

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DA PÓS-
COLHEITA DO MAMÃO (*Carica papaya* L.)

SAVIO FIGUEIRA CORRÊA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO 2005

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DA PÓS-
COLHEITA DO MAMÃO (*Carica papaya* L.)

SAVIO FIGUEIRA CORRÊA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências do título de Mestre em Ciências Naturais”

Orientador: Prof. Marcelo Gomes da Silva
Co-orientadores: Helion Vargas e Jurandi Gonçalves de Oliveira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO 2005

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DA PÓS-COLHEITA DO MAMÃO (*Carica papaya* L.)

SAVIO FIGUEIRA CORRÊA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências do título de Mestre em Ciências Naturais”

Aprovado em 14 de outubro de 2005.

Comissão Examinadora:

Prof. Luiz Carlos Chamhum Salomão (Doutor, Agronomia) – UFV

Prof. Messias Gonzaga Pereira (PhD, Melhoramento de Plantas) – UENF

Prof. Roberto Weider de Assis Franco (Doutor, Física) – UENF

Prof. Jurandi Gonçalves de Oliveira (Doutor, Agronomia) – UENF
Co-Orientador

Prof. Helion Vargas (Doutor, Física) – UENF
Co-Orientador

Prof. Marcelo Gomes da Silva (Doutor, Física) – UENF
Orientador

Dedico aos meus pais, Amadeu e Dinorah, e minhas irmãs, Fabiana e Gabriela, pela oportunidade de estudar, pela compreensão quando estive ausente e pelo carinho que me deram. Aos meus sobrinhos, Gabriel, Marina e Rafael, pela alegria que me dão. À Cecília, que muito contribuiu com palavras de incentivo e compreensão nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me guiar e conduzir sempre os meus caminhos.

Ao Professor Marcelo Gomes pelo seu caráter, pelo compromisso com seu papel de orientador, por ter acreditado e incentivado minhas atividades acadêmicas e pela amizade durante este tempo de formação.

Ao professor Helion Vargas, pela sua confiança depositada, por sua experiência, dinamismo e liderança, a quem tenho muito respeito e admiração.

Ao professor Jurandi, pelo apoio, pelo auxílio e pela sua paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Marcelo de Oliveira Souza, Marcelo da Silva Sthel e Delson Schramm, pelo companheirismo de todas as horas.

Aos amigos de laboratório Ana Paula, Gustavo, Israel, Luiz Antonio, Milton, Paulo Sérgio e Talita, pela amizade e valioso auxílio.

Aos amigos da paróquia, pela amizade e carinho.

Aos meus cunhados que muito contribuem na formação familiar.

Aos professores e funcionário do LCFIS e do LMGV.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para este trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xii
Resumo	xiv
Abstract	xv
CAPÍTULO 01	01
1. INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 02	06
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1. O mamão (C. papaya L.)	06
2.2. Fisiologia do Desenvolvimento do Fruto e Ponto de Colheita	08
2.3. Espectroscopia Fotoacústica e Efeito Fotoacústico	11
2.4. Aplicações da espectroscopia fotoacústica	14
2.5. Difusividade Térmica	15
CAPÍTULO 03	19
3. METODOLOGIA	19
3.1. Amostras em estudo (C. papaya L.)	19
3.2. Detecção de C₂H₄ e CO₂	20
3.3. Determinação da coloração da casca dos frutos usando o colorímetro	23
3.4. Medidas de massa	24
3.5. Medidas de sólidos solúveis totais (SST)	24
3.6. Medida de pH	24
3.7. Medidas de acidez titulável total (ATT)	24

3.8. Medidas de firmeza da polpa	25
3.9. Tratamento Hidrotérmico	25
3.10. Medida de difusividade térmica	26
3.11. Análise estatística de dados	29
CAPITULO 04	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Correlação da coloração da casca do fruto com a taxa de emissão de etileno	30
4.2. Variação das taxa de emissão de etileno e de CO₂ provocada pelo tratamento hidrotérmico	35
4.3. Difusividade Térmica da polpa do fruto mamão	41
CAPÍTULO 05	54
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	54
5.1 Conclusões	54
5.2 Perspectivas futuras	55
BIBLIOGRAFIA	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Foto do fruto de mamão da cultivar Golden do grupo Solo, no estádio I de maturação.	7
Figura 2.2 – Rota da biossíntese do etileno e o ciclo de regeneração da metionina (Abeles <i>et al.</i> , 1992).	11
Figura 2.3 – Representação do decaimento não radioativo.	13
Figura 2.4 – Diagrama representativo da condução térmica através de um elemento de volume.	16
Figura 3.1 – Fotos de frutos de mamão da cv. Golden (A) e da cv. Tainung 01 (B), no estádio I de maturação.	19
Figura 3.2 – Desenho esquemático da célula Fotoacústica utilizada na detecção de C_2H_4 .	20
Figura 3.3 – Diagrama mostrando espectros de absorção do etileno de emissão do CO_2 .	21
Figura 3.4 – Diagrama da montagem experimental do espectrômetro fotoacústico usado para monitorar a emissão de etileno e de CO_2 .	22
Figura 3.5 – Esquema representativo do espaço de cor de Hunter (Coultrate, 2004).	23
Figura 3.6 – Representação da evolução temporal da maturação dos frutos durante os cinco dias de medidas.	27
Figura 3.7 – Desenho esquemático mostrando o posicionamento dos quatro termopares em diferentes profundidades na polpa do fruto (A). Foto do fruto com os termopares fixados na polpa na região meridional e conectados aos termômetros digitais (B).	28
Figura 3.8 – Foto da montagem experimental. O fruto de mamão sendo submerso em banho térmico com temperatura e tempo de exposição sendo controlados.	29
Figura 4.1 – Reflectância espectral típica do mamão da cv Golden (fruto 1), agrupados em função do tempo.	31

Figura 4.2 – Evolução temporal da diferença de coloração total (a) e da taxa de emissão de etileno (b) de frutos de mamão do grupo Formosa.	32
Figura 4.3 – Evolução temporal da diferença de coloração total (a) e da taxa de emissão de etileno (b) de frutos de mamão, cv Golden.	33
Figura 4.4 – Correlação entre o tempo de ocorrência do pico climatérico e o tempo médio de saturação da ΔE .	34
Figura 4.5 – Medida da taxa de emissão de etileno de mamão ‘Golden’ antes e após o tratamento hidrotérmico de 1 ciclo.	35
Figura 4.6 – Variação da taxa de emissão de etileno, expresso em %, referente a cada tipo de tratamento hidrotérmico. Cada ponto representa a média de nove repetições.	36
Figura 4.7 – Variação da taxa de emissão de CO_2 , expresso em %, referente a cada tipo de tratamento hidrotérmico. Cada ponto representa a média de nove repetições.	38
Figura 4.8 – Variação média da firmeza da polpa em frutos de mamão ‘Golden’ em função do tipo de tratamento hidrotérmico.	40
Figura 4.9 – Variação da temperatura em diversas profundidades na polpa dos frutos de mamão ‘Golden’ em função do tempo. Os frutos foram mergulhados no banho hidrotérmico à $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos após os quais foram transferidos para outro banho à $15\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1$ por mais 20 minutos. Tal procedimento foi realizado 3 vezes, totalizando um período de 120 minutos de tratamento hidrotérmico. Este gráfico é referente a medida de um fruto no estágio I.	42
Figura 4.10 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio I.	43
Figura 4.11 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio II.	44
Figura 4.12 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio III.	44

Figura 4.13 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio IV.	45
Figura 4.14 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio V.	45
Figura 4.15 – Curva de comprimento de penetração da onda térmica na polpa do fruto mamão ‘Golden’ em função do estágio de maturação. Cada ponto representa a média de três frutos.	46
Figura 4.16 – Curva da difusividade térmica da polpa do fruto mamão ‘Golden’ em função do estágio de maturação. Cada ponto representa a média de três frutos.	47
Figura 4.17 – Médias de SST da polpa de mamão em função do estágio de maturação, expresso em °Brix.	48
Figura 4.18 – Médias de pH da polpa do mamão em função do estágio de maturação.	49
Figura 4.19 – Médias de ATT da polpa dos frutos em função do estágio de maturação, expresso em % de ácido cítrico.	51
Figura 4.20 – Firmeza da polpa em frutos de mamão ‘Golden’ em diferentes estágios de maturação. Cada ponto representa a média de 3 frutos.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Variação média da taxa de emissão de etileno, expresso em %, 37
referente a 4 tipos de tratamento hidrotérmico.

Tabela 4.2 – Variação média da taxa de emissão de CO₂, expresso em %, 38
referente a 4 tipos de tratamento hidrotérmico.

Tabela 4.3 – Resultados das análises físico-químicas dos frutos após 39
tratamentos hidrotérmicos (1, 2, 5 e 20 ciclos) e não tratados (controle).

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ATT	acidez titulável total
SST	sólidos solúveis totais
pH	potencial hidrogeniônico
cv	Cultivar
OPC	célula fotoacústica aberta
φ	densidade de corrente de energia
K	condutividade térmica
V	Volume
S	Área
ρ	Densidade
m	Massa
Γ	taxa de aumento de energia
T	temperatura
T_0	temperatura inicial
t	Tempo
α	difusividade térmica
ω	freqüência da onda térmica
l	comprimento de penetração da onda térmica
c	calor específico

S'	sinal fotoacústico
P	potência do LASER
Ce	geometria da célula fotoacústica
δ	constante de absorção
Cn	concentração do gás de análise
LASER	light amplification by stimulated emission of radiation
ΔE	diferença da coloração total
L	luminosidade
a; b	dimensões de coloração
f	fator de correção
N	normalidade
Pe	peso equivalente grama do ácido cítrico
p	massa de amostra
G	taxa de emissão gasosa

RESUMO

CORRÊA, Savio Figueira; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, outubro de 2005; Utilização de técnicas fototérmicas no estudo da pós-colheita do mamão (*Carica papaya* L.); Prof. Orientador Marcelo Gomes da Silva, Prof.(s) Co-orientadores Helion Vargas e Jurandi Gonçalves de Oliveira.

No Brasil, a fruticultura é uma importante atividade econômica e social. Essa atividade é de grande importância nas regiões rurais, evitando uma emigração de pessoas do campo para os grandes centros, onde a condição de vida é mais difícil. Junto à produção dos frutos, os estudos em pós-colheita têm importante papel no sentido de garantir bons produtos para os consumidores. Neste contexto, o trabalho trata da aplicação de técnicas fototérmicas, como a espectroscopia fotoacústica, no estudo das taxas de emissões de etileno e de dióxido de carbono no fruto de mamoeiro (*Carica papaya* L.). Esta técnica se baseia na detecção de ondas mecânicas de pressão, gerados pelo decaimento não-radiativo do material, após a sua excitação por luz modulada. Na primeira parte deste trabalho foi possível obter uma correlação entre o pico climatérico do etileno e a diferença total da coloração da casca do fruto. A fim de estudar o efeito de diferentes tipos de tratamento hidrotérmico (1, 2, 5 e 20 ciclos), no fruto no estágio I, chamado de tratamento cíclico, as taxas de emissão de etileno e de CO₂ foram monitoradas, antes e depois de cada tratamento. Informações adicionais foram obtidas por medidas de firmeza, pH, sólidos solúveis totais (SST) e acidez total titulável (ATT). Com exceção da firmeza, que aumenta com o tratamento, os outros parâmetros não sofreram influência. A fim de determinar a penetração da onda térmica na polpa do fruto mamão, a difusividade térmica foi obtida e suas mudanças foram monitoradas ao longo de cinco dias, começando no estágio I. Uma diminuição da difusividade térmica foi observada em função do processo de maturação.

ABSTRACT

CORRÊA, Savio Figueira; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, outubro de 2005; Utilização de técnicas fototérmicas no estudo da pós-colheita do mamão (*Carica papaya* L.); Prof. Orientador Marcelo Gomes da Silva, Prof.(s) Co-orientadores Helion Vargas e Jurandi Gonçalves de Oliveira.

In Brazil, the fruit crop is an important economical and social activity, helping to avoid people emigrating from the field into big centers, where the life condition is worse for those people. Besides the production of fruits, the post-harvest studies have an important role, guaranteeing good products for the consumers. Keeping in mind this point of view, this work is concerned for the application of photoacoustic spectroscopy in the study of ethylene and carbon dioxide emissions in papaya fruit (*Carica papaya* L.). This technique is based on the detection of mechanical pressure waves, which are produced by non-radiative decay of the material, after its modulated light excitation. In the first part of this work, a correlation between the ethylene climacteric peak and the total color change of the fruit skin was found. In order to study the effect of four different types of hydrothermal treatment (49°C), on the fruit at stage 1, called as cyclic treatment, the ethylene and CO₂ emission rate was monitored, before and after each treatment. Further information was obtained by measurements of hardness, pH, total soluble solids (TSS) and total titratable acidity (TTA). All those parameters were not influenced by the treatment, excepting the hardness that has increased with the treatment. In order to determine how deep the thermal wave reaches far into the pulp of the papaya fruit, the thermal diffusivity of the pulp was obtained and its changes along five days, starting at stage 1, was monitored. A decrease of the thermal diffusivity was observed as a function of the maturation process.

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

37/2005

Corrêa, Savio Figueira

Utilização de técnicas fototérmicas no estudo da pós-colheita do mamão (*Carica papaya* L..) / Savio Figueira Corrêa. – Campos dos Goytacazes, 2005.

xv, 63 f. : il.

Orientador: Marcelo Gomes da Silva

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

Área de concentração: Química e física do meio ambiente

Bibliografia: f. 56-63

1. Fototérmica 2. *Carica Papaya* L. 3. Emissão de gases 4. Difusividade térmica 5. Coloração da casca I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências físicas II. Título

CDD 535.84

CAPÍTULO 01

1 INTRODUÇÃO

O uso da tecnologia nas atividades agrícolas, como na produção de frutas, exige constante reciclagem do conhecimento para atender as exigências do mercado produtor, que se torna cada vez mais competitivo e exigente. Obviamente, para o fruticultor o objetivo é obter uma fruta de qualidade com maior facilidade de comercialização e melhores preços.

Na alimentação humana, as frutas são de fundamental importância e seu mercado se torna cada vez mais abrangente no mundo. O hábito de poder consumir uma fruta ao pé da planta fica cada vez mais distante de grande parte da população que tem acesso a fruta somente através do mercado e assim desconhece a quantidade de técnicas aplicadas na cultura da mesma, por exemplo, as práticas de armazenamento que visam a manutenção da qualidade por um maior período (Abbott, 1999). A fruticultura, uma das principais atividades sócio-econômicas da agricultura, é uma excelente opção na geração de produtos rurais, proporcionando a valorização da terra, uma redução do fluxo migratório do meio rural para o meio urbano com o aumento na geração de emprego e renda no campo (Kluge *et al.*, 2002).

A cultura do mamão vem crescendo significativamente no mercado nacional. Esta expansão se deve à grande aplicação de tecnologias agrárias na produção do fruto, favorecendo a expansão do mercado interno e externo em função da alta qualidade do fruto brasileiro.

Há no mercado internacional países que são grandes importadores de mamão. Notadamente, os Estados Unidos da América é o país que mais importa,

onde em 2003 os EUA importaram 101.868t chegando quase a metade do mamão comercializado no mundo que foi de 250.739t neste mesmo ano (IBRAF, 2005). Outros países como Holanda, Portugal, Hong Kong, Alemanha, Canadá, Japão, Reino Unido, Cingapura e França também se destacam no cenário internacional em relação à importação de mamão (Martins e Costa, 2003).

O mamão é cultivado em todos os Estados da Federação. Na região Nordeste se encontra a maior área de plantio, cerca de 30 mil ha, seguida pela região Sudeste com 7 mil ha. Entretanto, na região Sudeste a cultura apresenta um rendimento muito elevado, cerca de 75442 frutos/ha, sendo que o rendimento médio entre todas as regiões é de 37589 frutos/ha (Martins e Costa, 2003). Destaca-se nesta região o rendimento das lavouras do Estado do Espírito Santo nos municípios de Pinheiros como o maior produtor de mamão 'Formosa' e Linhares com o mamão 'Solo'. Uma das razões da alta produtividade do mamão no Espírito Santo é o alto nível tecnológico aplicado em suas lavouras (Martins e Costa, 2003). Entretanto, parte da produção de mamão, como de outros frutos, é perdida devido ao mau manuseio e condições de armazenamento (EMBRAPA, 1994; EMBRAPA, 2000a, EMBRAPA, 2000b). Em função disso, vários trabalhos têm sido desenvolvidos visando à melhoria da qualidade durante o período pós-colheita.

Durante a maturação do fruto, a casca sofre mudanças marcantes de coloração (Bron *et al.*, 2004) como um resultado direto das variações do conteúdo de pigmentos (Coultate, 2004). Um dos primeiros sinais do amadurecimento na maioria das frutas é a mudança da coloração do verde para o amarelo que ocorre em função da degradação da clorofila, muitas vezes associada ao aumento da síntese de carotenóides (Wachowicz e de Carvalho, 2002).

Em função do padrão respiratório, os frutos são geralmente classificados como não climatéricos ou climatéricos. Para frutos climatéricos, como é o caso do mamão, após o fruto atingir a maturidade fisiológica, os mesmos apresentam taxas de respiração e de emissão de etileno crescentes até atingirem um máximo seguido por uma diminuição destes níveis (Kende, 1993). Esses aumentos nas emissões gasosas dão origem ao conhecido pico climatérico que serve como ponto de referência do amadurecimento em diversos frutos. Dentre os diferentes gases emitidos pelo fruto, destaca-se o etileno que tem conhecidamente um papel importante no processo de amadurecimento em frutos (Lieberman, 1979).

A possibilidade da associação multidisciplinar em trabalhos relacionados à pós-colheita a Física vem de forma imprescindível auxiliar no conhecimento dos processos envolvidos no amadurecimento e na senescência dos frutos, como no monitoramento das taxas de emissão de etileno e de CO₂ através das técnicas fototérmicas, como a espectroscopia fotoacústica (da Silva *et al.*, 2003).

Nas últimas décadas, as técnicas fototérmicas se firmaram no meio científico obtendo grandes avanços através de caracterização não destrutiva das propriedades térmicas, estrutural e óptica de diferentes matérias (Vargas e Miranda, 2003). Essas técnicas baseiam-se na detecção da flutuação de temperatura de um determinado material, permitindo a determinação de suas propriedades térmicas. Nessa técnica, a variação de temperatura é provocada pelos processos de decaimentos não radioativos decorrentes da absorção de luz modulada (Sigrist, 1994).

A espectroscopia fotoacústica, uma das técnicas fototérmicas que estuda a interação da matéria com a radiação através do efeito fotoacústico, tem sido amplamente utilizada em aplicações não só no campo da Ciência Física, como também das Ciências Químicas, Biológicas, Médicas e Engenharia. Atualmente esta técnica tem se destacado na caracterização de amostras gasosas, tendo uma grande importância para estudos ambientais. Isso decorre de grandes vantagens que a técnica possui sobre a espectroscopia óptica convencional (Sigrist, 1994). Uma das vantagens é a medida direta da absorção pela relaxação na forma de calor, podendo detectar concentrações que variam de ppm (parte por milhão) até ppt (parte por trilhão), permitindo análises biológicas mais sensíveis, como exemplo, análises de etileno em sementes de feijão germinado em insulina (Baptista-Filho *et al.*, 2005). Outra vantagem é que o detector de radiação na Espectroscopia Fotoacústica é a própria amostra, o que significa que a técnica pode ser usada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético, podendo, assim, estudar amostras nos estados sólidos, líquidos e gasosos (Thöny e Sigrist, 1995). Deve-se também salientar que a Espectroscopia Fotoacústica consiste no fato de que esta é uma técnica não destrutiva permitindo a realização de estudo em amostras biológicas “*in vivo*” (de Vries, 1994).

Para ser exportado para atingir os mercados da América do Norte e da Europa, o fruto de mamão deve passar por um tratamento fitossanitário que consiste em submetê-lo a um banho térmico a uma temperatura de 49 °C durante 20 minutos

seguido de um banho a 12 °C durante 15 minutos (EMBRAPA, 2002a). Muito pouco se conhece a respeito das propriedades termofísicas da polpa do fruto (Wang *et al.*, 2001; Sarria e Honório, 2004). Tais informações podem auxiliar os estudos em pós-colheita, otimizando o tratamento térmico. Entre as propriedades termofísicas, a difusividade térmica tem o seu destaque, por estar diretamente relacionado a condutividade térmica da amostra e fornecer, para cada tratamento térmico específico, a penetração da onda térmica na polpa do fruto.

Neste trabalho estudou-se a aplicação da Espectroscopia Fotoacústica no estudo da pós-colheita do mamão (*Carica papaya* L.). O primeiro objetivo consistiu em encontrar uma correlação entre a taxa de emissão de etileno e a diferença de coloração total da casca, utilizando um colorímetro comercial, durante o amadurecimento de dois diferentes genótipos de mamão. Na segunda etapa deste trabalho foi estudada a influência de quatro tipos diferentes de tratamentos hidrotérmicos em frutos de mamão, da cultivar 'Golden', sobre as emissões de etileno e de dióxido de carbono, a acidez total titulável, pH, o conteúdo de sólidos solúveis e a firmeza da polpa. Finalmente, a terceira etapa do trabalho de dissertação visou a determinação da difusividade térmica da polpa do fruto de mamão, assim como a penetração da onda térmica. Essa propriedade térmica foi estudada ao longo de 5 dias e assim monitorada a sua evolução em função do estágio de amadurecimento do fruto.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica, onde foi abordada a característica fisiológica da amostra em estudo, conceitos de fisiologia do desenvolvimento do fruto e ponto de colheita. Em seguida, são apresentados considerações relevantes a espectroscopia fotoacústica, o efeito fotoacústico e aplicações da fotoacústica na detecção de etileno. Por fim, foi feita uma breve descrição do conceito de difusividade térmica e de penetração da onda térmica. No Capítulo 3 são demonstradas as metodologias empregadas para detecção de etileno e de CO₂, na determinação da coloração da casca dos frutos, na determinação das propriedades físico-química dos frutos, no tratamento térmico utilizado e na determinação da difusividade térmica na polpa do mamão. No Capítulo 4 são apresentados, primeiramente, os resultados obtidos da correlação das taxas de emissão de etileno e de CO₂ com a coloração da casca em dois tipos diferentes de genótipos do mamão. Em seguida, são apresentados os resultados da influência de quatro tipos diferentes de tratamentos hidrotérmicos sobre o fruto de mamão. Por

último, são apresentados resultados referentes à determinação da difusividade térmica na polpa do mamão. No Capítulo 5 tem-se a conclusão do trabalho e são apresentadas perspectivas futuras a partir dos resultados apresentados neste trabalho.

CAPÍTULO 02

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista os objetivos do presente trabalho, serão abordados neste capítulo alguns fundamentos sobre fisiologia pós-colheita, conceitos fundamentais relativos ao efeito fotoacústico e a difusividade térmica. Destaca-se o enfoque sobre o processo metabólico de etileno e o comportamento da taxa de emissão de etileno em frutos climatéricos.

2.1. O mamão (*C. papaya* L.)

O mamoeiro não teve seu centro de origem precisamente determinado, sendo esta questão discutida por muitos anos (Santana *et al.*, 2004). Alguns afirmam que esta espécie tem sua origem no sul do México, enquanto outros autores sugerem as terras baixas da América Central Oriental e as Antilhas. Entretanto, muito provavelmente, o centro de origem é o noroeste da América do Sul, o qual se apresenta como centro de origem de outras espécies do mesmo gênero. A maioria das espécies do gênero *Carica* se concentra na vertente oriental dos Andes, com diversidade genética máxima na Bacia Amazônica Superior. Por este fato, o mamoeiro é caracterizado como tipicamente tropical (Martins e Costa, 2003).

O mamoeiro pertence à classe Dicotyledoneae, subclasse Archichlamydeae, ordem Vidales, subordem Caricineae, família Caricaceae e gênero *Carica*. A família Caricaceae possui cinco gêneros e 34 espécies, nativas da zona neotropical, excetuando-se apenas duas da África Equatorial. O gênero *Carica* (com 21

espécies) possui duas seções: seção *Carica* (*C. papaya*) e seção *Vasconcella* (20 espécies) (Martins e Costa, 2003).

Dentro do gênero *Carica*, a espécie *C. papaya* L. é a única conhecida comercialmente. Entretanto, algumas outras espécies possuem características valiosas, que poderiam ser úteis em programas de melhoramento genético de mamoeiro da espécie *C. papaya* L (Lobo e Cano, 1998).

Conforme o tamanho e a origem dos frutos, as plantas hermafroditas podem ser classificadas em dois grupos distintos, o grupo Solo e o grupo Formosa. Os genótipos que têm sido mais utilizados nas regiões produtoras no país são: Sunrise Solo, Improved Sunrise Solo (ISS) Line 72/12, Baixinho de Santa Amália, Golden e Taiwan do grupo Solo; Tainung 1 e UENF/Caliman 01 do grupo Formosa (Martins e Costa, 2003).

A cv Golden é proveniente da seleção massal de plantas, realizadas em campos de produção de 'Sunrise Solo'. Possui fruto hemafrodita de formato piriforme, cor da polpa rosa-salmão, cavidade interna estrelada, casca lisa, tamanho uniforme, com peso médio de 450 g e excelente aspecto visual (Martins e Costa, 2003). No estágio verde apresenta cor da casca verde mais claro que a variedade que lhe deu origem (Figura 2.1). Tem boa aceitação no mercado internacional, porém com o teor de sólidos solúveis dos frutos e produtividade inferiores ao 'Sunrise Solo'. Apresenta também alta variabilidade genética, portanto não considerado ainda um material genético puro (Lobo e Cano, 1998).



Figura 2.1 – Foto do fruto de mamão da cultivar Golden do grupo Solo, no estágio I de maturação.

2.2. Fisiologia do Desenvolvimento do Fruto e Ponto de Colheita

Para determinar o ponto ideal de colheita do mamão é de vital importância o conhecimento da fisiologia de desenvolvimento do fruto. O mamão é um fruto que se caracteriza por uma vida pós-colheita relativamente curta, completando o seu amadurecimento em média de 8 a 15 dias, dependendo da cultivar; sendo também sujeito a perdas pós-colheita devido a patógenos ou por fatores abióticos (EMBRAPA, 1994). Esses fatores podem atuar sobre os frutos durante as etapas de tratamento, armazenamento, comercialização ou consumo.

Para se obter frutos com qualidade, é necessária uma definição prévia sobre melhor estágio de maturação no momento da colheita, levando em consideração a distância e a exigência do mercado consumidor, bem como o meio de transporte, se terrestre, aéreo ou marítimo (EMBRAPA, 2002). Assim, alguns caracteres dos frutos devem ser considerados, tais como: tamanhos uniformes, ausência de manchas, com casca amarelo-claro quando maduro; polpa grossa com cavidade interna pequena; alto teor de açúcares, ausência do odor almiscarado e longevidade pós-colheita (Abbott, 1999).

O processo de amadurecimento geralmente envolve mudanças em características físicas e químicas dos frutos tais como a coloração, sabor, aroma e textura, mudanças estas condicionadas por diferentes alterações em vias bioquímicas em diferentes espécies. A transcrição de vários genes envolvidos no processo de amadurecimento é estimulada pelo etileno (Wachowicz e Carvalho, 2002).

A coloração verde, típica de frutos imaturos, se deve à presença da clorofila. A presença de clorofila e de estômatos nos frutos permite que o CO₂ atmosférico possa ser assimilado, fazendo com que o próprio fruto atenda a uma pequena parte de sua demanda de nutrientes orgânicos para o crescimento (Kluge *et al.*, 2002). As alterações de coloração do fruto ao longo do processo de amadurecimento estão freqüentemente associadas à conversão de cloroplastos em cromoplastos ricos em carotenóides (Wachowicz e Carvalho, 2002).

A diminuição da resistência mecânica dos frutos e, freqüentemente, a conversão de cloroplastos em cromoplastos são controlados pela expressão diferencial de genes ativados no momento em que alterações iniciais da coloração podem ser percebidas, ou em momentos anteriores. Aumentos das atividades

enzimáticas relacionadas com a degradação de componentes de parede celular, como celulase e poligalacturonase, são observados ao longo do processo de amadurecimento do fruto (Chan Jr., 1991).

Várias propriedades físico-químicas relacionadas aos frutos têm sido usadas como índice de ponto de colheita e como padronização para a comercialização (EMBRAPA, 2002). Alguns índices atualmente usados na determinação da maturação de frutos climatéricos são: a coloração da casca, o pH da polpa, conteúdo de sólidos solúveis totais, acidez total titulável, a firmeza da polpa, a taxa de emissão de etileno e a taxa de emissão de CO₂.

A avaliação da coloração da casca do fruto é uma das formas mais antigas empregadas pela maioria dos produtores para avaliar o ponto de colheita do fruto. A principal vantagem desta metodologia é o fato dela ser mais rápida e não destrutiva. A cor pode ser avaliada de diferentes formas: por meio da cor de fundo, cor verde; ou pela porcentagem de cor que cobre a epiderme da fruta, cor vermelha, ou amarela em alguns frutos; ou pela intensidade da cor (Bron *et al.*, 2004). Convencionalmente alguns métodos para avaliação da coloração dos frutos vêm sendo usados, como a utilização de um equipamento denominado colorímetro que determina a luminosidade e a cromaticidade da casca do fruto.

Os sólidos solúveis totais (SST) são compostos, em sua maioria açúcares, solúveis em água e importantes na determinação da qualidade do fruto. O teor de SST dá um indicativo da quantidade de açúcares existentes no fruto, considerando outros compostos, embora em proporções reduzidas que também fazem parte, são, ácidos, vitaminas, aminoácidos e algumas pectinas (Coulter, 2004). O teor de ácidos de um fruto é dado pela acidez total titulável (ATT), medida no extrato do fruto, por titulação com uma base forte com todos os ácidos presentes (Coulter, 2004). A firmeza da polpa reflete a presença de substâncias pécticas que compõem as paredes celulares. À medida que o fruto amadurece, essas substâncias tornam-se solúveis e ocorre o amolecimento da polpa quando o fruto atinge estádios mais avançados de amadurecimento (estádio IV e V) (Wachowicz e Carvalho, 2002).

Frutos climatéricos apresentam elevação acentuada na taxa de emissão de etileno, principalmente por meio da produção autocatalítica, no início do processo de amadurecimento. Seguindo-se à elevação da taxa de emissão de etileno, observa-se um aumento na taxa de emissão de CO₂ nestes tipos de frutos (Lieberman, 1979; Yang e Hoffman, 1984; Chan Jr, 1986; Abeles *et al*, 1992; Kende, 1993). A produção

de CO₂ está relacionada com a respiração do fruto. A respiração consiste na decomposição oxidativa de substâncias complexas presentes nas células, como amido (polissacarídeos), açúcares simples (glicose e frutose), ácidos orgânicos, proteínas e lipídios em moléculas simples, CO₂ e H₂O, com produção de energia. Assim, após a colheita, o fruto tem sua vida independente da planta mãe e usa, como substrato para suas funções vitais, as reservas acumuladas durante seu desenvolvimento (Abeles *et al.*, 1992).

Como o mamão é considerado um fruto climatérico, um aspecto importante é a determinação das taxas de emissão de etileno (C₂H₄) e de dióxido de carbono (CO₂) no período pós-colheita (Abeles *et al.*, 1992). O etileno é o único hormônio existente em plantas na forma de gás. A produção de etileno varia com o estágio de desenvolvimento da planta. A sua concentração aumenta nas folhas e flores próximas da senescência e nos frutos próximo da maturação. A concentração de etileno também aumenta quando os tecidos vegetais são atacados por pragas e doenças ou sofrem danos de origem físicas ou químicas. Este hormônio tem como precursor primário o aminoácido metionina, como intermediário o SAM (S-adenosilmetionina) e como precursor imediato o ACC (ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico) (Abeles *et al.*, 1992). A etapa que converte o ACC em etileno é catalizada pela enzima ACC oxidase. O aumento na produção de etileno na fase climatérica ocorre porque a ACC oxidase é ativada, havendo conversão do ACC em etileno. Este etileno produzido, por sua vez, induz uma maior atividade da ACC síntese para produzir maior quantidade de ACC, caracterizando, assim, a produção autocatalítica de etileno. A maior produção de etileno deve-se também à reciclagem da metionina durante o período climatérico através do ciclo de Yang (Yang e Hoffman, 1984) (Figura 2.2). A reciclagem também pode contribuir para um aumento na produção de etileno, mas este evento parece atuar mais como um ponto de regulação da produção deste hormônio (Abeles *et al.*, 1992).

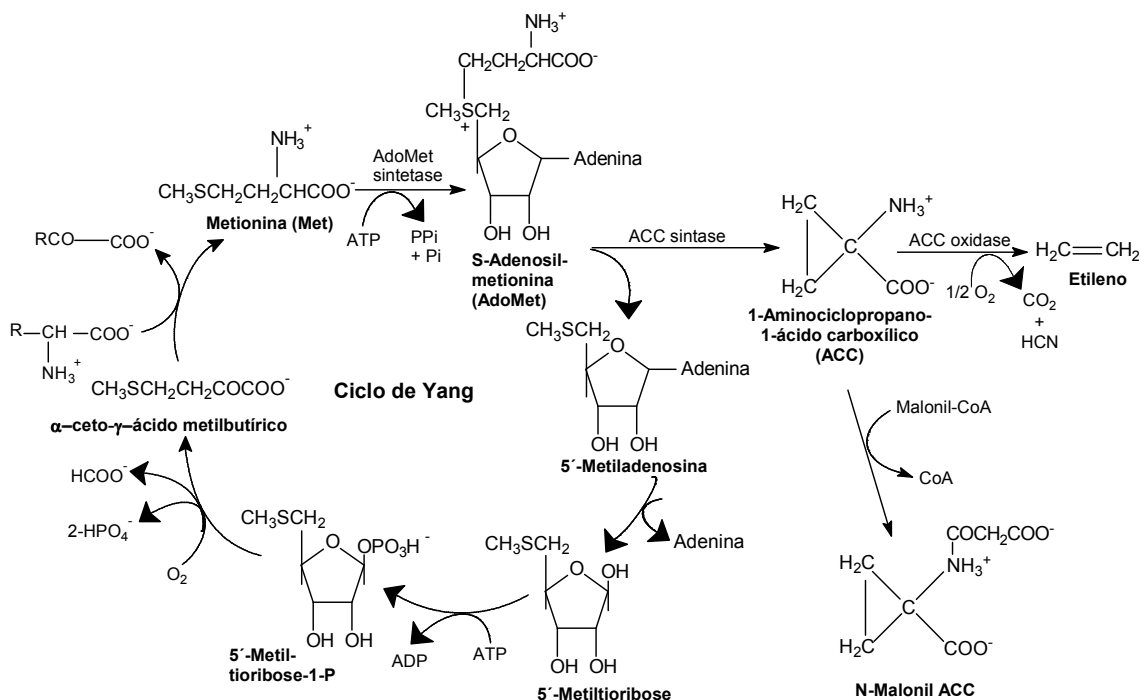


Figura 2.2 – Rota da biossíntese do etileno e o ciclo de regeneração da metionina (Abeles *et al.*, 1992).

Assim, os métodos de conservação de frutos climatéricos devem ter como objetivo inibir ou reduzir a produção de etileno, de tal forma que o processo de amadurecimento seja retardado. Daí a importância do manejo do fruto em baixas temperaturas e o uso de atmosfera controlada ou modificada após a colheita (Ageev *et al.*, 1998). O monitoramento das taxas de emissão de etileno e CO₂ em mamão também ajuda a melhor compreender o mecanismo metabólico no mamão, a degradação da polpa e da casca do fruto e a biossíntese enzimática nos frutos (Chan Jr., 1986; Chan Jr. *et al.*, 1996).

2.3. Espectroscopia Fotoacústica e Efeito Fotoacústico

A Espectroscopia Fotoacústica é uma técnica que estuda a interação da radiação com a matéria através de um fenômeno conhecido como efeito fotoacústico. A primeira notícia de efeito fotoacústico, que é o mais antigo entre os fenômenos fototérmicos, data de 1880. Este fenômeno foi descoberto por Alexander G. Bell em suas experiências com o fonofone (Almold e Patel, 1996). Ciências

fototérmicas é um nome cumulativo para uma classe de fenômenos que envolvem a geração de calor causada pela absorção de uma radiação modulada ou pulsada.

As primeiras análises gasosas utilizando a espectroscopia fotoacústica foram realizadas por Viengerov (1938) e posteriormente por Luft (1943), permitindo a análise de gases de concentrações na faixa de ppm (parte por milhão) (Sigrist, 1994). A teoria da geração e detecção fotoacústica de gases foi esboçada principalmente por Kerr, Atwood e Kreuzer (Sigrist, 1994). Desde então, os aspectos do efeito fotoacústico têm sido revisados por diversos autores (Meyer e Sigrist, 1990; Miklós e Hess, 2000; Sigrist *et al.*, 2001; Thöny e Sigrist, 2001; Vargas e Miranda, 2003). O efeito fotoacústico foi redescoberto no início da década de 70 com o aparecimento do laser, e o desenvolvimento da eletrônica, como microfones e amplificadores. Com o surgimento do modelo RG, conhecido como a teoria de Rosencwaig e Gersho (Almold e Patel, 1996), na década de 70, descreveu-se o efeito fotoacústico e o conceito de ondas térmicas, conduzindo a um número extraordinariamente grande de novos esquemas de detecção com várias aplicações (Sigrist, 1994).

Um sistema fototérmico é constituído basicamente por quatro componentes: uma fonte de excitação, um modulador, um detector e um processador de sinal acoplado a um sistema de exposição do sinal (Bijnen *et al.*, 1996). Como fonte de excitação podem ser utilizadas fontes incoerentes, como lâmpadas e filamentos, ou coerentes, como lasers de CO₂, de CO, de hélio-neônio, de argônio, entre outros. O modulador pode ser mecânico, utilizando um disco circular com furos. Outra maneira de obter a modulação seria a modulação elétrica direta, onde um circuito alterna diretamente a corrente do laser, ou modulação por um componente eletro-óptico, onde o feixe de laser passa por um cristal não-linear que funciona como um polarizador onde é aplicado um campo elétrico modulado. O nome da técnica de detecção depende da mesma, por exemplo, quando um microfone é utilizado a técnica se chama fotoacústica. Para o processamento do sinal necessita-se de um sistema que permita extrair dados de qualidade, minimizando a presença de sinais de ruídos (Almold e Patel, 1996). Geralmente um amplificador “Lock-in” é utilizado, permitindo obter um sinal vetorial de saída que contém a amplitude e a fase do sinal fototérmico utilizando um sinal de referência (Angeli *et al.*, 1991; Laarrhoven, 1998).

De forma geral, a ciência fototérmica abrange uma vasta extensão de técnicas e fenômenos, baseados na conversão da energia de excitação em calor. A

onda eletromagnética incidente sobre a amostra interage com seus átomos ou moléculas excitando estados elétricos ou vibracionais (Almold e Patel, 1996). O decaimento para o estado fundamental envolve uma série de emissões radiativas e não radiativas (Figura 2.3). Os decaimentos não radiativos resultam, geralmente, em um aquecimento do material (Laarrhoven, 1998).

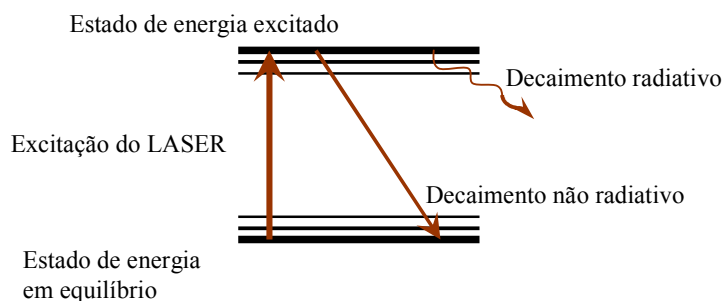


Figura 2.3 – Representação do decaimento não radioativo.

Destes processos origina-se o efeito fototérmico e suas técnicas. Entre as técnicas fototérmicas pode-se citar a espectroscopia fotoacústica, primeira da família das técnicas fototérmicas, consistindo-se na geração de um sinal acústico dentro de uma célula fechada devido à absorção de radiação modulada (ou pulsada) por parte de uma amostra gasosa contida na célula. Essa absorção da radiação modulada causa um aquecimento periódico da amostra (Haisch e Niessner, 2002). O aquecimento periódico da amostra gasosa causa, por sua vez, uma expansão local do volume que passa a ser observada como uma onda de pressão com intensidade proporcional à quantidade de amostra. Assim, utilizando um microfone bastante sensível no interior da célula, é possível detectar esta onda mecânica (Almold e Patel, 1996).

De acordo com o tipo de amostra a ser analisada, usam-se determinados tipos de células. Por exemplo, no caso de análise de matérias sólidos a célula fotoacústica aberta (OPC) é muito empregada, possibilitando a caracterização de propriedades termofísicas intrínsecas dos materiais de maneira muito eficaz (Marquezini *et al.*, 1991). Na análise de gases utiliza-se de células fotoacústicas ressonantes. A célula fotoacústica ressonante foi projetada de modo a garantir alta sensibilidade, rápida resposta e baixos níveis de ruídos eletrônicos e acústicos devido ao fluxo de gás com um desenho altamente simétrico desenvolvido (Bijnen *et*

al., 1996; Nägele e Sigrist, 2000; Miklós *et al.*, 2001; Sgrist *et al.*, 2001; Persijn *et al.*, 2002).

2.4. Aplicações da espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica tem várias aplicações no meio científico, como por exemplo, na área médica no estudo de danos provocados por radiação ultravioleta sobre a pele humana (Harren *et al.*, 1999), até na análise química de substâncias toxicológicas como a heroína, morfina e narcóticos (Prasad *et al.*, 2002). Estudos têm sido desenvolvidos na área de detecção de gases ambientais, como a análise de ozônio, N₂O, CO₂ e etileno utilizando LASER de cascata quântica (da Silva *et al.*, 2004; Miklós *et al.*, 2005). Na área da engenharia, a espectroscopia fotoacústica é empregada na análise das propriedades óptico-térmicas de semicondutores (Astrath *et al.*, 2005).

Outra grande aplicação do uso da espectroscopia fotoacústica de gases está relacionada com a medição da taxa de emissão de etileno e de CO₂ em órgãos vegetais. Para tais aplicações, têm-se utilizado como fonte de radiação a luz LASER de CO₂ e de CO (Oomens *et al.*, 1998; da Silva *et al.*, 2001; Persijn, 2001). São encontrados na literatura trabalhos sobre o comportamento da taxa de emissão de etileno e CO₂ em frutos como tomate, pêra, maçã e cereja (de Vries, 1994; de Vries *et al.*, 1995; de Vries *et al.*, 1996; Zuckermann *et al.*, 1997). Também é encontrado na literatura trabalho utilizando a espectroscopia fotoacústica na análise respiratória e na taxa de emissão de etileno em sementes de feijão germinado em soluções de insulina (Baptista-Filho *et al.*, 2005).

Devem-se destacar também estudos realizados na área de pós-colheita, por exemplo, o efeito do tratamento térmico nas taxas de emissão de etileno e de dióxido de carbono na espécie *C. papaya* L. durante a fase de amadurecimento. Este tratamento térmico é uma exigência do mercado externo, onde o fruto mamão é tratado termicamente com a sua imersão em água quente (38° C), e posteriormente, em água fria (12° C) para eliminar a infestação de larvas de mosca-das-frutas, controle de antracnose e podridão peduncular. Este tratamento tem como desvantagem a redução do “tempo de prateleira” dos frutos, antecipando assim a ocorrência do pico climático (da Silva *et al.*, 2003). Outro aspecto importante é a influência do etileno na qualidade fisiológica de sementes de mamão (da Silva *et al.*,

2004a). A fim de reduzir o efeito autocatalítico durante o amadurecimento de mamão tem sido utilizado o absorvedor de etileno, permanganato de potássio (KMnO_4). O monitoramento da taxa de emissão de etileno, através da espectroscopia fotoacústica, em frutos de mamão expostos ao permanganato de potássio mostra resultados importantes para possíveis estudos em atmosfera modificada (Corrêa *et al.*, 2005).

2.5. Difusividade Térmica

O resfriamento de frutos, entre outros produtos agrícolas, é um procedimento de transferência de calor, no qual estão envolvidos mecanismos de condução. Informações sobre as propriedades térmicas são úteis para o desenvolvimento e planejamento de tratamentos térmicos em frutos, como, por exemplo, o mamão, necessários para eliminar microrganismos contaminantes (Hayes, 1984; Hayes *et al.*, 1987; Balint, 2001; Sarria *et al.*, 2004; Etuk *et al.*, 2005). Essas informações também são necessárias para dimensionamento e projeção de equipamentos, tais como, aquecedores, resfriadores, evaporadores, separadores e embaladores de produtos (Fontana *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2001; de Gans *et al.*, 2003). Em todos os casos são necessários conhecimentos das propriedades termofísicas da matéria-prima, a fim de se calcular cargas térmicas, dispêndios energéticos, entre outros (Castillo e Orozco, 1997; Teruel *et al.*, 2001). Tais propriedades são obtidas através da massa específica, da difusividade térmica, do calor específico e da condutividade térmica.

A transferência de calor pode ser quantificada por determinadas equações que permitem obter a quantidade de energia transferida por unidade de tempo. A *condução térmica* é um fenômeno de transporte no qual a energia proveniente da agitação molecular é transferida de um lugar para o outro, devido a uma diferença de temperatura. Ocorre condução térmica quando a energia média da molécula é diferente em várias partes da substância, ou seja, quando a temperatura varia de um ponto para outro na substância (gradiente de temperatura). Nos sólidos a energia térmica é transferida por vibração da rede, sendo que em materiais metálicos por elétrons de condução (Almold e Patel, 1996).

A *densidade de corrente de energia*, ϕ , devido à diferença de temperatura, isto é, a energia que, por unidade de tempo, atravessa uma superfície unitária, perpendicular à direção do eixo dos X, é dada pela seguinte equação

$$\phi = -K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

onde K é a *condutividade térmica* do meio e $\partial T/\partial x$ é o gradiente de temperatura. O sinal negativo indica que a energia flui na direção em que a temperatura decresce. Essa relação, conhecida como *lei de Fourier*, foi proposta por volta de 1815 pelo cientista francês Joseph Fourier. A lei de Fourier para condutividade térmica é semelhante à lei de Fick para a difusão molecular. Embora o mecanismo para a condução de calor seja diferente em gases, líquidos e sólidos, a lei de Fourier aplica-se a esses três estados da matéria.

Aplicando o princípio da conservação da energia, pode-se considerar um elemento de volume orientado paralelamente à direção do fluxo de energia, conforme a Figura 2.4, com um comprimento dx de uma seção de área S. Seu volume é

$$dV = Sdx \quad (2.2)$$

Como ρ é a densidade do material, a massa (m) do elemento de volume dV é

$$dm = \rho dV = \rho Sdx \quad (2.3)$$

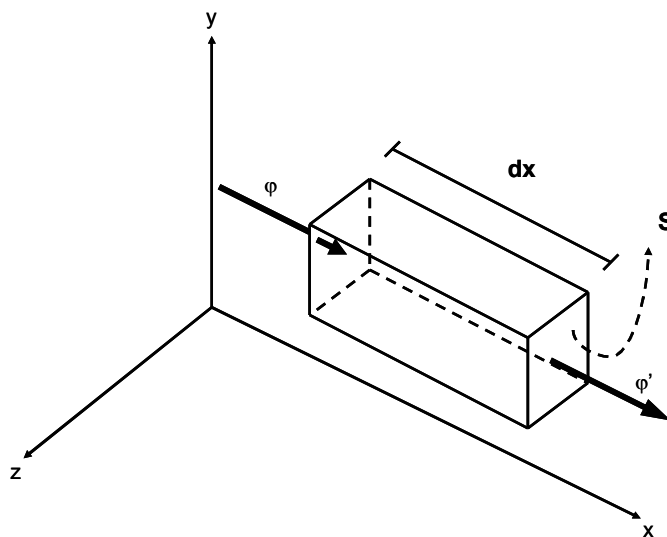


Figura 2.4 – Diagrama representativo da condução térmica através de um elemento de volume.

A energia que entra no elemento de volume é φS e a energia que deixa o elemento de volume é $\varphi' S$. Então a taxa de aumento de energia (Γ) por unidade de tempo dentro do volume é

$$\Gamma = \varphi S - \varphi' S = -(\varphi' - \varphi)S \quad (2.4)$$

$$d\Gamma = -d\varphi S = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) S dx \quad (2.5)$$

onde $d\Gamma = d\varphi' - d\varphi$ é a diferença entre a densidade de corrente de energia nas extremidades do elemento de volume.

Quando a temperatura da substância é aumentada por dT , a energia absorvida por unidade de massa é $c dT$, onde c é o calor específico. Se o aumento de temperatura ocorre no tempo dt , a energia absorvida por unidade de massa e por unidade de tempo é $c(\partial T/\partial t)$. Como a massa do elemento de volume é dada por (2.3), Γ fica

$$\Gamma = (\rho S dx) c \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) dx = \rho c S \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) dx \quad (2.6)$$

Igualando os resultados para Γ e cancelando o fator comum $S dx$, obtém-se

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \quad (2.7)$$

Ou seja, usando a lei de Fourier (2.1), a equação torna-se então

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \quad (2.8)$$

onde

$$\alpha = \frac{K}{\rho c} \quad (2.9)$$

é a difusividade térmica do material.

Para uma condição onde a temperatura na superfície de um certo corpo varie periodicamente, uma das soluções para a equação 2.8 seria:

$$T = T_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}\right)x} \operatorname{sen}\left(\omega t - \left(\sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}\right)x\right) \quad (2.10)$$

onde se verifica uma atenuação da amplitude de oscilações da temperatura com a profundidade no corpo. Com esta atenuação, pode-se definir o comprimento de penetração (l) da onda térmica no corpo:

$$l = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (2.11).$$

CAPÍTULO 03

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras em estudo (*C. papaya L.*)

Foram utilizados para esse trabalho, frutos de mamão (*C. papaya L.*) dos grupos Solo – cv. Golden (Figura 3.1) fornecidos pela Empresa Caliman S/A (Linhares. ES), e Formosa – cv. Tainung 01 – fornecidos pelo produtor Torezanni de São Francisco de Itabapuana, no Norte do Estado do Rio de Janeiro.

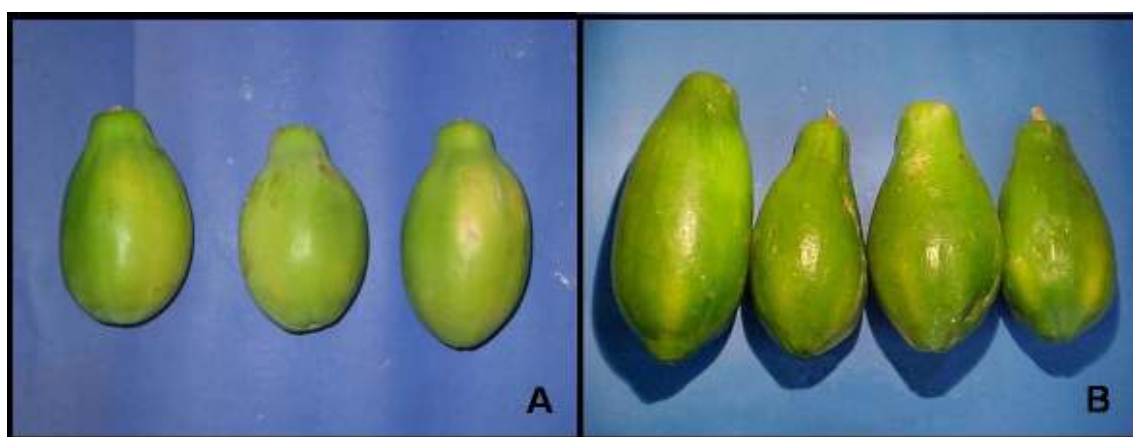


Figura 3.1 – Fotos de frutos de mamão da cv. Golden (A) e da cv. Tainung 01 (B), no estágio I de maturação.

3.2. Detecção de C_2H_4 e CO_2

Este trabalho utilizou um espectrômetro fotoacústico, desenvolvido na Universidade de Nijmegen (Holanda), com célula fotoacústica (Figura 3.2) colocada no interior da cavidade de um laser de CO_2 e um sistema comercial de análise de gás (URAS), que tem o seu funcionamento baseado na absorção no infravermelho.

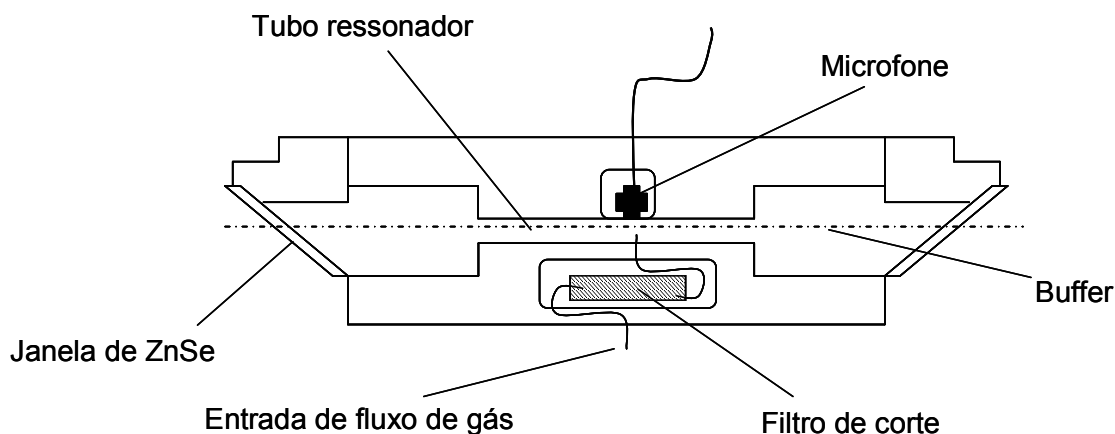


Figura 3.2 – Desenho esquemático da célula Fotoacústica utilizada na detecção de C_2H_4 .

No espectrômetro fotoacústico, mudanças de pressão são detectadas por um microfone fixado no interior de um tubo ressonador da célula fotoacústica através do qual flui a amostra gasosa contendo as moléculas sob investigação; o sinal acústico é produzido pela flutuação periódica de pressão, a uma frequência de ressonância de 1600 Hz, devido à modulação da luz de excitação pelo chopper. Como fonte de excitação, um laser de emissão contínua de CO_2 foi empregado. O sinal fotoacústico (S) gerado dentro da cavidade da célula fotoacústica depende da potência do LASER (P), da geometria da célula fotoacústica (C_e), da constante de absorção (δ) e da concentração do gás de análise (C_n), e

$$S = P \cdot C_e \cdot \delta \cdot C_n \quad (3.1)$$

Dentro da cavidade do LASER, a potência máxima pode ser de 100W, porém um valor situado entre 50W e 80W é utilizado. Para as medidas de etileno opera-se com duas linhas de absorção do etileno, a 10P14, de maior absorção e a 10P12, de menor absorção. Na Figura 3.3 pode ser observada a superposição da linha de

emissão 10P14 do CO_2 com a linha de maior absorção do etileno (curva vermelha representa o espectro de absorção do etileno e a preta o espectro de emissão do CO_2). Para o processamento do sinal, foi utilizado técnica “Lock-in”.

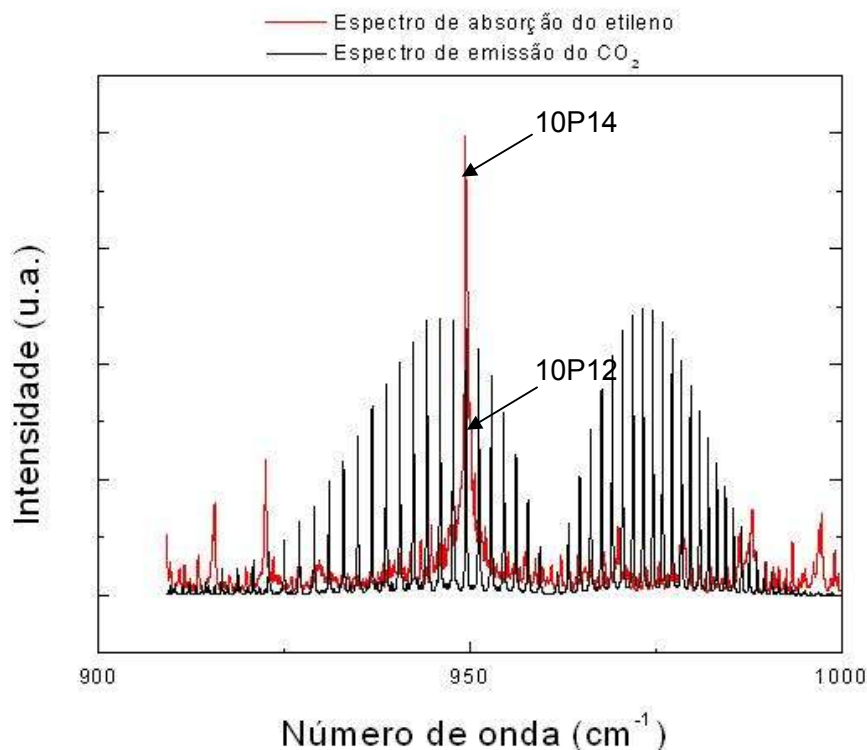


Figura 3.3 – Diagrama mostrando espectros de absorção do etileno e de emissão do CO_2 .

Pelo fato do sensor está situado no interior da cavidade do LASER, ocorrem múltiplas passagens do feixe pelo sensor (Figura 3.4). Isto aumenta, sobremaneira, a sensibilidade da técnica permitindo a medição de concentrações de etileno da ordem de 300 ppt.

A amostra, colocada dentro de uma câmara, tem os gases de emissão (etileno e CO_2) conduzidos para o sensor fotoacústico utilizando o ar como gás de arraste, num sistema de fluxo contínuo. A vazão de arraste utilizada foi de 2 L h^{-1} , controlada por fluxômetros eletrônicos. Este fluxo passa por filtros contendo KOH e CaCl_2 que são empregados para eliminar CO_2 e água, respectivamente. Finalmente, antes de entrar na célula fotoacústica, o gás de análise passa através de uma armadilha de N_2 líquido, eliminado assim traços de CO_2 e de H_2O e hidrocarbonetos de alto peso molecular. Após a passagem pela célula fotoacústica, este fluxo é

lançado para o ambiente (Figura 3.4). O sistema é calibrado diariamente usando uma amostra padrão de etileno diluída em ar sintético na concentração de 1 ppm.

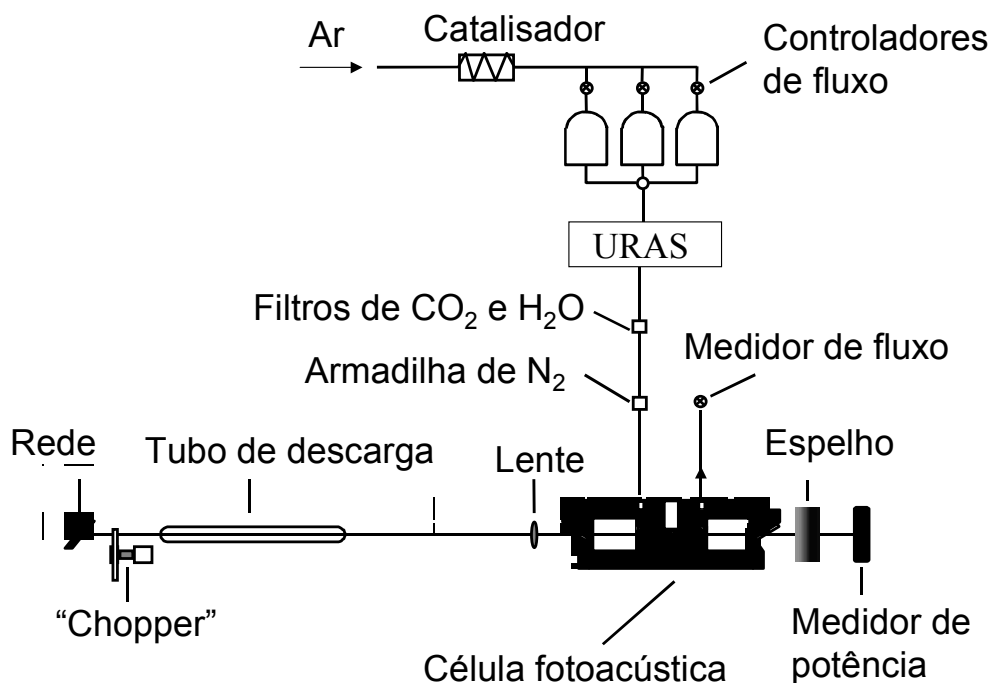


Figura 3.4 – Diagrama da montagem experimental do espectrômetro fotoacústico usado para monitorar a emissão de etileno e de CO₂.

A taxa de emissão de CO₂ foi monitorada usando um analisador comercial de gás que tem o seu funcionamento baseado na absorção no infravermelho (Hartman & Braun modelo URAS 14). O processo de detecção está baseado na excitação molecular devido à absorção infravermelha seguida por decaimento não radiativo, resultando em um aumento diferencial na pressão dentro de um detector específico. O analisador de CO₂ foi montado em série ao espectrômetro fotoacústico antes do filtro de CO₂ (Figura 3.3). Este sistema permite que baixas concentrações de CO₂ provenientes da respiração da amostra sejam detectadas com uma precisão de aproximadamente 0,1% (v/v). O URAS é seletivo, de forma que a presença de etileno não interfere na detecção de CO₂. Assim, na análise de gases, como um todo, foi possível monitorar simultaneamente a emissão de etileno e de CO₂.

3.3. Determinação da coloração da casca dos frutos usando o colorímetro

A coloração do fruto foi monitorada durante o seu amadurecimento através de um colorímetro de Hunter (modelo MiniSacam XE Plus). Mudanças acentuadas nos espectros de refletância, na faixa espectral de comprimento de onda entre 400 e 700 nm, foram observadas. A diferença de coloração total (ΔE) foi utilizada como parâmetro experimental. Para calcular este parâmetro foi utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.2)$$

onde $\Delta L = L_n - L_0$, sendo L luminosidade; $\Delta a = a_n - a_0$ e $\Delta b = b_n - b_0$, sendo a e b dimensões de coloração. O índice "0" refere-se ao tempo inicial (tempo 0) e " n " a um tempo qualquer dentro do período de maturação. As mudanças de coloração da casca dos frutos em duas áreas na região do meridiano foram monitoradas diariamente durante o período após a colheita.

O sistema Hunter L , a e b está baseado no conceito de um espaço de cor onde a cor é definida pelas três coordenadas. A coordenada vetorial (L) parte de $L = 0$ (preto), passando pelo cinza, até $L = 1$ (branco). A coordenada horizontal (a) parte de $-a$ (verde) passando pelo cinza até $+a$ (vermelho). A outra coordenada horizontal (b) parte de $-b$ (azul) até $+b$ (amarelo) (Figura 3.5). Por exemplo, o violeta e o laranja podem ser visualizados como estando localizados em $+a-b$ e $+a+b$, respectivamente.

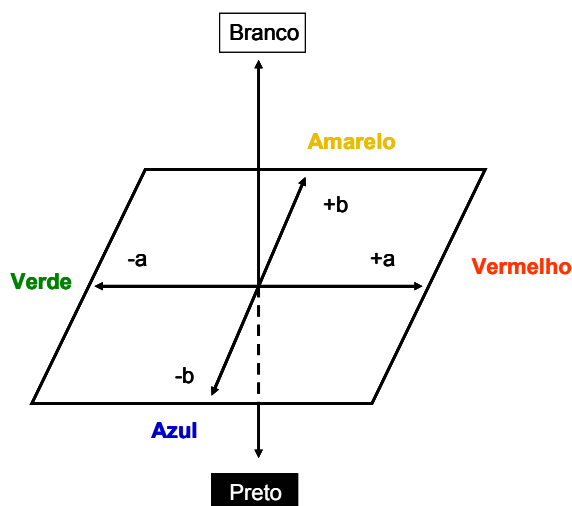


Figura 3.5 – Esquema representativo do espaço de cor de Hunter (Coultate, 2004).

3.4. Medidas de massa

A fim de normalizar a taxa de emissão de etileno com a massa da matéria fresca do fruto, a sua massa foi medida diariamente antes e depois da determinação de etileno usando uma balança comercial, Coleman modelo JB-1500. O valor médio foi usado na normalização.

3.5. Medidas de sólidos solúveis totais (SST)

O conteúdo de sólidos solúveis totais foi obtido a partir do suco retirado do tecido da polpa da região mediana do fruto a partir de extração por prensa de mão. As leituras foram efetuadas por um refratômetro manual (SAMMAR) e os resultados expressos em °Brix.

3.6. Medida de pH

As medidas de pH foram realizadas através de determinação potenciométrica, utilizando-se um pHmêtro digital marca pH 330/SET. Para a medida potenciométrica de pH usa-se um aparelho constituído por um eletrodo de vidro sensível aos íons H⁺, situado na extremidade de um tubo de vidro resistente.

3.7. Medidas de acidez total titulável (ATT)

Para a determinação da acidez da polpa dos frutos foi empregado o método da titulação com hidróxido de sódio 0,01 N até pH 8,2. Para essa análise, 30g de polpa foi retirada, na região mediana dos frutos, e homogeneizado em 50 mL de água destilada. A solução de hidróxido de sódio foi padronizada utilizando-se biftalato de potássio. Os resultados foram expressos em percentagem de ácido cítrico, utilizando-se da fórmula:

$$\text{ATT (\% Ácido Cítrico)} = VfNPe \frac{100}{p} \quad (3.3)$$

onde: V=volume (mL) de NaOH gasto na titulação, f= fator de correção, N=normalidade do NaOH, p=massa (g) da amostra, Pe= peso equivalente grama do ácido cítrico.

3.8. Medidas de firmeza da polpa

Para a medida de firmeza da polpa, o fruto foi dividido ao meio, no sentido longitudinal, resultando em duas faces. A firmeza foi determinada, em três pontos equidistantes de cada face dos frutos e distanciados da casca de cerca de 0,5 cm, por meio da resistência à penetração na polpa. Para tal medida foi utilizado um penetrômetro de bancada (Fruit Pressure Tester, Italy; modelo 53205) com sonda de 8mm de diâmetro e variação de 0,05 a 196N. Os resultados foram expressos em Newton (N).

3.9. Tratamento Hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico utilizado consistiu em mergulhar o fruto alternadamente em dois banhos hidrotérmicos. Estando o primeiro a uma temperatura de 49 °C e o segundo, à 12 °C. Para cada temperatura foi utilizado um banho térmico Modelo MQBMP-01 da Firma Microquímica Equipamento LTDA. O tempo total de duração de cada tratamento hidrotérmico foi de 35 minutos, sendo que para o primeiro tratamento o fruto foi mergulhado durante 20 min no banho de maior temperatura e 15 min no banho de menor temperatura. Este tratamento foi denominado como tratamento de 1 ciclo e é aquele típico utilizado pelas firmas exportadoras como exigência fitossanitária no intuito de eliminar as larvas da mosca-da-fruta ou controle de antracnose e podridão peduncular. Os demais tratamentos consistiram em diminuir o tempo de exposição em cada um dos banhos térmicos, porém aumentando o número de repetições de modo que o tempo total de duração do tratamento fosse o mesmo de 35 minutos. Por exemplo, no segundo tratamento, denominado de dois ciclos, o fruto foi mergulhado no banho térmico à 49 °C durante 10 min seguido pelo banho à 12 °C por 7,5 min sendo repetido esse procedimento por mais uma vez. No terceiro tratamento de 5 ciclos, os frutos foram submetidos ao banho quente e ao frio durante 4 min e 3 min, respectivamente, repetindo por 5 vezes esse procedimento e, finalmente no quarto tratamento, de 20 ciclos, 1 min e

45 segundos, nas temperaturas de 49 °C e 12 °C, respectivamente, por 20 vezes. O experimento foi dividido em três lotes contendo cada um total de 27 frutos. Em cada lote foram usados 9 frutos não tratados (controle) e outros tratados com 1 ciclo. O primeiro lote foi completado com 9 frutos tratados com 2 ciclos, o segundo com 9 frutos com 5 ciclos e, finalmente, o terceiro com 9 frutos tratados com 20 ciclos, ou seja, foram utilizados um total de 81 frutos.

Os frutos que sofreram os tratamentos hidrotérmicos de 2, 5 e 20 ciclos foram confrontados com os que sofreram tratamento hidrotérmico de 1 ciclo. Para a determinação das variações (%) na taxa de emissão gasosa (etileno ou CO₂), foi feita a comparação das taxas de emissão de etileno e de CO₂ em cada fruto antes e após os tratamentos hidrotérmicos. Para tal foi utilizada a seguinte equação

$$\Delta G = \left(\frac{G_f - G_i}{G_f} \right) 100 \quad (3.4)$$

onde ΔG é a variação na taxa de emissão gasosa, G_i é a taxa de emissão gasosa antes do tratamento hidrotérmico e G_f é a taxa de emissão gasosa após o tratamento hidrotérmico.

Após as determinações das taxas de emissão gasosas, foram feitas análises físico-químicas dos mesmos confrontando com frutos não tratados (controle) dos seus respectivos lotes.

3.10. Medida de difusividade térmica

Para a determinação da difusividade térmica na polpa do mamão foram utilizados 15 frutos da cultivar 'Golden', estando todos inicialmente no estágio I de maturação, durante 5 dias consecutivos, utilizando-se três frutos diferentes por dia. Na Figura 3.6 tem-se a representação da evolução temporal, em termos de coloração, da maturação dos frutos durante os cinco dias de medidas.



Figura 3.6 – Representação da evolução temporal da maturação dos frutos durante os cinco dias de medidas.

A fim de monitorar a propagação de calor na polpa do mamão, 4 termopares tipo K foram postos em 4 profundidades diferentes (3 mm, 6 mm, 9 mm e 12 mm), separados entre si por uma distância de 10 mm, fixados na região meridional (Figura 3.7). Essas profundidades foram usadas devido ao valor médio da espessura da polpa de $15,0 \pm 1,2$ mm. Cada fruto, inicialmente a uma temperatura ambiente de 27 ± 1 °C, foi então mergulhado em um banho hidrotérmico, Modelo MQBMP-01 da Firma Microquímica Equipamento LTDA, a uma temperatura de $35,0 \pm 0,1$ °C, durante 20 minutos, e depois posto em outro banho hidrotérmico a uma temperatura de $15 \pm 0,1$ °C, também durante 20 minutos (Figura 3.8). Este procedimento foi realizado 3 vezes, levando um tempo total de 120 minutos de análise para cada fruto. As variações da temperatura nas diferentes profundidades da polpa foram monitoradas em intervalo de 30 segundos, as quais foram lidas por dois termômetros digitais (Modelo 600-1040 da Barnat Company, USA).

Com a dependência da amplitude de variação da temperatura com a profundidade, obtém-se, através das equações (2.10) e (2.11), os valores de comprimento de penetração da onda térmica e a difusividade térmica da polpa do fruto, respectivamente.

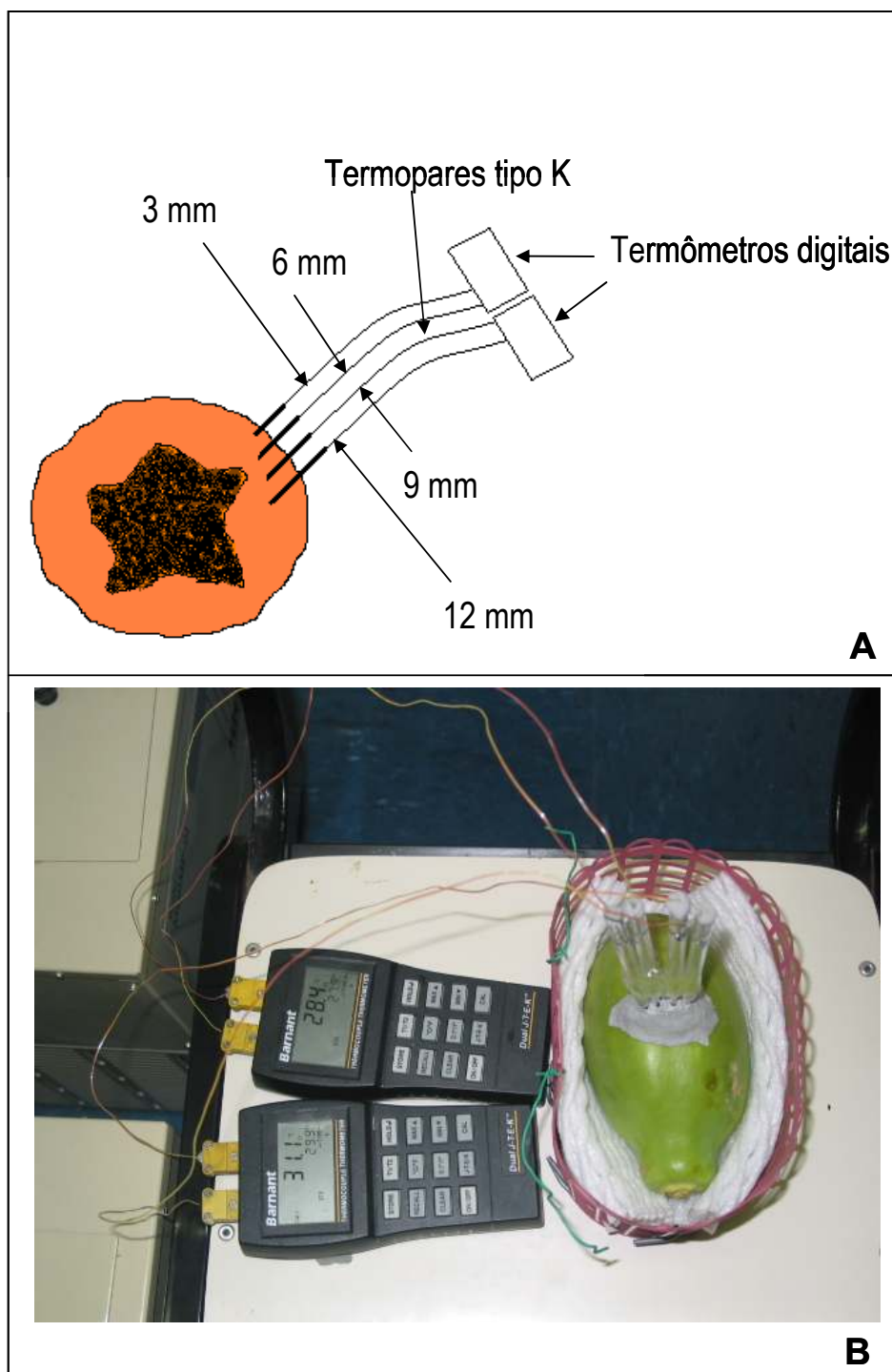


Figura 3.7 – Desenho esquemático mostrando o posicionamento dos quatro termopares em diferentes profundidades na polpa do fruto (A). Foto do fruto com os termopares fixados na polpa na região meridional e conectados aos termômetros digitais (B).



Figura 3.8 – Foto da montagem experimental. O fruto de mamão sendo submerso em banho térmico com temperatura e tempo de exposição controlados.

3.11. Análise estatística de dados

Para os experimentos de tratamentos hidrotérmicos sobre os frutos de mamão ‘Golden’ foram analisadas as variações das taxas de emissões de etileno e de CO₂ adotado o sistema de três lotes, onde em cada lote um grupo de tratamento hidrotérmico de ciclos (2, 5 ou 20) foi sempre comparado com outro grupo de tratamento hidrotérmico de 1 ciclo. Nestes mesmos lotes um terceiro grupo de frutos não tratados (controle) foram utilizados para análises de SST, de pH, de ATT e firmeza da polpa, para serem comparados com os frutos tratados de cada lote.

Os dados foram analisados por meio de análise de variância. Para o fator qualitativo as medidas das variações das taxas de emissões de etileno e de CO₂, de SST, de pH e de ATT foram comparadas utilizando o teste de Tukey adotando o nível de 0,1% de probabilidade e para as medidas de firmeza da polpa foi adotado o nível 1%.

CAPÍTULO 04

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Correlação da coloração da casca do fruto com a taxa de emissão de etileno

Neste estudo, a coloração da casca do fruto mamão (*C. papaya* L.) foi correlacionada com a taxa de emissão de etileno durante o seu amadurecimento. Foram utilizados frutos do grupo 'Formosa' híbrido Tainung 01 e do grupo Solo do cv 'Golden'. Os frutos foram coletados 120 dias após a fecundação das flores e as taxas de emissão de etileno foram medidas diariamente, a partir do dia da colheita. O experimento foi realizado tendo as seguintes condições médias de laboratório: temperatura de 25 °C e umidade relativa de 62 %.

A Figura 4.1 mostra o espectro de reflectância em função dos tempos de maturação de um fruto da cv Golden. O espectro cobre a faixa de 400 a 700 nm. São observadas variações marcantes na faixa de comprimento de onda entre 500 e 675 nm. Para a faixa de comprimento de onda entre 600 e 675 nm o aumento nas intensidades do espectro de reflexão está relacionado com o amadurecimento do fruto. Também pode-se observar uma baixa intensidade na faixa entre 400 e 500 nm e entre a faixa de 600nm e 680nm que estão relacionadas às faixa de absorção das clorofilas e dos carotenóides, respectivamente (Taiz e Zeiger, 1997). A abertura no espectro de reflectância ao redor de 675 nm pode ser atribuída a emissão de fluorescência da clorofila a (Wellburn, 1994).

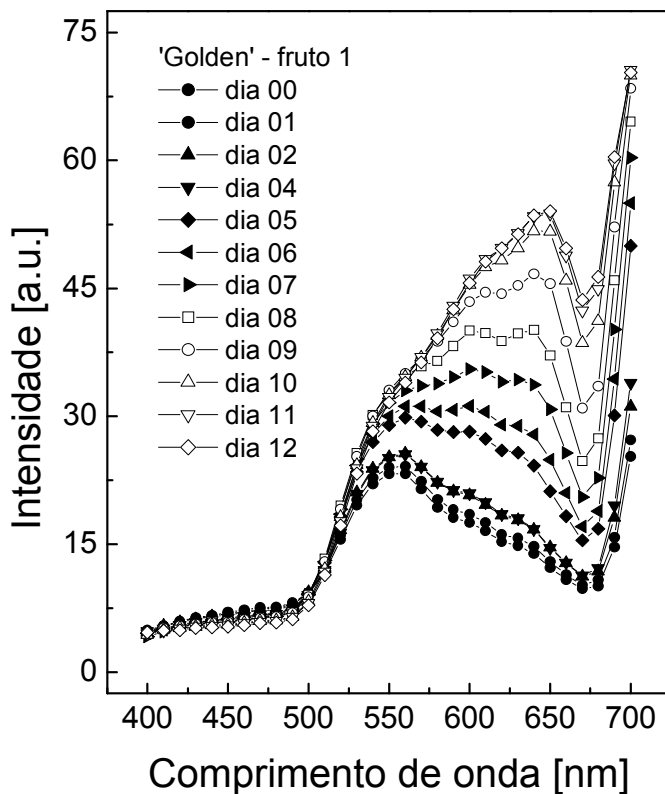


Figura 4.1 – Reflectância espectral típica de mamão da cv Golden (fruto 1), agrupados em função do tempo.

A Figura 4.2a mostra a evolução temporal da diferença de coloração total (equação (3.2)), para os mesmos frutos do grupo ‘Formosa’. Após ajustar uma curva logística (linha sólida) aos dados experimentais, foi obtido o tempo médio no qual a diferença de coloração total atinge a metade do valor de saturação, $t_{1/2}$ (figura 4.4). A Figura 4.2b mostra a taxa de emissão de etileno normalizada pela massa fresca para os mesmos frutos. Conforme pode ser observado máximos de emissão de etileno são identificados. Semelhante ao comportamento da diferença da coloração total, a taxa de emissão de etileno aumentou alcançando valores máximos em diferentes dias após a colheita. O aumento na biossíntese de etileno está associado com processo de maturação nos frutos climatéricos (Abeles, 1992), indicando que as fases de amadurecimento foram diferentes para cada um dos frutos analisados. Essa diferença de maturação pode ser atribuída às dificuldades na uniformização

visual do estágio do fruto na colheita. Possível justificativa seria a precariedade da natureza genética do grupo 'Formosa'. Trata-se de um híbrido comercial, denominado "Tainung 01", cujos genitores são de origem desconhecida, existindo assim uma possibilidade de diferença genética entre cada planta e, conseqüentemente, em cada fruto. Outra justificativa seria que os frutos quando colhidos possivelmente não estariam no mesmo estágio de maturação.

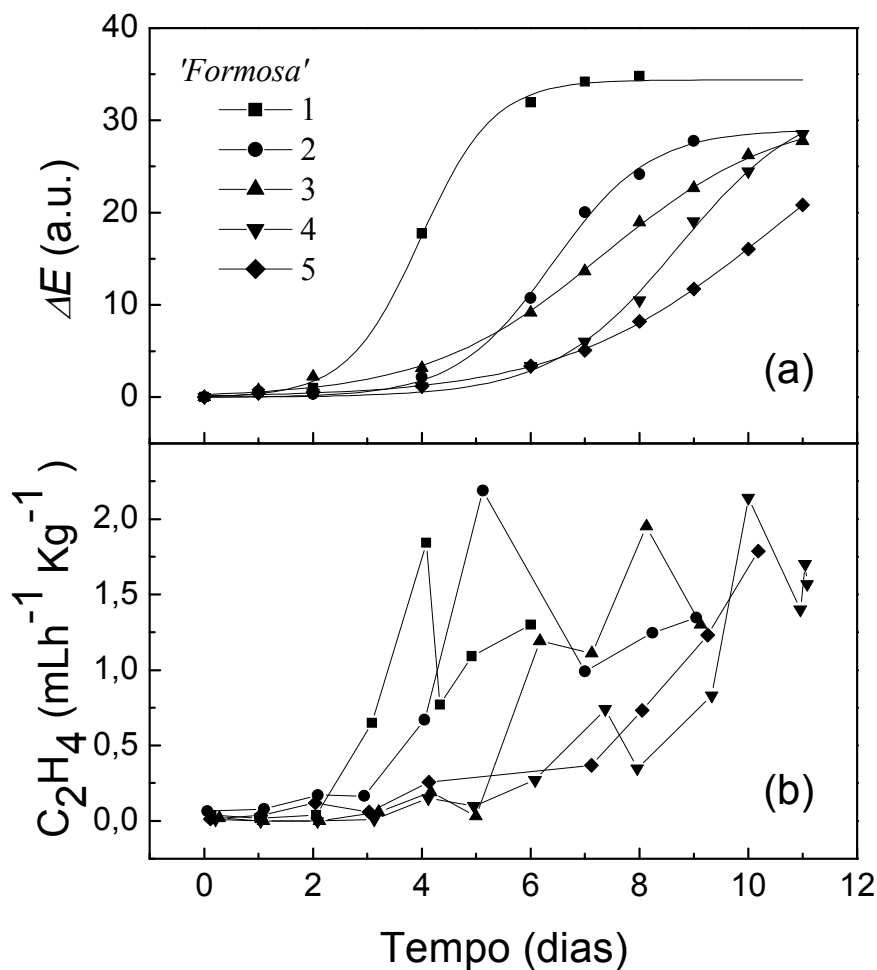


Figura 4.2 – Evolução temporal da diferença de coloração total (a) e da taxa de emissão de etileno (b) de frutos de mamão do grupo Formosa.

O mesmo procedimento experimental usado para análise dos frutos do grupo 'Formosa' foi aplicado para os frutos da cv Golden. Foram coletados espectros de reflectância na mesma faixa espectral de 400 a 700 nm e comparados com os

resultados do grupo 'Formosa'. As taxas de emissão de etileno foram também simultaneamente monitoradas. Na Figura 4.3a é mostrada a evolução temporal da diferença de coloração total para a cv 'Golden'. A Figura 4.3b mostra as taxas de emissão de etileno normalizadas com a massa fresca. Como esperado, foi observado a presença de um máximo de emissão caracterizando o pico climatérico. Os valores obtidos para o meio-tempo de saturação são praticamente os mesmos, mostrando uma seleção visual precisa do estágio de maturação do fruto na planta. Do mesmo modo pode ser observado que os picos climatéricos de cada fruto 'Golden' coincidiram no tempo, sendo observado 1,25 dias após o início das medições. Diferente aos frutos do grupo 'Formosa', esses frutos 'Golden' são geneticamente mais uniforme, o que poderia ser esperado pois existe uma maior uniformidade nas plantas, conseqüentemente, também nos frutos.

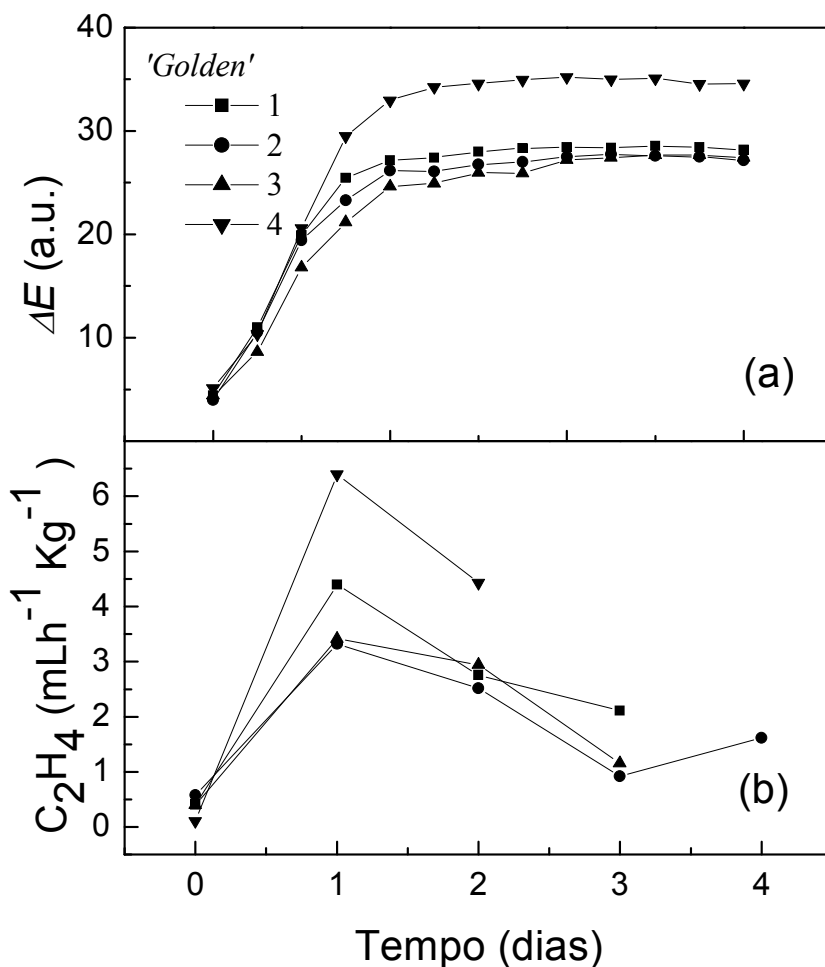


Figura 4.3 – Evolução temporal da diferença de coloração total (a) e da taxa de emissão de etileno (b) de frutos de mamão, cv Golden.

Os resultados sugerem a existência de uma correlação entre o meio-tempo de saturação e a posição temporal do pico climatérico. A mudança rápida da diferença de coloração total, acontecendo simultaneamente com o máximo de emissão de etileno, sugere que o surgimento da cor amarela da casca do fruto devido a redução de clorofila e produção de carotenóides é estimulado pela presença do hormônio gasoso etileno, responsável pelo desenvolvimento e maturação dos frutos (Abeles, 1992).

Considerando o meio-tempo de saturação como parâmetro de correlação, uma curva envolvendo esse parâmetro e o tempo correspondente do pico climatérico é mostrado na Figura 4.4, onde para frutos do grupo 'Formosa' se agrupam em círculo cheio e para frutos do genótipo 'Golden' se agrupam em triângulos cheios. A linha sólida representa o melhor ajuste de uma reta aos dados experimentais. Conforme pode ser visto, a reta obtida possui coeficiente angular de 1,13 e R^2 de 0,998, mostrando assim uma excelente correlação entre esses parâmetros.

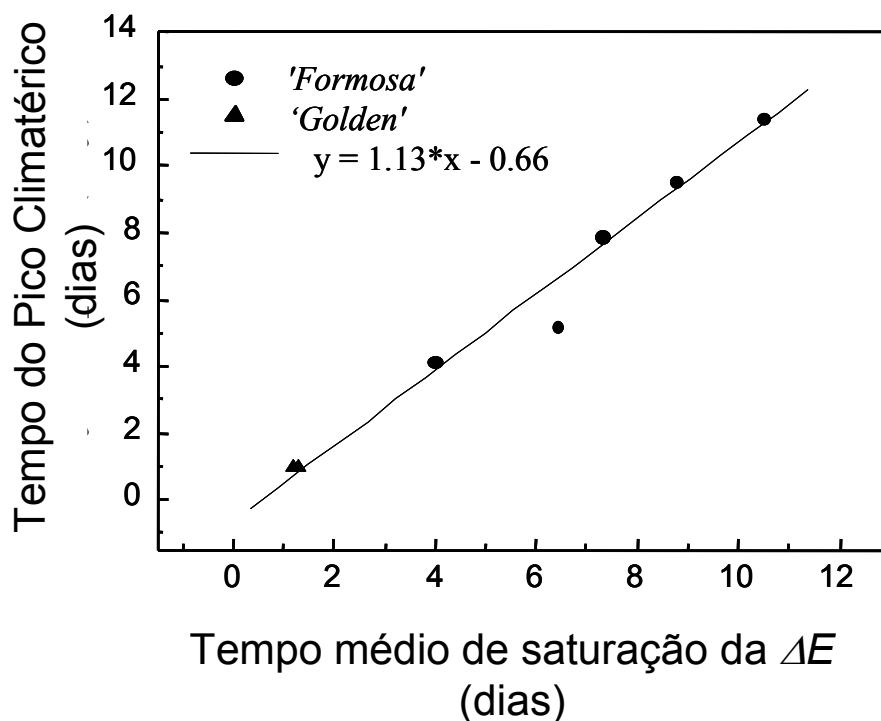


Figura 4.4 – Correlação entre o tempo de ocorrência do pico climatérico e o tempo médio de saturação da ΔE .

4.2. Variação das taxas de emissões de etileno e de CO₂ provocada pelo tratamento hidrotérmico

Nesta parte do trabalho serão mostrados os resultados da variação da taxa de emissão de etileno e CO₂ em frutos de mamão da cv Golden de acordo com o tipo de tratamento hidrotérmico empregado. Em todos os tratamentos hidrotérmicos aplicados (1, 2, 5 e 20 ciclos), houve sempre um aumento na taxa de emissão de etileno em relação ao seu estado não tratado. A Figura 4.5 retrata o monitoramento da taxa de emissão de etileno antes e após o tratamento hidrotérmico de 1 ciclo. Neste caso, antes do tratamento a taxa máxima de emissão de etileno foi de aproximadamente 11 $\mu\text{Lh}^{-1}\text{kg}^{-1}$ e, depois do tratamento, a mesma passou a ser de aproximadamente 14 $\mu\text{Lh}^{-1}\text{kg}^{-1}$, representando assim um aumento de cerca 21,4 %.

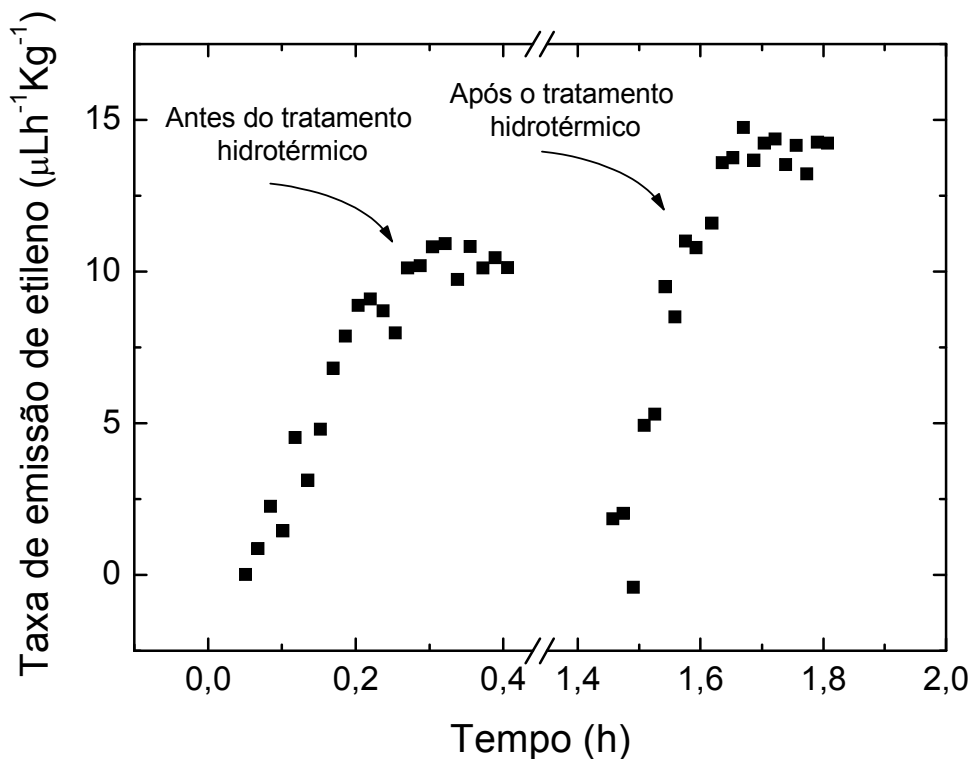


Figura 4.5 – Medida da taxa de emissão de etileno de mamão 'Golden' antes e após o tratamento hidrotérmico de 1 ciclo.

A Figura 4.6 e a Tabela 4.1 mostram as variações nas taxas de emissão de etileno dos frutos para os demais tipos de tratamentos hidrotérmico, expressos em porcentagem. Os valores registrados representam a média para nove frutos. Os resultados mostram que a taxa de emissão de etileno dos frutos que sofreram o tratamento de 1 ciclo foi menor do que os frutos que sofreram os tratamentos de 5 e 20 ciclos, o que pode sinalizar uma maior perturbação no metabolismo do fruto com conseqüente aumento nos níveis de emissão de etileno. Pode-se observar, também, que os frutos que sofreram o tratamento hidrotérmico de 20 ciclos apresentaram a maior reação por emitirem maiores taxas de etileno. Porém, os resultados obtidos para os frutos tratados com 2 ciclos mostram uma menor variação nas taxas de emissão de etileno, até mesmo quando comparado com aqueles de 1 ciclo. Essa diferença foi significativa ($p < 0,1$) (Tabela 4.1).

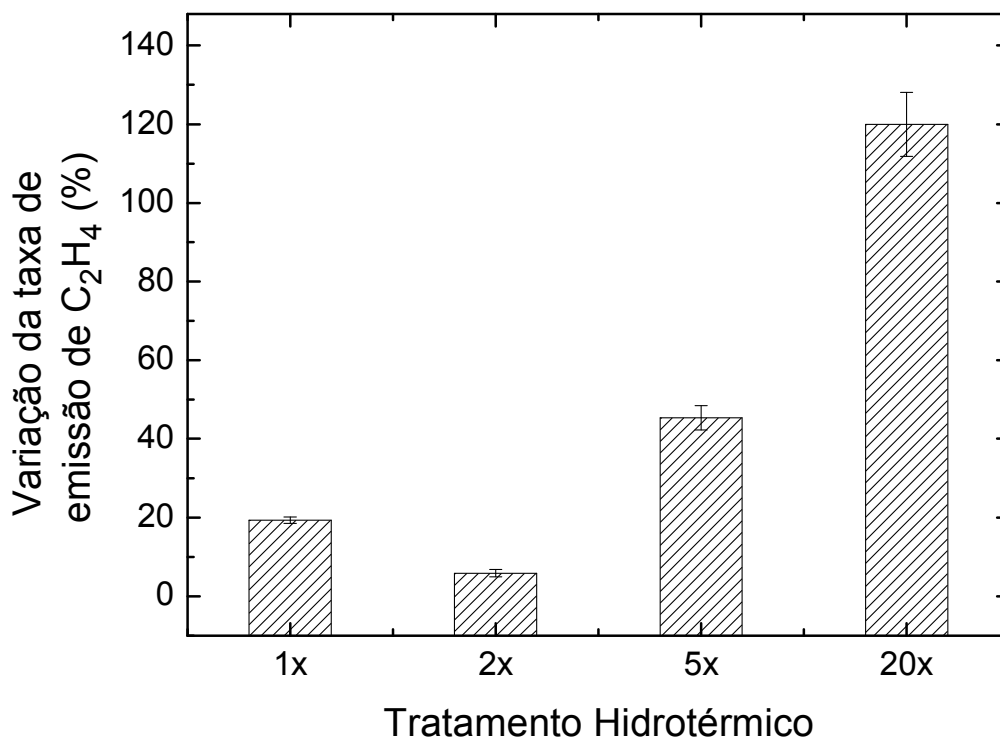


Figura 4.6 – Variação da taxa de emissão de etileno, expresso em %, referente a cada tipo de tratamento hidrotérmico. Cada ponto representa a média de nove repetições.

Tabela 4.1 – Variação média da taxa de emissão de etileno, expresso em %, referente a 4 tipos de tratamentos hidrotérmico.

Tratamento hidrotérmico	1º Lote		2º Lote		3º Lote	
	1 ciclo	2 ciclos	1 ciclo	5 ciclos	1 ciclo	20 ciclos
C₂H₄ (%)	19,33a (± 0,81)	5,88b (± 0,92)	18,84b (± 4,09)	45,38a (± 3,10)	21,58b (± 5,03)	119,96a (± 8,14)

Médias seguidas pelas mesmas letras, nos lotes, não diferem entre si a 0,1% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Na Figura 4.7 e na Tabela 4.2 pode ser observado os acréscimos nas taxas de CO₂ dos frutos que sofreram 4 tipos de tratamentos hidrotérmico, expressos também em porcentagem. Pode-se observar que variação nas taxas de emissão de CO₂ foi bastante similar àquelas para as taxas de emissão de etileno. Os resultados mostram que os frutos que sofreram tratamento hidrotérmico de 1 ciclo apresentaram valores médios de taxa de emissão de CO₂ menores do que aqueles que sofreram tratamentos hidrotérmicos de 5 e 20 ciclos. Porém, os resultados obtidos para os frutos tratados com 2 ciclos mostram uma menor variação nas taxas de emissão de CO₂, até mesmo quando comparado com aqueles de 1 ciclo (tabela 4.3). Essa diferença foi significativa (Tabela 4.1).

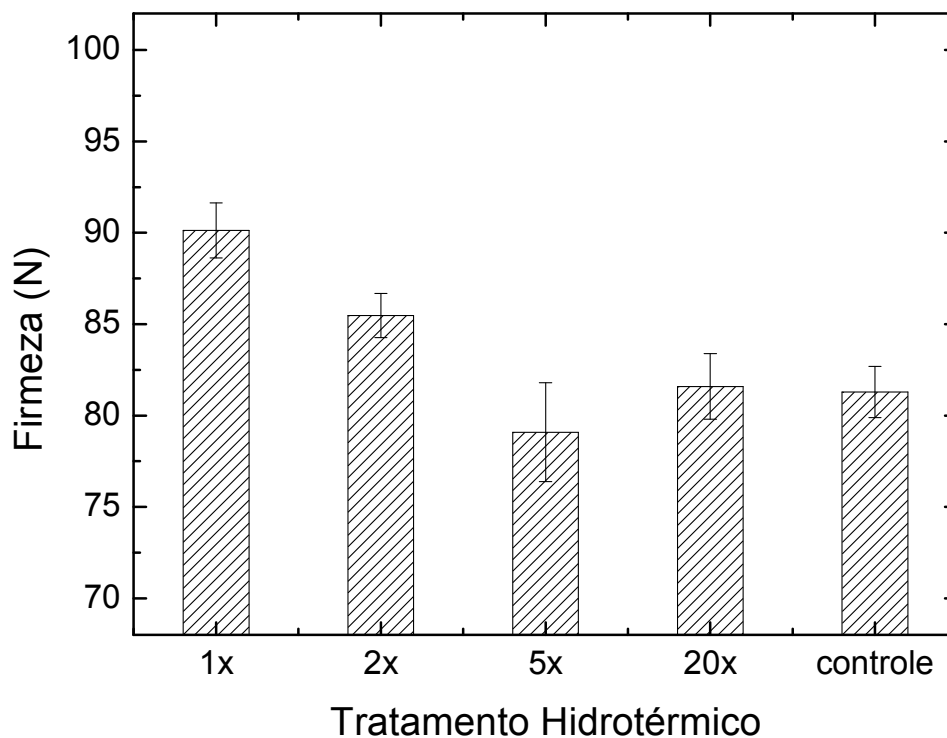


Figura 4.7 – Variação da taxa de emissão de CO₂, expresso em %, referente a cada tipo de tratamento hidrotérmico. Cada ponto representa a média de nove repetições.

Tabela 4.2 – Variação média da taxa de emissão de CO₂, expresso em %, referente a 4 tipos de tratamentos hidrotérmico.

Tratamento hidrotérmico	1º Lote		2º Lote		3º Lote	
	1 ciclo	2 ciclos	1 ciclo	5 ciclos	1 ciclo	20 ciclos
CO ₂ (%)	37,23a (± 1,69)	19,8b (± 2,51)	36,01b (± 0,86)	53,31a (± 3,34)	32,79b (± 2,90)	126,99a (± 10,71)

Médias seguidas pelas mesmas letras, nos lotes, não diferem entre si a 0,1% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

A fim de verificar a qualidade dos frutos após os tratamentos hidrotérmicos foram coletados dados de SST, de pH, de ATT e de firmeza. Essas análises foram, também, realizadas sempre em contraste aos frutos não tratados (controle). Na Tabela 4.3 podem ser observadas as médias de SST, de pH, de ATT e de firmeza para os tratamentos e controle.

Tabela 4.3 – Resultados das análises físico-químicas dos frutos após tratamentos hidrotérmicos (1, 2, 5 e 20 ciclos) e não tratados (controle).

	1º Lote			2º Lote			3º Lote		
	Controle	1 ciclo	2 ciclos	Controle	1 ciclo	5 ciclos	Controle	1 ciclo	20 ciclos
SST (°Brix)*	10,36a (± 0,2)	10,41a (± 0,1)	10,33a (± 0,2)	10,33a (± 0,3)	10,72a (± 0,3)	10,64a (± 0,2)	10,88a (± 0,2)	10,41a (± 0,3)	10,32a (± 0,2)
pH*	6,3a (± 0,07)	6,27a (± 0,12)	6,22a (± 0,08)	6,13a (± 0,06)	6,09a (± 0,08)	6,13a (± 0,09)	6,11a (± 0,07)	6,13a (± 0,03)	6,11a (± 0,11)
ATT*	0,101a (± 0,02)	0,098a (± 0,01)	0,113a (± 0,01)	0,086a (± 0,007)	0,096a (± 0,01)	0,078a (± 0,008)	0,104a (± 0,007)	0,088a (± 0,02)	0,092a (± 0,01)
Firmeza (N)**	80,95c (± 1,3)	90,1a (± 1,5)	85,47b (± 1,2)	81,58b (± 1,4)	88,54a (± 2,1)	79,09b (± 2,7)	81,34b (± 1,6)	88,27a (± 1,3)	81,59b (± 1,9)

*Médias seguidas pelas mesmas letras, nos lotes, não diferem entre si a 0,1% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

**Médias seguidas pelas mesmas letras, nos lotes, não diferem entre si a 1% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os dados de SST, expressos em °Brix, não apresentaram nenhuma alteração significativa, independentemente da aplicação dos tratamentos hidrotérmicos. Segundo Coultate (2004) o valor de °Brix é um bom parâmetro utilizado na avaliação da qualidade de um fruto. A determinação de SST fornece uma noção da quantidade de açúcares presentes no fruto. A variação não significativa do teor de SST ao tratamento hidrotérmico também foi verificada por Balbino (1997), de Souza (1998), de Oliveira (1999) e dos Santos (2004).

Os valores médios encontrados de pH e ATT após cada tratamento, também, não apresentaram, assim como para os valores de SST, nenhuma alteração significativa em relação ao controle. Pelos resultados presentes, nota-se que o mamão é um fruto de baixa acidez, geralmente apresentando valores médios em torno de 0,1 % em ácido cítrico. Foi observada uma estabilidade, durante as análises, nos valores de pH e de acidez titulável total. Os resultados obtidos foram

comparáveis aos encontrados na literatura, conforme os resultados obtidos por BALBINO (1997) obtidos para diferentes tipos de tratamentos pós-colheita. Similarmente, os valores médios de ATT em frutos tratados comparados com os do controle, não sofreram nenhuma alteração.

Entretanto, os valores de firmeza encontrados nos frutos tratados sofreram variações significativas. Pode-se observar na Figura 4.8 e na Tabela 4.3, que frutos que sofreram tratamentos de 1 ciclo apresentaram o maior valor médio de firmeza. Também se pode observar que, com o aumento do número de ciclos, o valor médio da firmeza diminuiu tendendo ao valor encontrado para o controle. Este fenômeno pode estar relacionado ao quanto a onda térmica penetra no fruto. Conforme se aumenta o número de ciclos, menor foi o tempo de exposição do fruto à uma temperatura mais alta, e assim, menor terá sido a penetração da onda térmica.

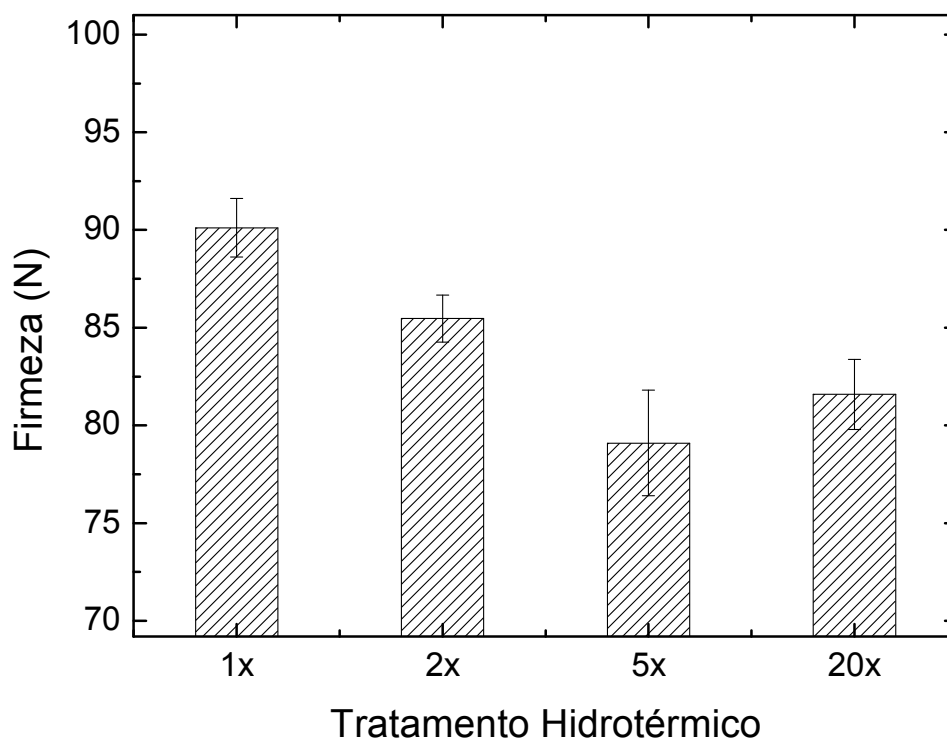


Figura 4.8 – Variação média da firmeza da polpa em frutos de mamão 'Golden' em função do tipo de tratamento hidrotérmico.

O amaciamento da polpa do mamão durante o amadurecimento é atribuído à ação de enzimas que degradam componentes da parede celular. A ação dessas

enzimas resulta, entre outros, na degradação da lamela média da parede celular resultando no afrouxamento das uniões célula-célula, o que em última análise provoca o amolecimento do tecido da polpa dos frutos (Smith *et al.*, 2003). A atividade dessas enzimas no mamão aumenta durante seu amadurecimento (CHAN Jr., 1986). Conforme os resultados aqui apresentados, segundo dos Santos (2004), quando o fruto mamão 'Golden' sofre um tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 48 °C, durante 20 minutos, ocorre uma inibição do amolecimento do tecido da polpa do fruto.

Tanto o aumento das taxas de emissão de etileno e de CO₂, assim como a diminuição da firmeza, são resultantes desfavoráveis, uma vez que reduzem o "tempo de prateleira" do fruto. Independente de ocorrer a penetração da onda térmica no fruto quando submetido ao tratamento hidrotérmico de 20 ciclos, observou-se maiores valores de taxas de emissão de etileno e de CO₂, assim como menor firmeza da polpa do fruto. Assim pode-se concluir que, em princípio, a repetição de choque térmico é o maior agente provocador de estresse no fruto e não a penetração da onda térmica.

4.3. Difusividade Térmica da polpa do fruto mamão

A figura 4.9 mostra as curvas características de temperatura da polpa do fruto mamão em função do tempo nas quatro diferentes profundidades para o primeiro dia de medida. Conforme se pode observar, a amplitude de oscilação da temperatura diminui para maiores profundidades, na polpa do fruto.

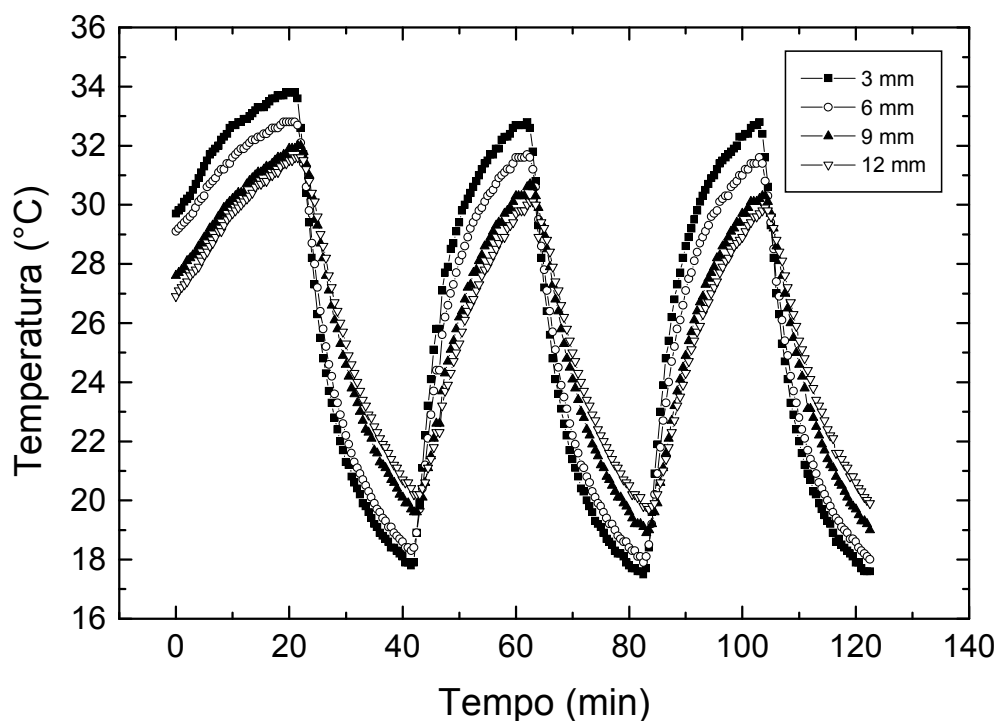


Figura 4.9 - Variação da temperatura em diversas profundidades na polpa dos frutos de mamão 'Golden' em função do tempo. Os frutos foram mergulhados no banho hidrotérmico à $35\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ por 20 minutos após os quais foram transferidos para outro banho à $15\text{ °C} \pm 0,1$ por mais 20 minutos. Tal procedimento foi realizado 3 vezes, totalizando um período de 120 minutos de tratamento hidrotérmico. Este gráfico é referente a medida de um fruto no estágio I.

Segundo dos Santos (2004), o aumento da temperatura em função do tempo em frutos de mamão da cv 'Golden' que sofreram banhos hidrotérmico a uma temperatura de 48 °C durante 20 minutos tiveram um comportamento linear. Porém, o comportamento obtido da variação da temperatura em função do tempo (figura 4.9) foi compatível com curvas teóricas encontrados na literatura (Teruel *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2000).

A partir dos dados obtidos na Figura 4.9 e acrescidos de dois outros dados, ou seja, um total três repetições, foram calculados as amplitudes médias de temperatura para cada profundidade. A dependência da amplitude média em função da profundidade é apresentada na Figura 4.10 para o estágio I, onde cada ponto experimental representa a média para três frutos. Considerando a equação (2.10), o comprimento de penetração da onda térmica na polpa pode ser diretamente

determinado. Na Figura 4.10, a curva contínua representa o melhor ajuste da equação aos dados experimentais, fornecendo um valor de $l=1,61 (\pm 0,37)$ cm. Utilizando o mesmo procedimento experimental para os demais estádios de maturação, as Figuras 4.11 a 4.14 mostram as dependências da amplitude de oscilação da temperatura com a profundidade, onde cada ponto experimental representa a média para três frutos. A Figura 4.15 mostra a dependência desse parâmetro térmico em função do estágio de maturação.

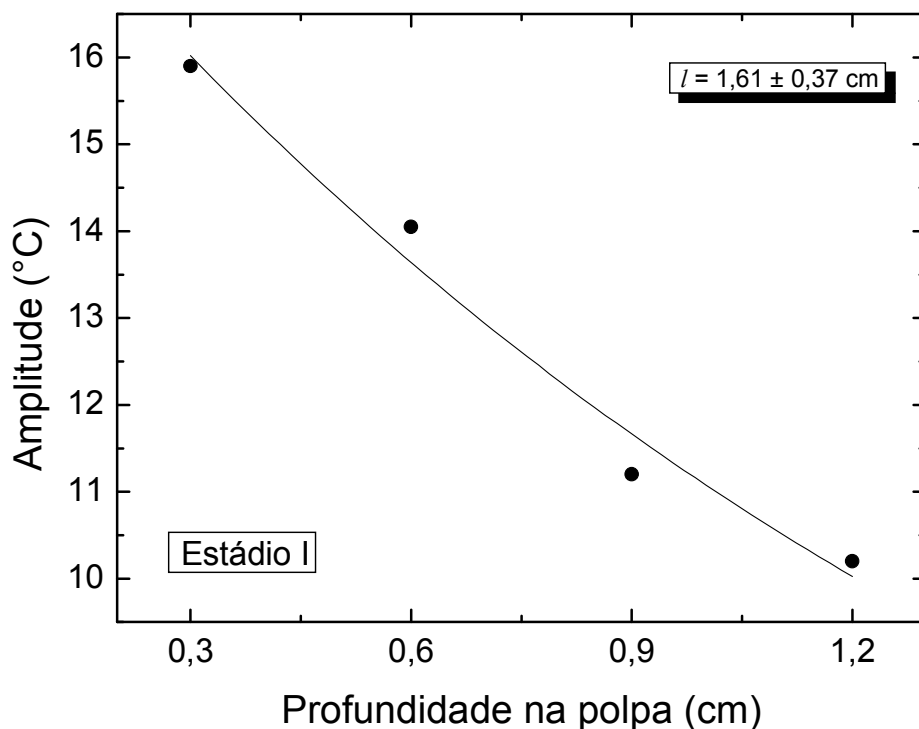


Figura 4.10 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio I.

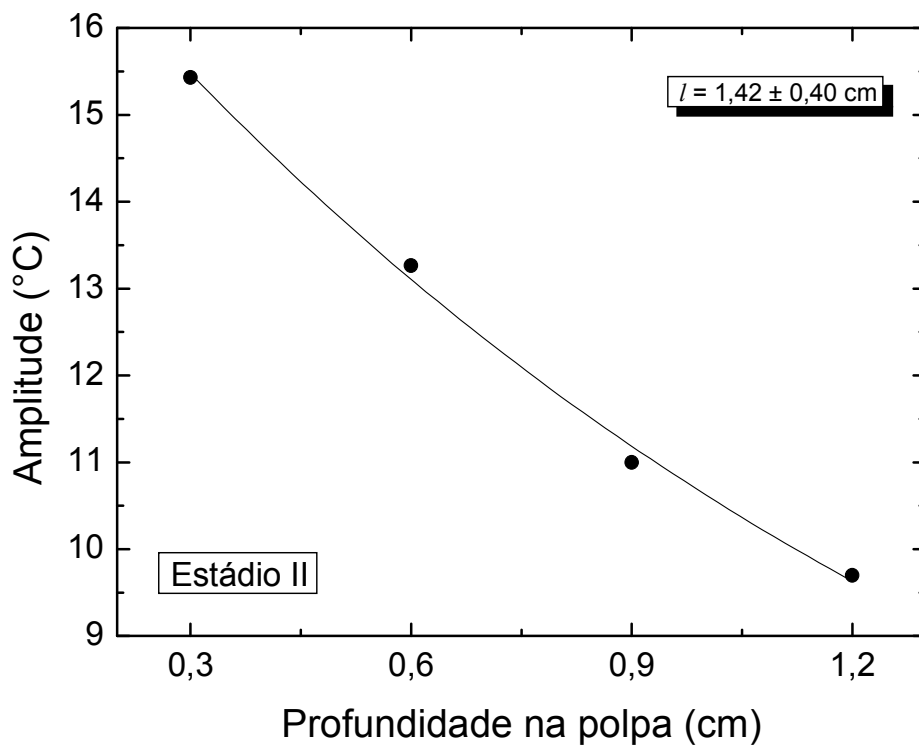


Figura 4.11 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio II.

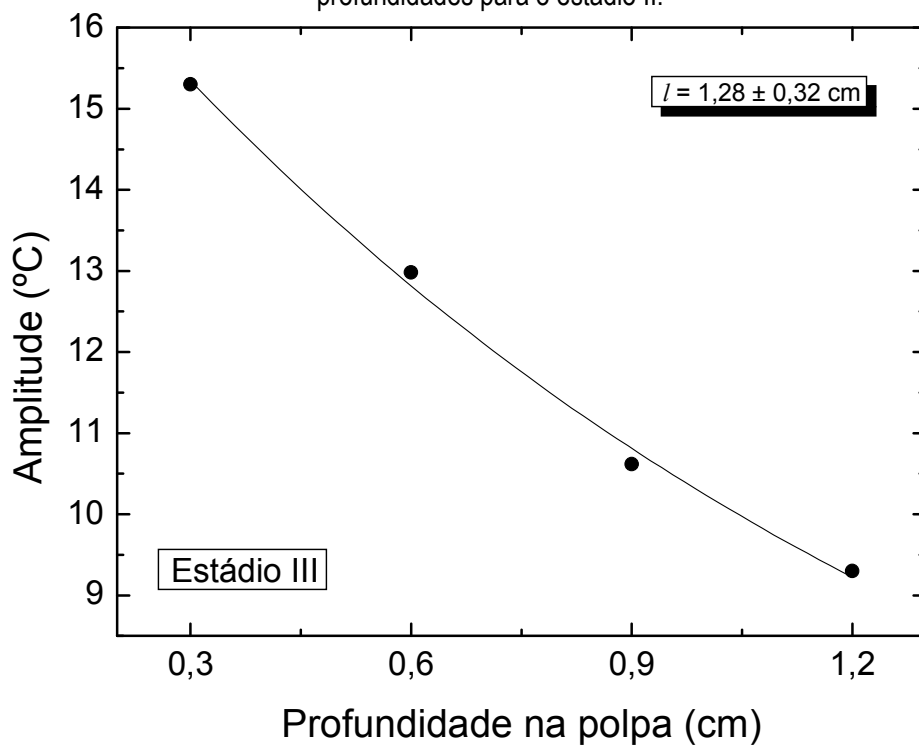


Figura 4.12 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio III.

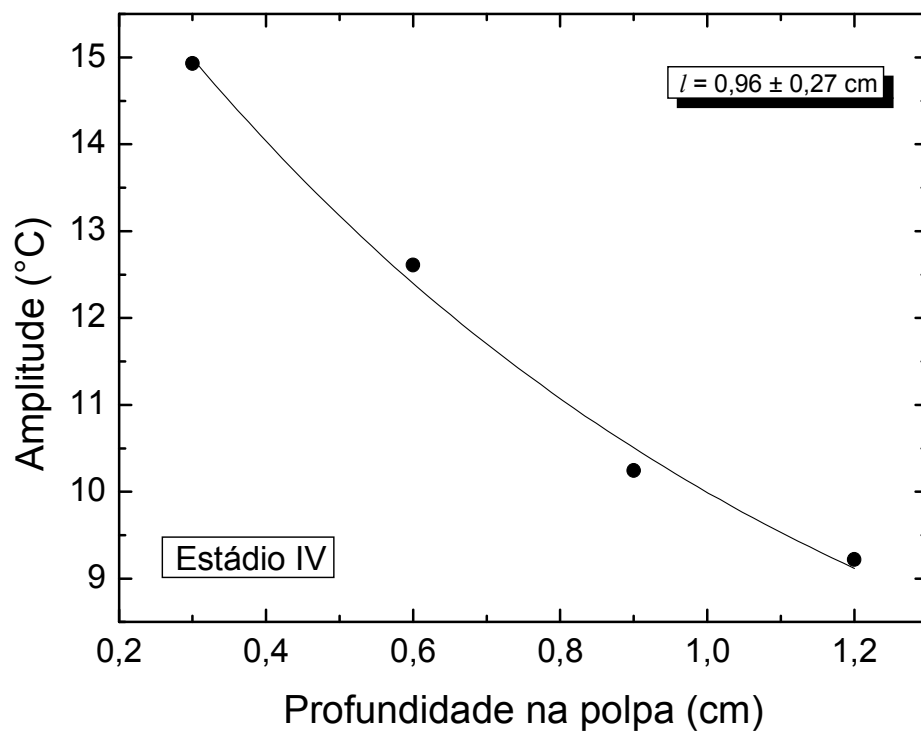


Figura 4.13 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio IV.

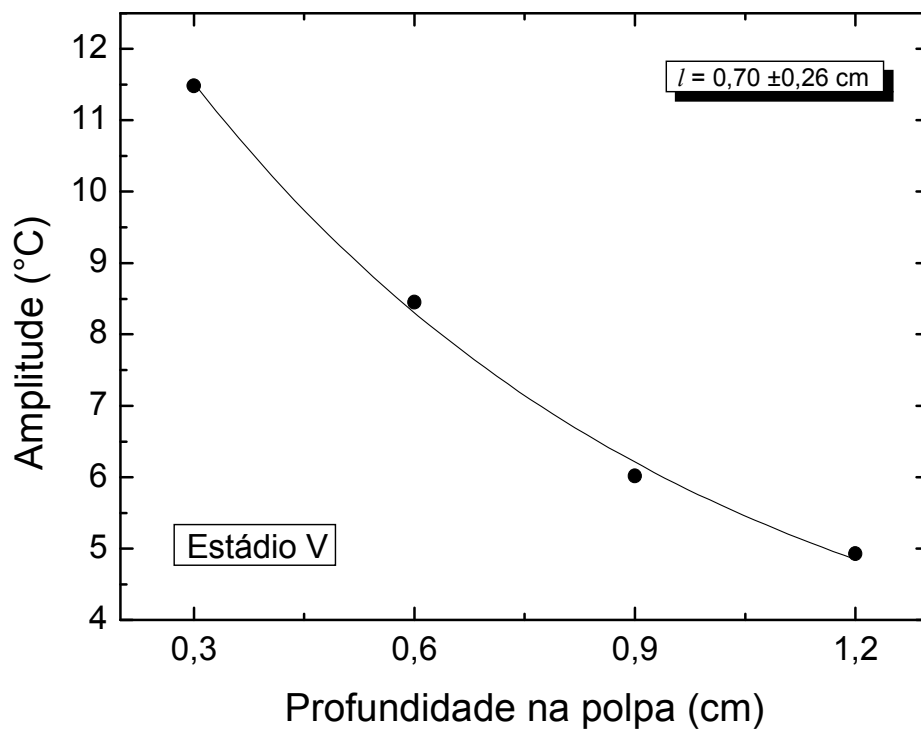


Figura 4.14 – Curva das amplitudes médias das temperaturas de três frutos de mamão em função das profundidades para o estágio V.

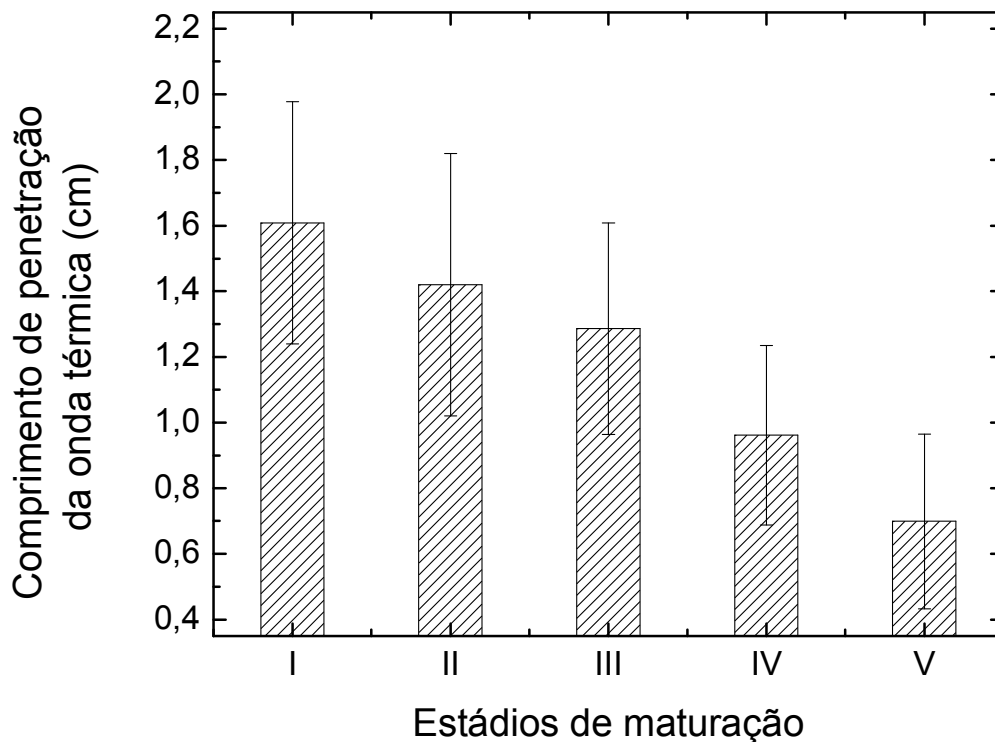


Figura 4.15 – Curva de comprimento de penetração da onda térmica na polpa do fruto de mamão ‘Golden’ em função do estágio de maturação. Cada ponto representa a média de 3 frutos.

A partir dos comprimentos de penetração da onda térmica obtidos, pode-se determinar a difusividade térmica para cada estágio de maturação, conforme a equação (2.11) A Figura 4.16 mostra a variação da difusividade térmica da polpa em função dos estádios de maturação. Conforme pode ser observado, partindo de um valor inicial de $3,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, a difusividade térmica diminui linearmente atingindo o valor de $0,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ no estágio V. Essa diminuição temporal da difusividade térmica representa um fator igual a 5,3. Uma vez que a difusividade térmica α se reduzir por um fator igual 5,3 e como o comprimento de penetração da onda térmica é proporcional a $\sqrt{\alpha}$, o fator de redução deste é de aproximadamente $\sqrt{5,3} = 2,3$. Possivelmente, o motivo dessa redução da difusividade térmica pode estar relacionado ao envelhecimento e a ruptura das membranas celulares no tecido do fruto com a maturação.

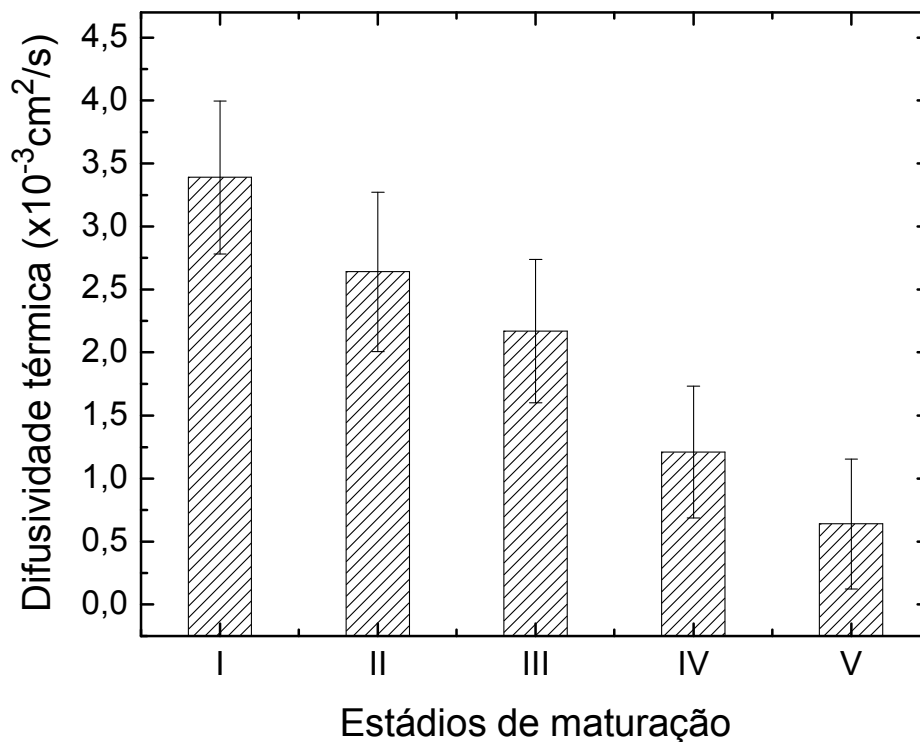


Figura 4.16– Curva da difusividade térmica da polpa do fruto de mamão ‘Golden’ em função do estágio de maturação. Cada ponto representa a média de 3 frutos.

Valores de difusividade térmica em polpa de fruto de mamão processada foram encontrados na literatura (Hayes, 1984; Hayes e Young, 1989) são compatíveis com o valor de $\alpha = 1,21 \pm 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ de frutos no estágio IV encontrado neste trabalho. Também foram encontrados na literatura valores de difusividade térmica em figo (Sarria *et al.*, 2004) e em polpa de coco (Etuk *et al.*, 2005) na faixa de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A Figura 4.17 mostra a evolução do teor de sólidos solúveis totais dos frutos ao longo do período de maturação. Os resultados indicam, pela média dos frutos em cada estágio de maturação, um aumento linear significativo do teor de sólidos solúveis totais durante este período. Observa-se que, pelos valores apresentados, este aumento de SST fornece um indicativo da quantidade de açúcares existente nos frutos, seja por biossíntese ou por degradação de polissacarídeos durante a fase de maturação.

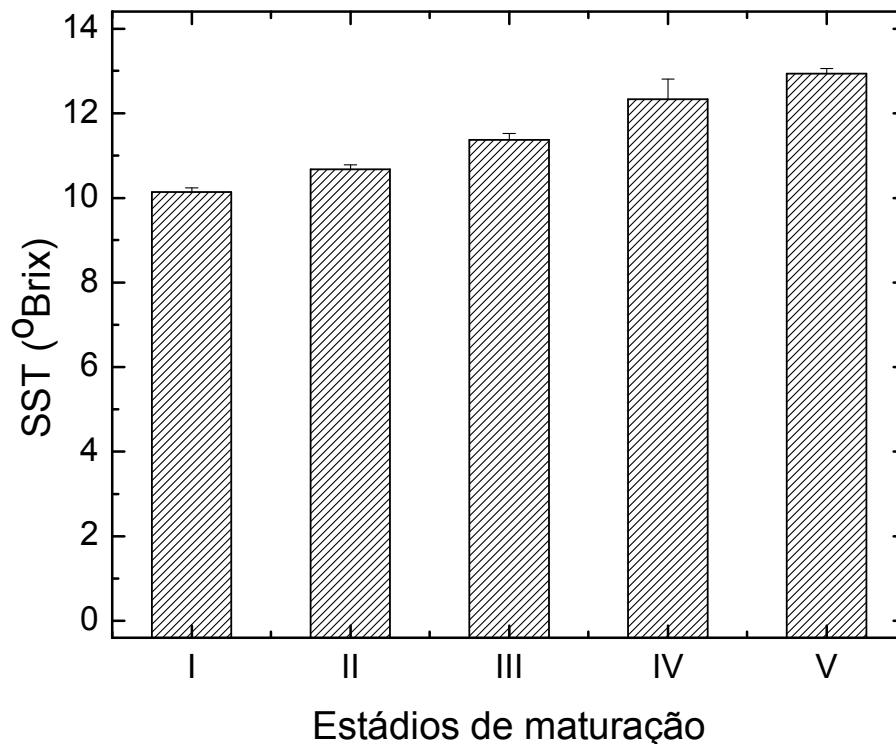


Figura 4.17 – Médias de SST da polpa de mamão em função do estágio de maturação, expresso em °Brix.

Este aumento linear pode ser explicado pelas condições aos quais os frutos foram coletados. Os 15 frutos analisados foram colhidos no mesmo dia, ou seja, fazendo parte de um mesmo lote de padrões fisiológicos próximos. Sendo também, que os frutos 'Golden' são geneticamente mais uniforme, o que é de se esperar uma maior uniformidade nas plantas, conseqüentemente, também nos frutos. Pode-se, também, considerar que o teor de SST exerce um importante atributo associado à qualidade dos frutos, cujo conteúdo e composição têm um papel fundamental no sabor, além de indicadores de estágio de amadurecimento. As mudanças drásticas na composição de açúcares, em mamão do grupo 'Solo', são coincidentes com o início da mudança na cor da semente, de branca para preta, e também por mudança na cor da polpa, de branca para amarela, a partir do endocarpo em direção ao exocarpo (Martins e Costa, 2003). A oxidação dos carboidratos no processo respiratório libera energia a qual é utilizada para a síntese de proteínas, de lipídeos

e de outras substâncias e para inúmeras reações celulares. Durante a fase de alta conversão da sacarose para açúcares simples ocorre uma elevação na concentração de açúcares totais no período de senescência do fruto, ou seja, teor de SST nos frutos climatéricos normalmente aumenta após a colheita e durante o amadurecimento por curtos períodos (Embrapa, 2002; Kluge *et al.*, 2002).

As seleções e cultivares de mamão encontrados na literatura (Câmara *et al.*, 1992; Santana *et al.*, 2004) apresentaram frutos com valores no teor de sólidos solúveis totais variando de 9,0 a 14,0° Brix, estando de acordo com os valores encontrados no presente trabalho.

A Figura 4.18 mostra a variação nos níveis do pH, ao longo do período de maturação, mostrados também pela média dos frutos em cada estágio de maturação. Os resultados indicaram uma pequena variação no valor de pH, ocorrendo uma queda linear nas médias durante o tempo.

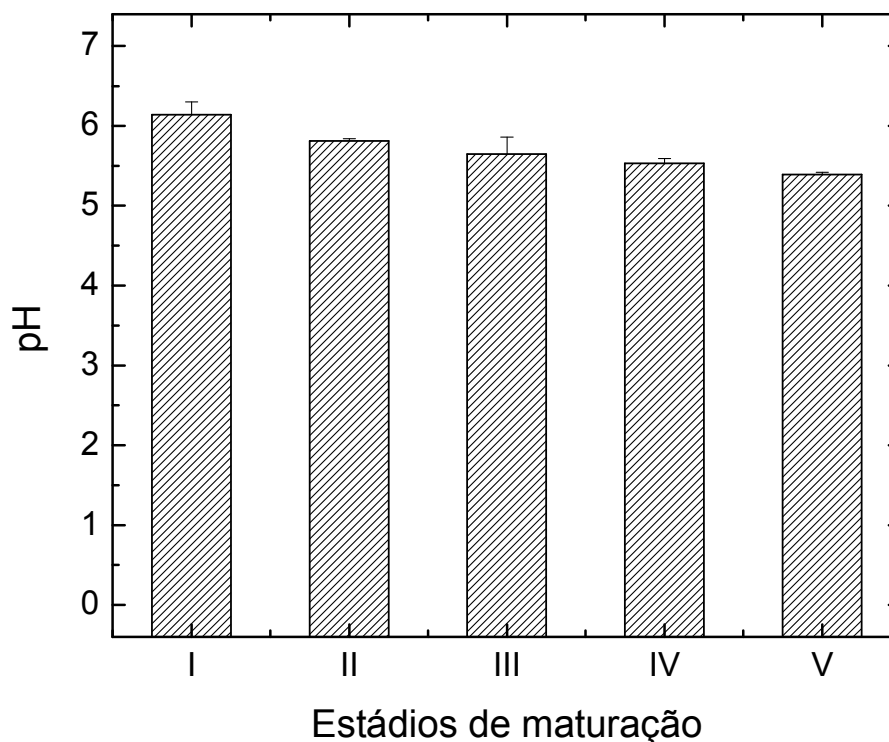


Figura 4.18 – Médias de pH da polpa do mamão em função do estágio de maturação.

A medida de pH retrata a concentração de hidrogênios ionizados na polpa dos frutos, a acidez titulável expressa a concentração de ácidos orgânicos, como o ácido

cítrico, inclusive os na forma não dissociada. No período de amadurecimento, devido a degradação da polpa, os valores de pH tendem, normalmente, a diminuir (Kluge *et al.*, 2002), conforme observado neste trabalho. Os resultados encontrados neste presente trabalho estão também em concordância com aqueles encontrados por Câmara *et al.*, (1992) e Santana *et al.*, (2004).

A Figura 4.19 mostra a evolução da acidez total titulável (ATT) nos frutos em função dos estádios de maturação. Observa-se que os valores encontrados apresentaram uma pequena variação, ocorrendo uma pequena subida durante os cinco dias de análise. Segundo de Oliveira (1999), análises feitas com frutos do grupo 'Solo' e do grupo 'Formosa' foram afetadas significativamente no período pós-colheita, destacando valores de acidez titulável total encontrados em frutos do grupo 'Solo', observando um decréscimo nos primeiros dias após a colheita seguida de uma relativa estabilidade. Este padrão também foi observado por Souza (1998). Segundo Kluge *et al.* (2002), poucas modificações ocorrem no teor ácido dos frutos após a colheita, a não ser que estes sofram processamento, o que não é o caso neste trabalho. Uma hipótese para a ocorrência dos valores de ATT encontrados nesta dissertação pode ser justificada pela uniformidade genética da cultivar trabalhada e pelo fato dos 15 frutos trabalhados para estas análises pertencem a um mesmo lote. Os valores de acidez total titulável verificado neste trabalho foram semelhantes aos observados na literatura (Câmara *et al.*, 1992; Santana *et al.*, 2004), demonstrando a concordância dos resultados.

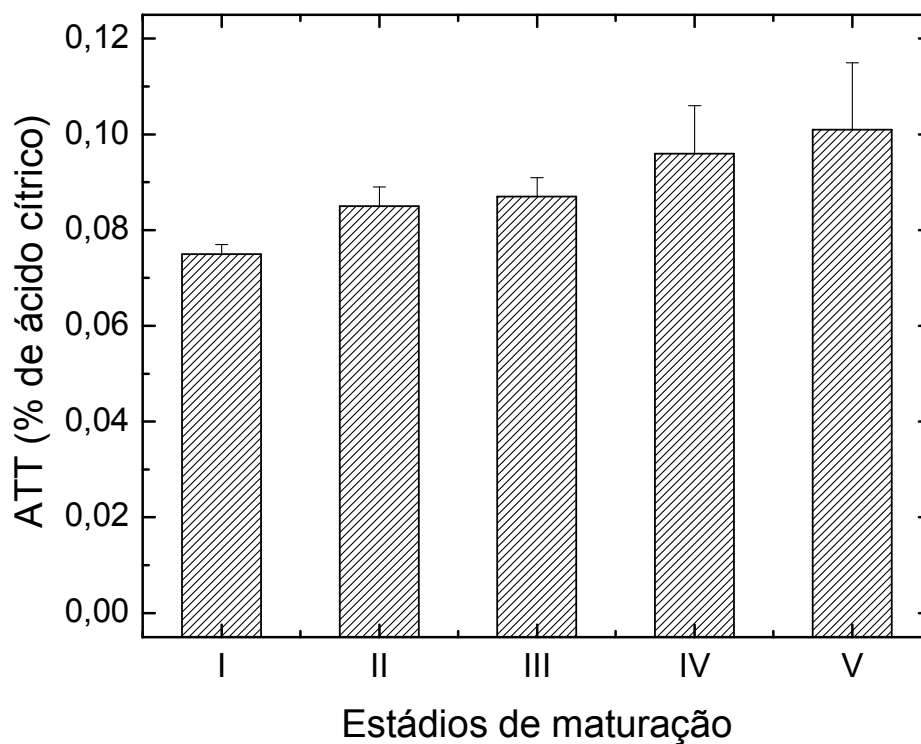


Figura 4.19 – Médias de ATT da polpa dos frutos em função do estágio de maturação, expresso em % de ácido cítrico.

A Figura 4.20 mostra a variação temporal da média da firmeza para três repetições. Os resultados indicaram variação drástica da firmeza do fruto durante a maturação. A variação linear da firmeza do fruto está em concordância com outros resultados presentes na literatura (Balbino, 1997; dos Santos, 2004; Souza, 1998). Segundo de Oliveira (1999), frutos do grupo 'Solo' apresentaram-se mais firmes nos dias iniciais do período pós-colheita que os frutos do grupo 'Formosa'.

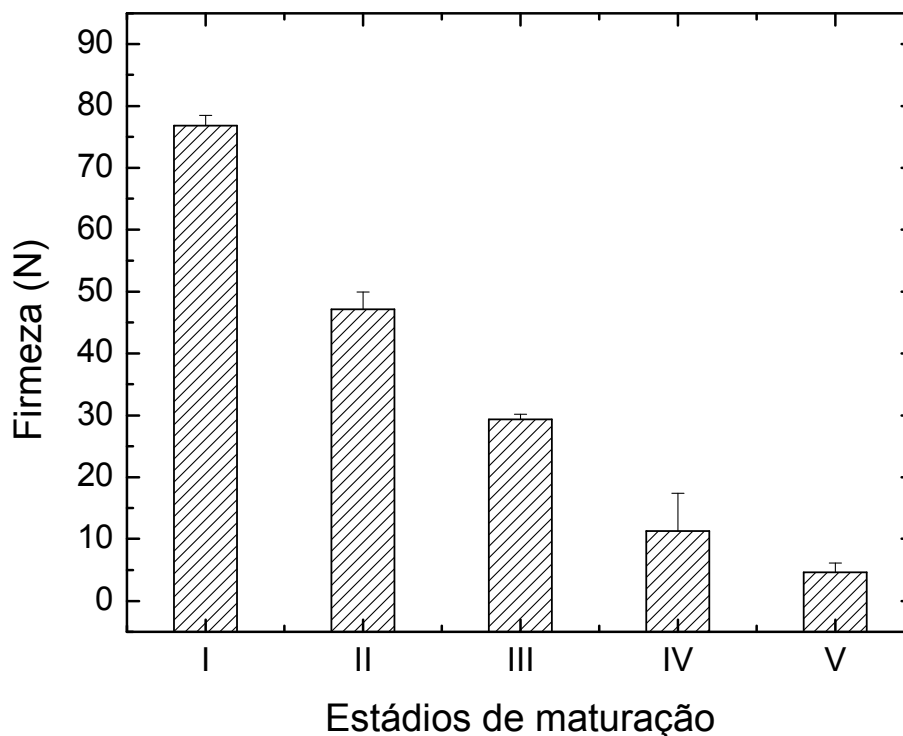


Figura 4.20 – Firmeza da polpa em frutos de mamão ‘Golden’ em diferentes estádios de maturação. Cada ponto representa a média de 3 frutos.

A firmeza é uma característica pós-colheita sobremaneira importante, uma vez que define, dentro de outros atributos, a resistência ao manuseio. O amolecimento dos frutos pode ser retratado do resultado de três processos: da perda excessiva de água dos tecidos, com a diminuição da pressão de turgescência; da quebra de amido; ou em decorrência de modificações observadas na lamela média e parede celular, principalmente devido à atividade enzimática. Essas alterações ocorrem principalmente sobre as substâncias pécticas presentes naqueles locais. À medida que o fruto amadurece, essas substâncias tornam-se solúveis e ocorre o amolecimento da polpa.

Uma possível hipótese para a diminuição temporal da difusividade durante o amadurecimento do mamão pode estar relacionado com a diminuição da firmeza da polpa, pois a difusividade térmica em meios aquosos é menor. A mudança na textura do fruto de firme para macia é atribuída à degradação de componentes de paredes

celulares dos tecidos da polpa, provocados por enzimas degradadoras, causando assim uma separação entre as células, que podem resultar, também, na perda geral de integridade do tecido, indicando aí, um aumento na permeabilidade das membranas celulares. Em consequência disso, pode haver a saída do conteúdo intracelular para os espaços extracelulares. O preenchimento dos espaços intercelulares com o líquido celular pode estar causando as alterações na atividade térmica da polpa dos frutos de mamão.

CAPÍTULO 05

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. Conclusões

A partir da análise dos dados e a interpretação dos resultados, obtém-se as seguintes conclusões:

- Combinando a espectroscopia fotoacústica com a colorimetria, foi possível determinar uma boa correlação entre a posição temporal do pico climatérico e o meio-tempo de saturação da coloração do fruto. Durante o amadurecimento do fruto de mamão, a diferença de coloração total da casca pare ser um bom índice para avaliar a fase de maturação dos frutos. O tipo de metodologia apresentado neste trabalho representa, assim, um modo eficaz para avaliar do estágio de amadurecimento do fruto através da coloração da casca. Os resultados parecem confirmar que as taxas de emissão de etileno exercem um papel importante, mesmo que indireto, no processo de redução de conteúdo de clorofila e produção de carotenóides na casca de mamão. Esta influência também depende da intensidade da taxa, sendo mais expressivos para frutos da cv 'Golden'.
- A partir dos valores obtidos para SST, pH e ATT em frutos tratados hidrotermicamente (1, 2, 5 e 20 ciclos) conclui-se que não houve alteração na qualidade dos frutos da cv 'Golden'. Quanto à firmeza do fruto, ela diminui conforme o ciclo de tratamento aumenta. O tratamento térmico com 2 ciclos, de 10 min a 49 °C e 7,5 min a 12 °C, apresentou o menor aumento nas taxas de emissão de etileno e de CO₂. Esse tipo de tratamento pode assim

proporcionar um tempo maior de prateleira dos frutos e a eliminação de infestação de larvar de mosca-das-frutas, controle de antracnose e podridão peduncular.

- Os resultados aqui apresentados mostram uma estreita correlação entre a queda na difusividade térmica da polpa dos frutos de mamão com a maturação dos mesmos. A metodologia apresentada para determinação da difusividade térmica na polpa de frutos de mamão foi muito satisfatória e de simples obtenção, podendo, assim, também ser utilizado na determinação da difusividade térmica na polpa de outros frutos.

5.2. *Perspectivas futuras*

O estudo e desenvolvimento de emissão de gases em frutos tropicais ainda pode avançar diversos passos. Possíveis sugestões de trabalhos que avançariam nesse caminho e continuariam a linha de estudo aberta pela presente dissertação seriam:

- continuidade nas medidas de emissão de gases em mamão submetido a tratamento hidrotérmico fixando o tempo de banho e alterando as temperaturas;
- correlação entre a difusividade térmica da polpa do mamão com a coloração da casca;
- avaliação da evolução do etileno e CO_2 em frutos embalados em plásticos de polímeros biodegradáveis utilizando a espectroscopia fotoacústica;
- monitoramento das taxas de emissão de etileno (C_2H_4) e de dióxido de carbono (CO_2) de frutos de mamão em atmosfera controlada utilizando a espectroscopia fotoacústica;
- montagem de sistema para análise de etileno e de CO_2 no campo, utilizando técnicas fototérmicas.
- caracterização de propriedades termofísicas, tais como calor específico, condutividade térmica, difusividade térmica e efusividade térmica, em polpas de frutos climatéricos e não-climatéricos.

BIBLIOGRAFIA

- ABELES, F. B.; MORGAN, P. W.; SALTVEIT Jr., M. E.(1992) *Ethylene in Plant Biology*, 2ed., San Diego, USA: Academic Press. 414p.
- ABBOTT, J.A. (1999) Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15: 207-225.
- AGEEV, B.G.; PONOMAREV, Y.N.; SAPOZHNIKOVA, V.A. (1998) Laser photoacoustic spectroscopy of biosystems gas exchange with the atmosphere. *Applied Physics B*, 67: 467-473.
- ALMOND, D.P., PATEL, P. M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*, 5. ed. London, UK: Chapman & Hall.
- ANGELI, G.Z.; BOZÓKI, Z.; MIKLÓS, A.; LÖRINCZ, A.; THÖNY, A.; SIGRIST, M.W. (1991) Design and characterization of a windowless resonant photoacoustic chamber equipped with resonance locking circuitry. *Rev. Sci. Instrum.* 62 (3): 810-813.
- ASTRATH, N.G.C.; BENTO, A.C.; BAESSO, M.L.; da SILVA, A.F.; AHUJA, R.; PERSSON, C.; ZHAO, S. and GRANQVIST, C.G. (2005) Thermal lens and photoacoustic spectroscopy to determine the thermo-optical properties of semiconductors. *J. Phys. IV France*, 125: 181-183.
- BALBINO, J.M.S. (1997) *Efeito de hidrotermia, refrigeração e ethephon na qualidade pós-colheita do (Carica papaya L.)*, Tese (Doutorado em Fisiologia Vegetal) – Viçosa – RJ, Universidade federal de Viçosa – UFV
- BÁLINT, A. (2001) Prediction of Physical Properties of Foods for Unit Operations. *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng*, 45 (1): 35-40.
- BAPTISTA-FILHO, M.; CORRÊA, S.F; da SILVA, L.B.; XAVIER-FILHO, J.; de OLIVEIRA, J.G.; VARGAS, H. (2005) Photoacoustic study of ethylene emission and respiration rate of carbon dioxide from insulin germinated beans (*Phaseolus vulgaris* L.) *J. Phys. IV France*, 125: 861-864.

- BIJNEN, F.G.C.; REUSS, J.; HARREN, F.J.M. (1996) Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (8): 2914-2923.
- BRON, I.U.; RIBEIRO, R.V.; AZZOLINI, M.; JACOMINO, A.P.; MACHADO, E.C. (2004) Chlorophyll fluorescence as a tool to evaluate the ripening of 'Golden' papaya fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 33: 163-173.
- CÁMARA, M.M.; DÍEZ, C.; TORIJA, M.E. (1993) Changes during ripening of papaya fruit in different storage systems. *Food Chemistry*, 46: 81-84.
- CASTILLO, R.; OROZCO, J. (1997) The thermal diffusion factor of the van der Waals binary mixture. *Journal Chem. Phys.*, 16 (19): 8204-8215.
- CHAN Jr., H. T (1986) Effects of heat treatments on the ethylene forming enzyme system in papayas, *Journal of Food Science*, 51 (3): 581-583.
- CHAN Jr., H.T. (1991) Ripeness and Tissue Depth Effects on Heat Inactivation of Papaya Ethylene-Forming Enzyme, *Journal of Food Science*, 56, (4): 996-998.
- CHAN Jr., H.T.; MAINDONALD, J.M.; LAIDLAW, W.G.; SELTENRICH, M. (1996) ACC Oxidase in Papaya Sections After Heat Treatment, *Journal of Food Science*, 61, (6): 1182-1185.
- CORRÊA, S.F.; BAPTISTA FILHO, M.; SILVA, M.G.; OLIVEIRA, J.G.; AROUCHA, E.M.M.; SILVA, R.F.; PEREIRA, M.G. e VARGAS, H. (2005) Effect of the potassium permanganate during papaya fruit ripening: ethylene production. *J. Phys. IV France*, 125:869-871.
- COULTATE, T.P. (2004), *Alimentos: a química de seus componentes*, 3 ed. Porto Alegre: Artimed, 368p.
- da SILVA, M.G.; AROUCHA, E.M.M.; OLIVEIRA, J.G.; CORREA, S.F.; BAPTISTA FILHO, M.; da SILVA, R.F.; PEREIRA, M.G. E VARGAS, H. (2004) Influência da emissão de etileno na qualidade fisiológica de sementes de mamão (*Carica papaya L.*), *Il Reu. de Pes. Do Frutimamão*, Campos dos Goytacaze, 255-261.

- da SILVA, M.G.; VARGAS, H.; MIKLÓS, A.; HESS, P. (2004) Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 78: 677-680.
- da SILVA, M. G.; LIMA, J.A. P.; SHEL, M. S.; MARÍN, E.; GATTS, C. E. N.; CARDOSO, S. L.; CAMPOSTRINI, E.; PEREIRA, M. G.; CAMPOS, A. C.; MASSUNAGA, M. S. O.; VARGAS, H. (2001) Ethylene and CO₂ emissions rates in tropical fruits investigated by infrared absorption techniques, *Analytical Science*, Japan, 17: 534-537.
- da SILVA, M. G.; SANTOS, E. O.; SHEL, M. S.; CARDOSO, S. L.; CAVALLI, A.; MONTEIRO, A. R.; de OLIVEIRA, J. G.; PEREIRA, M. G.; 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, (1), USA, 2003.
- de GANS, B.; KITA, R.; WIEGAND, S.; LUETTNER-STRATHMANN, J. (2003) Unusual Thermal Diffusion in Polymer Solutions. *Physical Review Letters*, 91 (24): 245501(1)-245501(4).
- de OLIVEIRA, M.A.B. (1999) *Variações de algumas características fisiológicas dos frutos de mamoeiro (Carica papaya L.) em função de diferentes épocas de colheita*. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF , 71p.
- de SOUZA, G. (1998) *Características físicas, química e sensoriais do fruto de cinco cultivares de mamoeiro (Carica papaya L.) produzidas em Macaé – RJ*. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 68p.
- de VRIES, H. S. M. (1994) *Local trace gas measurements by laser photothermal detection; physics meets physiology*, Tese (Doutorado) Universiteit Nijmegen, Nijmegen, Holanda.
- de VRIES, H.S.M.; HARREN, F.J.M.; REUSS, J. (1995) In situ, real-time monitoring of wound-induced ethylene in cherry tomatoes by two infrared laser-driven systems. *Postharvest Biology and Technology*, 6: 275-285.

- de VRIES, H. S. M. ; WASONO, M. A. J. ; HARREN, F. J. M.; WOLTERING, E. J. ;
van der VALK, H. C. P. M.; REUSS, J. (1996) Ethylene CO₂ emission rates and
pathways in harvested fruits investigated, in situ, by laser photothermal
deflection and photoacoustic techniques, *Post, Biology and Technology*, 8: 1-10.
- dos SANTOS, A.E.O. (2004) *Características físicas na pós-colheita do mamão
tratado termicamente em sistema de fluxo hidráulico contínuo*. Tese (Mestrado
em Engenharia Agrícola) – Viçosa – MG, Universidade Federal de Viçosa –
UFV, 51p.
- EMBRAPA (2000) *Mamão Fitossanidade*. 1 ed. Brasília, DF, 91p.
- EMBRAPA (2002) *Mamão Pós-colheita*. 1 ed. Brasília, DF, 59p.
- EMBRAPA (2000) *Mamão Produção – Aspectos Técnicos*. 1 ed. Brasília, DF, 77p.
- EMBRAPA (1994) *Mamão para exportação: aspectos técnicos da produção*. 1 ed.
Brasília, DF, 52p.
- ETUK, S.E.; AKPABIO, L.E.; AKPABIO, K.E. (2005) Determination of Thermal
Properties of *Cocos nucifera* Trunk for Predicting Temperature Variation with its
Thickness. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 30 (1A): 121-126
- FONTANA, A.J.; WACKER, B.; CAMPBELL, C.S.; CAMPBELL, G.S. (2001)
Simultaneous Thermal Conductivity, Thermal Resistivity, and Thermal Diffusivity
Measurement of Selected Foods and Soils. *The Society for engineering in
agricultural, food, and biological systems*, 01-6101.
- HAISCH, C.; NIESSNER, R. (2002) Light and sound-photoacoustic spectroscopy.
Spectroscopy Europe, 14 (5): 10-15.
- HARREN, F.J.M.; BERKELMANS, R.; KUIPER, K.; HEKKERT, S.L.; SCHEEPERS,
P.; DEKHUIJZEN, R.; HOLLANDER, P.; PARKER, D.H. (1999) On-line laser
photoacoustic detection of ethane in exhaled air as biomarker of ultraviolet
radiation damage of the human skin. *Applied Physics Letters*, 74 (12): 1761-
1763.
- HAYES, C.F. (1984) Thermal diffusivity of Papaya Fruit (*Caripa papaya L.*, Var.
Solo). *Journal Food Sci.* 49: 1219-1221.

- HAYES, C.F.; CHINCON, H.T.G.; NITTA, F.A.; LEUNG, A.M.T. (1987) Calculation of Survival from Double Hot-water immersion Treatment for Papayas Infested with Oriental Fruit Flies (Diptera: Tephritidae), *Journal of Economic Entomologi*. 80: 887-890.
- IBRAF, Estatísticas, Disponível em:<<http://www.ibraf.org.br>>, acesso em Outubro de 2005.
- KENDE, H. (1993) Ethylene Biosynthesis. *Rev. Plant Physiol*, 44: 283-307.
- KLUGE, R. A.; NACHTIGAL, J. C.; FACHINELLO, J. C.; BILHALVA, A. B. (2002) *Fisiologia e manejo pós-colheita de frutas de clima temperado*, ed. Livraria e Editora Rural, 2 ed., Campinas.
- LAARRHOVEN, L. J. J. (1998) *Infrared LASER based Photoacoustic trace gas detection*, Universiteit Nijmegen, Nijmegen, Holanda, 1998.
- LIEBERMAN, M. (1979) Biosynthesis and action of ethylene. *Rev. Plant Physiol*, 30: 533-591.
- LOBO, M.G.; CANO, M.P. (1998) Preservation of hermaphrodite and female papay fruits (*Carica papaya* L., Cv Sunrise, Solo group) by freezing: physical, physico-chemical and sensorial aspects. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 206: 343-349.
- MARQUEZINI, M.V.; CELLA, N.; MANSANARES, A.M.; VARGAS, H.; MIRANDA, L.C.M. (1991) Open photoacoustic cell spectroscopy. *Meas. Sci. Technol*. 2: 396-401.
- MARTINS, D.dos S.; COSTA, A. de F. S. da (eds.) (2003), *A cultura do mamoeiro: tecnologias de produção*, Vitória, ES: Incaper, 497p.
- MEYER, P.L.; SIGRIST, M.W. (1990) Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. *Rev. Sci. Instrum*. 61 (7): 1779-1807.
- MIKLÓS, A.; HESS, P. (2000) Modulated and Pulsed Photoacoustics in Trace Gas Analysis. *Analytica Chemistry*, 72 (1): 30A-37A.

- MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. (2001) Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of Scientific Instruments*, 72 (4): 1937-1955.
- MIKLÓS, A.; da SILVA, M.G.; HESS, P. (2005) Atmospheric detection of N₂O and CO₂ with a pulsed optical parametric oscillator. *J. Phys. IV France*, 125: 3-5.
- NÄGELE, M.; SIGRIST, M.W. (2000) Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing. *Applied Physics B*, 70: 895-901.
- OOMENS, J.; ZUCKERMAN, H.; PERSIJN, S.; PARKER, D.H.; HARREN, F.J.M. (1998) CO-laser-based photoacoustic trace-gas detection: applications in postharvest physiology. *Applied Physics B*, 67: 459-466.
- PERSIJN, S.T. (2001) *Photoacoustic trace gas sensing; Applications to fruit and insects*. Tese (Doutorado) – Universiteit Nijmegen – Holanda. 102p.
- PERSIJN, S.T.; SANTOSA, E.; HARREN, F.J.M. (2002) A versatile photoacoustic spectrometer for sensitive trace-gas analysis in the mid infrared wavelength region (5.1-8.0 and 2.8-41µm). *Applied Physics B*, 75: 335-342.
- PRASAD, R.L.; THAKUR, S.N.; BHAR, G.C. (2002) CO₂ laser photoacoustic spectra and vibrational modes of heroin, morphine and narcotine. *Pramana – journal of physics*, 59 (3): 487-495.
- SALTVEIT, M.E. (1999) Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15: 279-292.
- SANTANA, L.R.R.; MATSUURA, F.C.A.U.; CARDOSO, R.L. (2004) Genótipos melhorados de mamão (*Carica papaya* L.): avaliação sensorial e físico-química dos frutos. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 24 (2): 217-222.
- SARRIA, S.D.; HONÓRIO, S.L. (2004) Condutividade e Difusividade Térmica do Figo (*Ficus carica* L.) “Roxo de Valinhos”. *Eng. Agric*, Jaboticabal, 24 (1): 185-194.
- SIGRIST, M.W. (1994) *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, New York, USA: Wiley Interscience, 531p.

- SIGRIST, M.W.; BOHREN, A.; LERBER, T.V.; NÄGELE, M.; ROMANN, A. (2001) Environmental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy. *Analytical Sciences*, 17 (Special Issue): s511-s514.
- SMITH, A.C.; WALDROW, K.W.; MANESS, N.; PERKINS-VEAZIE, P. (2003) Vegetable texture: measurement and structural implications. In: BARTZ, J.A.; BRECHT, J.K. (eds.) *Postharvest Physiology and Pathology of vegetables*. 2.ed. Basel, Switzerland: Marcel Dekker AG, p. 297-329.
- TAIZ, L. & ZEIGER, E. (1998) *Plant Physiology*. Sinauer Associates, Inc., Publishers. Sunderland, Massachusetts.
- TERUEL, B.; CORTEZ, L.A.; LEAL, P.; LIMA, A. G.B. (2001) Estudo Teórico do Resfriamento com Ar Forçado de Frutas de Geometrias Diferentes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 21 (2): 228-235.
- THÖNY, A.; SIGRIST, M. W., (1995), New Developments in CO₂-LASER Photoacoustic Monitoring of Trace Gases, *Infrared Phys. Technol.*, 36 (2): 585-615.
- VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M.; (2003) Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary), *Review of Scientific Instruments*, 74 (1): 794-799.
- WACHOWICZ, C. M.; de CARVALHO, R. I. N. (org.) (2002), *Fisiologia vegetal – produção e pós-coleita*, ed. Champagnat, Curitiba.
- WANG, S.; TANG, J.; CAVALIERI, R.P. (2001) Modeling fruit internal heating rates for hot air and hot water treatments. *Postharvest Biology and Technology*, 22: 257-270.
- WELLBURN, A.R., (1994) The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoid, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *J. Plant Physiol.*, 144: 307-313.
- YANG, S.F.; HOFFMAN, N.E. (1984) Ethylene Biosynthesis and its regulation in higher plants. *Rev. Plant Physiol.*, 35: 155-189.

ZUCKERMANN, H.; HARREN, F.J.M.; REUSS, J.; PARKER, D.H. (1997) Dynamics of Acetaldehyde Production during Anoxia and Post-Anoxia in Red Bell Pepper Studied by Photoacoustic Techniques. *Plant Physiol.* 113: 925-932.