Catalysis Letters*, 4: 345-354.

Embrapa.

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia22/AG01/arvore/AG01_145_24112005115227.html (acessado em 08/09/2016).

Fioravanço, J. C., Paiva, M. C., Carvalho, R. I. N., Manica, I. (1994). Características do mamoeiro Formosa comercializado em Porto Alegre de outubro de 1991 a junho de 1992. *Ciência Rural*, 24 (3): 519-5.

Comentado [M5]: Pagina final

Fonseca, M.J.O. (2002) Conservação pós-colheita de mamão (*Carica papaya* L.) análise das cultivares Sunrise Solo e Golden, sob controle da temperatura e da atmosfera. Tese de doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes-RJ.

Fonseca, M.J.O.; Leal, N.R.; Ceni, S.A.; Cecon, P,R.; Bressan-Smith, R.E.;Balbino, J.M.S. (2007) Evolução dos pigmentos durante o amadurecimento de mamão 'Sunrise Solo' e 'Golden'. *Rev. Bras. Frut.* 29: 451-455.

Fu, X., Clark, L.A., Zeltner, W.A., Anderson, M.A. (1996) Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. *Journal of photochemistry and photobiology A – chemistry*, 97: 181-186.

Gallon, C.Z.; Broetto, S.G.; Silva, D.M. (2009) Atividade da celulase e β -galactosidade no estudo da firmeza da polpa de mamões 'Golden' e 'Gran Golden'. *Ver. Bras. Frutic.* 31: 1178-1183.

Giovannini, K.P.; Souza, M.S.; Pimentel, D.C.; Filho, A.G.; Aguiar, K.P.; Souza, M.C.; Pereira, M.G.; Oliveira, J.G.(2004) Concentração de vitamina C em frutos de mamão (*Carica papaya* L.). Influência do tempo de armazenamento e da época de colheita. In: II Reunião de pesquisa do frutimamão. Campos dos Goytacazes. p. 173 - 179.

- Harren, F.J.M.; Bijnen, F. G. C.; Reuss, J.; Voeselek, L. A. C. J.; Blom, C. W. P. M. (1990) Sensitive intracavity photoacoustic measurements with a CO₂ wave laser, *Applied Physics B*, 50: 137-144.
- Harren, F.J.M.; Cristescu, S.M. (2013) Online, real-time detection of volatile emissions from plant tissue. *AoB PLANTS* 5: plt003
- Hussain, M.; Bensaid, S; Geobaldo, F; Saracco, G; Russo, N. (2011) Photocatalytic Degradation of Ethylene Emitted by Fruits with TiO₂ Nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50: 2536 - 2543.
- Jacomino, A.P.; Bron, I.V.; Kluge, R.A. (2003) Avanços em tecnologia pós colheita de mamão. In: MARTINS, D.S. *Papaya Brasil: Qualidade do mamão para o mercado Interno*. Vitória: Incaper. 278--289.
- Jacomino, A.P.; Trevisan, M.J.; Arruda, M.C.; Kluge, R.A. (2007) Influência do intervalo entre a colheita e a aplicação do 1-metilciclopropeno no controle do amadurecimento de mamão. *Rev. Bras. Frutic.* 29 (3), 456-459.
- Jain, N., Dhawan, K. Malhotra, S., Singh, R. (2003) Biochemistry of fruit ripening of guava (*Psidium guajava* L.): Compositional and enzymatic changes. *Plant Foods for Human Nutrition*, 58: 309-315.
- Kato, S.-i.; Mashio, F. (1964). Titanium Dioxide-Photocatalyzed Liquid Phase Oxidation of Tetralin. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 67, 1131-1135.
- APUD Ohtani, B. (2008). Preparing Articles on Photocatalysis - Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters*, 37: 216--229.
- Keller, N.; Ducamp, M. N.; Robert, D.; Keller, V. (2013) Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. *Chemical Reviews*, 113: 5029 – 5070.
- Knee, M.; Sargent, J.A.; Osborn, D.J. (1977) Cell wall metabolism in developing strawberry fruit. *Journal of Experimental Botany, Oxford*, 28: 377-396.
- Kumar, S.; Fedorov, A.G.; Gole, J.L. (2005) Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from titania nanoparticle slurries. *Applied Catalysis B: Environmental* 57: 93–107.

- Kuster, W. C.; Harren, F.J.M.; Gouw, J.A. (2005) Inter-comparison of LaserPhotoacoustic Spectroscopy and Gas Chromatography Techniques for Measurements of Ethene in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 39 (12): 4581-4585.
- Lazan, H., Selamat, M.K., Ali, M. (1995). β -Galactosidase, polygalacturonase and pectinesterase in differential softening and cell wall modification during papaya fruit ripening. *Physiol. Plant*, 95: 106-112.
- Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.R. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemistry Review*. 735-758.
- Li, Q.; Satur, D. J. G.; Kim, H.; Kim, H. G. (2012) Preparation of sol-gel modified electrospun TiO₂ nanofibers for improved photocatalytic decomposition of ethylene. *Materials Letters*, 76: 169-172.
- Martins, D. R.; Barbosa, N.C.; Resende, E.D. (2014) Respiration rate os Golden papaya stoder under refrigeration and with ~~diferented~~different controlled atmospheres. *Sci. Agric.* 71 (5): 345-355.
- Martins, D. S. (2005) Radiografia do mamão papaya no mundo, Brasil e no Espirito Santo. In: Silva, L. G. *Jornal da Fruta*, ano XIII. Lages-Santa Catarina, LS editora Jornalística LTDA. 1-20p.
- Maneerat, C. (2003) *Trans. ASABE* 2003, 46 (3), 725. APUD Keller, N.; Ducamp, M. N.; Robert, D.; Keller, V. (2013) Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. *Chemical Reviews*, 113: 5029 – 5070.
- Maneerat, C.; Hayata, Y. (2006) *Trans. ASABE* 2006, 49 (3), 833. APUD Keller, N.; Ducamp, M. N.; Robert, D.; Keller, V. (2013) Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. *Chemical Reviews*, 113: 5029 – 5070.
- McLintock, I.S. and Ritchie, M. (1965) Reactions on Titanium Dioxide; Photo-adsorption and Oxidation of Ethylene and Propylene. *Trans. Faraday Soc.*, 61: 1007-1016

Comentado [M6]: Volume?

- Miller W R & McDonald R E (1999) Irradiation, stage of maturity at harvest, and storage temperature during ripening affect papaya fruit quality. *Hort Science* 34(6):1112-1115.
- Neuwald, D.A.; Giehl, R.F.H.; Sestari, I.; Brackmann, A. (2005) Avaliação de filmes de polietileno para conservação de caqui "Fuyu" sob refrigeração. *Revista Brasileira de Agrociência*, 11, 95-99.
- Nielsen, M.G.; Vesborg, P.C.K.; Hansen, O.; Chorkendorff, I. (2015) Removal of low concentration contaminant species using photocatalysis: Elimination of ethene to sub-ppm levels with and without water vapor Presente. *Chemical Engineering Journal* 262: 648-657.
- Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. (1998) A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21 (1): 69-72.
- Obee, T.N. e Hay, S.O. (1997) Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania. *Environ. Sci. Technol*, 31: 2034-2038.
- Oliveira, P.S. (2011) Ação de absorvedores de etileno e de oxigênio na conservação pós-colheita de morango. Tese de doutorado. UFV – MG.
- Oliveira-Jr, L.F.G.; Silva, M.G.; Oliveira, J.M.; Santos, F.A.; Vargas, H. (2006) Efeito de absorvedor de etileno no armazenamento de mamão (Carica papaya L.) em diferentes temperaturas, investigado por laser fotoacústico e colorímetro de Hunter. *Revista Ceres*, 53 (308): 486-494.
- Ohtani, B. (2008). Preparing Articles on Photocatalysis - Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters*, 37, 216 - 229.
- Park, D.; Zhang, J.; Ikeue, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. (1999) Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts in the Presence of O₂ and H₂O, *Journal of Catalysis* 185: 114-119.
- Paul, V., Pandey, R., Srivastava, G. C. (2012) The fading distinctions between classical patterns of ripening in climacteric and non-climacteric fruit and the ubiquity of ethylene an overview. *Journal of food science and technology*, 49:1-21.

- Paull, R. E., Gross, K., Qui, Y. (1999). Changes in papaya cell walls during fruit ripening. *Postharvest Biology and Technology*, 16: 79-89.
- Persijn, S.T. (2001) Photoacoustic trace gas sensing; applications to fruit and insects. Tese de doutorado, Universiteit Nijmegen – Holanda.
- Pimentel, J.D.R.; Souza, D.S.; Oliveira, T.V.; Oliveira, M.C.; Bastos, V.S.; Castro, A.A. (2011) Estudo da conservação de mamão Havaí utilizando películas comestíveis a diferentes temperaturas. *Scientia Plena* 7: 101501.
- Pinheiro, A.C.M.; Vilas Boas, E.V. de; Mesquita, C.T. (2005) Ação do 1-metilciclopropeno (1-MCP) na vida de prateleira da banana maçã. Disponível em: <<http://www.todafruta.com.br>> Acessado em 21/09/2016.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F. (1983) Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 17, 628.
- Rhodes, M.J.C. The maturation and ripening of fruits. In: Thimann, K.V.; Dekman, R.C.; Roth, G.S. (Eds) *Senescence in Plants*. Boca Raton: CRC Press, 1980.
- Rouillon, C; Bussiere, P.O.; Desnoux, E.; Collin, S.; Viel, C.; Therias, S.; Gardette, J.L. (2016) Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability* 128: 200-208.
- Rongcai, Y; David, H.C. (2007) Effects of NNA, AVG and 1-MCP on ethylene biosynthesis, preharvest fruit drop, fruit maturity, and quality of “Golden supreme” and “Golden Delicious” apples. *Hortscience*, 42 (1), 101-105.
- Saltveit, M.E. (1999) Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology* 15: 279-292.
- Saltveit M.E. (2003) Is it possible to find an optimal controlled atmosphere? *Postharvest Biology and Technology* 27(1), 3-13.
- Sánchez, B.; Coronado J.M.; Candal R., Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M.A., Tompkins, D.; Lee, T. (2006) Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66: 295–301.

Santos, W.C. (2012) Avaliação da taxa de difusão gasosa do SF6 em frutos do mamoeiro, Cv Golden, armazenados em diferentes temperaturas. Dissertação de mestrado, Campos dos Goytacazes, UENF - RJ.

Silva, D.F.P.; Salomão, L.C.C.; Cecon, P.R.; Siqueira, D.L (2010) Efeito de absorvedor de etileno na conservação de mamão "Golden", armazenado à temperatura ambiente. Rev. Ceres, Viçosa, 57(6): 706-715.

Silva MG, Santos EO, Sthel MS, Cardoso SL, Cavalli A, Monteiro AR, Oliveira JG, Pereira, MG, Vargas H (2003) Effect of heat treatment on ethylene and CO2 emissions rates during papaya (*Carica papaya* L.) fruit ripening. Review of Scientific Instruments 74:703-705

Seymour G, Taylor J, Tucker G. 1993. Biochemistry of fruit ripening. London: Chapman and Hall.

Comentado [M7]: Número de páginas do livro

Shiga, T.M.; Fabi, J.O.; Nascimento, J.R.O.; Petkowicz, C.L.O.; Vriesmann, L.C.; Lajolo, F.M.; Cordenunsi, B.R. (2009) Changes in cell wall composition associated to the softening of ripening papaya: evidence of extensive solubilization of large molecular mass galacturonides. J. Agric. Food Chem., 57:7064-7071.

Taechutrakul, S.; Netpradit, S.; Tanprasert, K. (2009) Development of recycled paper-based ethylene scavenging packages for tomates. Acta Horticulturae, 837: 365-370.

Comentado [M8]: Impossível ser este volume.

Taiz, L.; Zeiger, E. Fisiologia Vegetal. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004, 719p.

Trevisan, M.J. (2012) Efeito da aplicação de 1-metilciclopropeno e etileno na fisiologia e no amadurecimento de mamões "Golden". Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Tucker, G. A. (1993) Introduction. In: Seymour, G. B.; Taylor, J. E.; Tucker, G. A. Biochemistry of fruit ripening. London: Chapman & Hall, cap. 1, p. 2-51.

Vermeiren L, Devlieghere F, Van Beest M, Kruijff N, Debevere J (1999) Developments in the Active Packaging of Foods. Trends Food Sci Technol 10:77-86

- Waldman, W.R. (2006) Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas Campinas, SP.
- Wankier, B.N., Salunkhe, D.K., Campebell, W.F.(1970). Effects of controlled atmosphere storage on biochemical changes in apricot and peach fruit. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 95(5): 604-609.
- Wu, C.; Yue, Y; Deng, X.; Hua, W.; Gao, Z. (2004) Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93: 863–869.
- Yamanishi, O.K.; Fagundes, G.R.; Machado Filho, J.A. (2005) Comportamento da maturação de mamão Tainung 1 cultivado em Brasília – DF. *Rev. Bras. Frutic. Jaboticabal - SP*, 27(2): 314-316.
- Xu, Q.e Anderson, M.A. (1994) Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO₂ and ZrO₂ xerogels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1939-1945.

Formatado: Subscrito

Formatado: Subscrito