

Maria Jaízia dos Santos Alves

**INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
ETILENO NA MATURAÇÃO E NAS PROPRIEDADES
FÍSICO- QUÍMICAS DE TOMATE CEREJA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.
Orientador: Prof. Dr^a. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz.
Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José.

Florianópolis-SC
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Alves, Maria Jaízia dos Santos

INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO
NA MATURAÇÃO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS DE
TOMATE CEREJA / Maria Jaízia dos Santos Alves ;
orientadora, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz,
coorientadora, Humberto Jorge José, 2019. 88 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. tomate cereja. 3.
dióxido de titânio. 4. qualidade. 5. climatérico. I.
Fritz, Alcilene Rodrigues Monteiro . II. José,
Humberto Jorge . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos. IV. Título.

**“INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
ETILENO NA MATUREAÇÃO E NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE TOMATE CEREJA”**

Por

Maria Jaizia dos Santos Alves

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



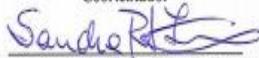
Prof. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Orientadora



Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientador



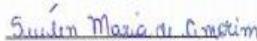
Prof. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

Coordenadora

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Alcilene Rodrigues
Monteiro Fritz



Dra. Suelen Maria de Amorim



Prof. Dr. Germán Ayala Valencia

Florianópolis, 15 de março de 2019.

Este trabalho é dedicado ao meu
sobrinho Guilherme.

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, pois quanto mais aprendo sobre a vida, mais sou grata à família que tenho, amo todos vocês.

À minha mãe Maria Nazaré e ao meu pai José Pereira a toda a dedicação que tiveram por mim, os ensinamentos, por serem presentes na minha vida e principalmente por todo o amor que recebo de vocês, amo muito vocês.

À Dr^a. Alcilene Monteiro e Dr. Humberto José pela orientação e paciência durante o período do mestrado.

Ao meu irmão, Genilson, pelo carinho, por acreditar em minha caminhada acadêmica e sempre me perguntar: “Quando você vai parar de estudar, vei?”.

À Matheus Vítor por todo amor, dedicação, paciência e apoio nos momentos de desânimo.

À Lenilton pela amizade e toda ajuda prestada até aqui, à Marielli por toda dedicação durante os experimentos, ao Alex Basso pelo auxílio durante os experimentos de quebra fotocatalítica de etileno.

Aos meus colegas do PROFI e LEMA 2 pelo conhecimento compartilhado e por tornarem estes laboratórios um excelente ambiente de trabalho.

Aos meus amigos de pós-graduação Adenilson, Amanda, Juliane, Thayla, Marcela, Guilherme, Douglas e Jéssica.

Às minhas amigas e irmãs do bonde da Paraíba Dani, Milena, Ingrid, Zélia, Natália, Nely e Angélica, sem vocês tudo teria sido mais difícil.

À Fabíola por toda amizade, paciência e ajuda sempre que precisei.

À Universidade Federal de Santa Catarina e, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade da realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa.

À todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigada!

“Julgue seu sucesso pelas coisas que
você teve que renunciar para
conseguir.”
(Dalai Lama)

RESUMO

O tomate é um dos vegetais mais consumidos no mundo, mas tem curto período de vida útil devido a produção de etileno durante o amadurecimento e aparecimento de fungos. Por isso, técnicas pós-colheita que reduza sua taxa de respiração e aumente sua vida útil tem sido foco de diversas pesquisas. Dentre essas, a degradação fotocatalítica do etileno pode ser uma alternativa ao prolongamento pós-colheita de tomates cereja. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi investigar o efeito da quebra fotocatalítica do etileno, usando como catalisador dióxido de titânio (TiO_2) e fonte de irradiação a luz UV-A, na maturação de tomates cereja. Uma câmara contendo tomates verdes foi conectada a um reator impregnado com o semicondutor TiO_2 , exposto a luz UV-A, e fluxo contínuo de ar. Uma câmara contendo tomates sem quebra de etileno (controle). Ambas as câmaras foram condicionadas a temperatura a $18\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e 85% de UR durante 14 dias. As concentrações de C_2H_4 , O_2 e CO_2 dentro das câmaras foram monitoradas durante 14 dias em um cromatografo gasoso (CG-MS). Após o processo de quebra fotocatalítica do etileno, os tomates foram armazenados por 20 dias em embalagens flexíveis e condicionados a $18\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e UR 85%. A concentração de etileno na câmara controlada pela a quebra fotocatalítica não foi detectada pelo CG-MS, ou seja, considerada zero durante os 14 dias de tratamento. No mesmo período, a concentração média de etileno para os frutos controle foi de $28,73\text{ nL}\cdot\text{g}^{-1}$. Durante o período de armazenamento, os tomates submetidos a quebra fotocatalítica do etileno apresentaram as menores concentrações médias de C_2H_4 , O_2 e CO_2 quando comparadas com as amostras controle. Durante o armazenamento, análises de desenvolvimento fúngico, perda de massa, firmeza, pH e sólidos solúveis totais, açúcares redutores e totais e cor foram realizadas. Os tomates submetidos a quebra fotocatalítica de etileno apresentaram menores perda de massa, manutenção do pH, SST e açúcares redutores. O amadurecimento foi mais lento que o controle, resultado observado através da cor e firmeza dos frutos, mostrando que a quebra fotocatalítica do etileno usando TiO_2 e UV-A foi eficaz no retardo do amadurecimento de tomates cereja, associado ao menor percentual de desenvolvimento de fungos.

Palavras-chave: tomate cereja, dióxido de titânio, qualidade, climatérico.

ABSTRACT

Tomato is among the most consumed vegetables worldwide, but its ethylene production during maturation and fungi development decreased their shelf life. Therefore, postharvest techniques that reduce the respiration rate and increase their shelf life have been the focus of several researches. Among these, the photocatalytic degradation of ethylene may be an alternative to prolong of cherry tomatoes storage postharvest. Thus, the aim of this work was to investigate the effect of degradation of ethylene by photocatalysis, using titanium dioxide (TiO_2) and UV-A light, on the ripening of cherry tomatoes. A chamber containing green tomatoes was connected to a reactor impregnated with TiO_2 semiconductor, exposed to UV-A light and continuous air flow. A chamber containing tomatoes without ethylene degradation was used to control. Both chambers were set to $18\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ and 85% of relative humidity for 14 days. Ethylene, CO_2 e O_2 concentrations inside the chambers were monitored for 14 days by GC-MS. After the photocatalytic process, the tomatoes were kept in flexible packages and stored at $18\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ and 85% relative humidity for 20 days. The ethylene was not detected by GC-MS in the chamber containing tomatoes under photocatalysis process considered concentration zero during the 14 days of treatment. In contrast, in the chamber content control fruits, in the same period 14 days the average concentration of ethylene was 28.73 nL.g^{-1} . After photocatalysis treatment, during the storage period, the tomatoes treated with ethylene degradation presented lower average concentrations of C_2H_4 , O_2 and CO_2 , when compared to the control samples. During storage, analyzes of fungal development, weight loss, firmness, pH and total soluble solids, reducing and total sugars and color were performed. The tomatoes submitted to photocatalytic ethylene degradation presented lower weight loss, maintenance of pH, TSS and reducing sugars. The ripening was slower than the control, a result observed through the color and firmness of the fruits, showing that the photocatalytic ethylene degradation using TiO_2 and UV-A light was effective in delaying the ripening of cherry tomatoes, associated to the lower percentage of fungus development.

Keywords: Cherry tomato, titanium dioxide, quality, climateric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil de crescimento, respiração e produção de etileno durante o desenvolvimento, maturação e senescência de frutos climatéricos e não-climatéricos.	30
Figura 2 - Mecanismo de fotocatalise.	37
Figura 3 - Mecanismo de degradação do etileno.....	39
Figura 4 - Fluxograma das duas etapas experimentais realizadas no estudo	43
Figura 5 - Representação esquemática do sistema usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates cereja. 1) câmaras de vidro para armazenamento dos frutos do tratamento controle, 2) câmaras de vidro para armazenamento dos frutos com quebra fotocatalítica do etileno; 3) septos para coleta de amostra de gás; 4) entrada e saída de gás, 5) medidor de fluxo, 6) cooler, 7) estabilizador de voltagem, 8) tubo externo com filme de alumínio, 9) reator, 10) Lâmpada UV-A e 11) analisador de gases CG/MS.....	44
Figura 6 - Quatro diferentes estádios de maturação do tomate cereja. ...	49
Figura 7 - Evolução da concentração de O ₂ e CO ₂ de tomates cereja durante quebra fotocatalítica do etileno por 14 dias a 18°C e 85% UR.56	56
Figura 8 - Taxa de respiração de tomates cereja durante quebra fotocatalítica do etileno por 14 dias a 18°C e 85% UR.....	57
Figura 9 - Produção de etileno de tomates durante quebra fotocatalítica do etileno (a), primeiro dia (0 dia) (b), 14 dias (c) a 18 °C e 85% UR. 54	54
Figura 10 - Evolução da concentração de O ₂ e CO ₂ de tomates cereja após quebra fotocatalítica do etileno durante o armazenamento durante 20 dias a 18°C e 85% de UR.....	61
Figura 11 - Taxa de respiração de tomates após quebra fotocatalítica do etileno durante o armazenamento durante 20 dias a 18°C e 85% de UR.	63
Figura 12 - Produção de etileno de tomates controle e com quebra fotocatalítica do etileno (a) primeiro dia (dia 0) para os frutos sem (b), 20 dias para os frutos sem (c), primeiro dia (dia 0) para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno (d), 14 dias para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno (e) armazenados a 18 °C e 85% UR.	59
Figura 13- Desenvolvimento fúngico de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.....	67
Figura 14 - Perda de Massa de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.....	68

Figura 15 – Força de Perfuração (N) de tomates sem (controle) (a) e com quebra fotocatalítica do etileno (b), armazenados a 18 °C e 85% UR. . 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média centesimal do fruto de tomate fresco, em massa.....	28
Tabela 2 – Procedimento para obtenção da curva padrão de açúcares reductores.....	51
Tabela 3 - Procedimento para obtenção da curva padrão de açúcares solúveis totais.....	52
Tabela 4 - Valores do R ² de cada ajuste.....	55
Tabela 5 - Cor de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.....	66
Tabela 6 - pH e Sólidos Solúveis Totais (SST) de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados a 18 °C e 85% UR.	70
Tabela 7 - Açúcares Redutores e Totais de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados a 18 °C e 85% UR.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[O ₂]	Concentração de O ₂ (%)
[CO ₂]	Concentração de CO ₂ (%)
e ⁻	Elétron
GC/MS	Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas
h ⁺	Lacuna positiva
ro ₂	Taxa respiratória de consumo de O ₂ (mL O ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)
rco ₂	Taxa respiratória de produção de CO ₂ (mL CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)
V _L	Volume livre (m ³)
W	Massa do produto (kg)
t	tempo (dia)
BOPP	Polipropileno Biorientado
PEDD	Polietileno de Baixa Densidade
ppmv	Parte por milhão em volume
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta A
UV-C	Ultravioleta C
SST	Sólidos solúveis totais
BOD	Biochemical Oxygen Demand
MAP	Embalagem com Atmosfera Modificada
1-MCP	1- metilciclopropeno
DT	Dióxido de titânio
QS	Quitosana
KM _n O ₄	Permanganato de Potássio
C ₂ H ₄	Etileno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	TOMATE	27
2.1.1	Composição físico-química do tomate	27
2.1.2	Fatores que afetam a qualidade pós-colheita do tomate..	29
2.1.2.1	<i>Respiração</i>	29
2.1.2.2	<i>Produção de etileno</i>	32
2.2	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ETILENO	34
2.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	36
2.3.1	Mecanismo da reação.....	37
3	MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1	MATÉRIA-PRIMA	43
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.2.1	Etapa 1: Quebra fotocatalítica do etileno	44
3.2.1.1	<i>Descrição do aparato experimental</i>	44
3.2.1.2	<i>Quebra fotocatalítica de etileno em tomates cereja por 14 dias</i>	45
3.2.1.3	<i>Quantificação dos gases: etileno, O₂ e CO₂</i>	45
3.2.2	Etapa 2: Armazenamento dos tomates cereja após quebra do etileno	46
3.2.2.1	<i>Determinação das concentrações de O₂ e CO₂ e taxa de respiração</i>	47
3.2.2.2	<i>Produção de etileno</i>	47
3.2.3	Caracterização físico-química dos tomates.....	47
3.2.3.1	<i>Desenvolvimento fúngico fisual</i>	47
3.2.3.2	<i>Perda de massa</i>	48

3.2.3.3	<i>Cor</i>	48
3.2.3.4	<i>Firmeza</i>	49
3.2.3.5	<i>pH</i>	49
3.2.3.6	<i>Sólidos solúveis totais</i>	50
3.2.3.7	<i>Açúcares redutores</i>	50
3.2.3.8	<i>Açúcares solúveis totais</i>	51
3.2.3.9	<i>Análise estatística</i>	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	ETAPA 1: QUEBRA FOTOCATALÍTICA DO ETILENO POR 14 DIAS	53
4.1.1	Evolução de gases: O ₂ , CO ₂ e etileno.....	53
4.1.2	Taxa de respiração.....	56
4.1.3	Produção de etileno.....	53
4.2	ETAPA 2: ARMAZENAMENTO DOS TOMATES CEREJA: SEM E COM QUEBRA DO ETILENO	57
4.2.1	Taxa de respiração.....	62
4.2.2	Produção de etileno.....	57
4.3	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	64
4.3.1	<i>Cor</i>	64
4.3.2	<i>Desenvolvimento de fungos</i>	67
4.3.3	<i>Perda de massa de tomates cerejas após tratamento fotocatalítico</i>	68
4.3.4	<i>pH e Brix</i>	70
4.3.5	<i>Açúcares redutores e totais</i>	71
4.3.6	<i>Firmeza</i>	73
5	CONCLUSÃO	75
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O tomate cereja (*L. esculentum* var. *Cerasiforme*), apreciado por seu alto valor nutricional, sabor doce e aroma agradável, é um dos vegetais mais cultivados e consumidos em todo o mundo tanto para o mercado de produtos frescos quanto para as indústrias de alimentos processados (ZHAO et al., 2010). Porém, atualmente, o descarte de frutas e hortaliças, que são altamente perecíveis, está estimado em 45-50% do total produzido anualmente no mundo, correspondendo a 1,18 bilhão de toneladas de alimentos (FAO, 2017).

O tempo de vida útil do tomate cereja varia de cinco a sete dias, dependendo do estágio de maturação na colheita, com limitação para a sua ampla comercialização e exportação (MARTINS et al., 2004). Isso se deve ao fato desta fruta ser climatérica, em que o amadurecimento é acompanhado por um aumento na respiração e produção de etileno (C_2H_4), resultando em diversas alterações físicas, químicas e fisiológicas, que afetam a qualidade do produto, reduzindo o seu tempo de armazenamento (ALEXANDER; GRIERSON, 2002; SONG; YOO; KIM, 2018)

Diversas tecnologias pós-colheita têm sido utilizadas com o intuito de minimizar ou inibir a ação do etileno, e possibilitar a extensão da vida útil deste produto após sua colheita e, desta forma, contribuir para aumentar o período de oferta do tomate cereja no mercado.

A fotocatalise heterogênea (FCO) é uma técnica bem conhecida em diversos campos de aplicações, incluindo superfícies de autolimpeza, sistemas de purificação de ar e água, esterilização e conversão fotoeletroquímica. Estudos recentes mostram que também pode ser utilizada para remoção de etileno em salas de armazenamento de frutas, sendo atualmente promissora e podendo ser aplicada à temperatura ambiente, com baixo custo de energia (DE CHIARA et al., 2015; HUSSAIN; RUSSO; SARACCO, 2011; NIELSEN et al., 2015). Esta técnica é baseada no uso de luz ultravioleta e catalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2), que é o mais popularmente usado. Quando irradiado em um determinado comprimento de onda, o fotocatalisador é ativado, resultando na migração de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do material semiconductor, criando uma lacuna eletrônica na borda da BV. Isto é seguido por uma série de reações de redução e oxidação resultando na oxidação do etileno, produzindo dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017).

Não foram encontrados estudos na literatura sobre o efeito da fotocatalise heterogênea na qualidade físico-química do tomate cereja. Logo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do uso da fotocatalise na quebra de etileno e no retardo do amadurecimento de tomates cereja através de parâmetros físico-químicos durante o período de armazenamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar o efeito da quebra fotocatalítica do etileno, usando dióxido de titânio (TiO_2) e UV-A, na maturação de tomates cereja.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar a eficácia do TiO_2 e da luz UV-A na quebra fotocatalítica de etileno produzidos por tomates cereja;
- Avaliar o efeito da quebra fotocatalítica na maturação de tomates cereja durante 14 dias;
- Correlacionar o efeito da quebra fotocatalítica de etileno na taxa de respiração e nas características físico-químicas, bem como no desenvolvimento fúngico de tomates cereja durante o armazenamento por 20 dias a 18°C e 85% UR.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TOMATE

O tomateiro teve sua origem na costa Andina, a oeste da América do Sul, na região localizada entre o Equador e o norte do Chile, onde podem ser encontradas muitas espécies desde o litoral do Pacífico até uma altitude de 2000 metros. É uma planta de fácil adaptação a quase todos os climas, porém não tolera temperaturas extremas (LOPES; STRIPARI, 1998).

No Brasil, há uma grande variedade de tomates que são cultivados e consumidos, destacando-se o tomate cereja (*L. esculentum var. Cerasiforme*), pertencente a um grupo de cultivares para mesa, tendo crescido em importância nos mercados das grandes cidades. Tem forma arredondada, periforme ou ovalada, com uma coloração que varia entre amarelo e vermelho, com massa variando de 5 a 30g (FILGUEIRA, 2000).

Este tipo de tomate tem sido utilizado *in natura*, sendo considerando como um produto exótico, sofisticado e ideal para pratos de alta gastronomia, trazendo enfeites e diferenciado das variedades de tomates mais populares, também com vantagem de ter tamanho reduzido evitando o desperdício (MACHADO et al., 2003).

2.1.1 Composição físico-química do tomate

A sua composição química depende da variedade, condições de cultivo, época do ano e nutrição. Segundo Alvarenga (2004) o fruto fresco apresenta baixo teor calórico, baixo teor de massa seca, altos índices de vitamina C e cálcio, além de ser uma boa fonte de ácido fólico. É também uma excelente fonte de vitaminas A, compostos antioxidantes, carotenoides e compostos fenólicos, o que promove benefícios à saúde e atribui alto valor comercial ao produto (GOULD, 1991; RAFFO et al., 2002; LENUCCI et al., 2006). Na Tabela 1, estão apresentados valores médios da composição do tomate fresco.

Tabela 1 - Composição média centesimal do fruto de tomate fresco, em massa.

Componente	Valor médio em massa (%)
Água	93,0 – 97,0
Sólidos secos	5,0 – 7,0
Sólidos solúveis	3,5 – 6,0
Fibras	0,5 – 0,6
Proteína	0,7 – 1,1
Gordura	0,1 – 0,3
Cálcio	0,006 – 0,034
Cobre	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $3,3 \cdot 10^{-4}$
Enxofre	0,0067 – 0,0103
Ferro	$2,9 \cdot 10^{-4}$ – $4,4 \cdot 10^{-4}$
Fósforo	0,017 – 0,043
Magnésio	$7,1 \cdot 10^{-3}$ – $8,5 \cdot 10^{-3}$
Potássio	0,025 – 1,90
Sódio	$1,1 \cdot 10^{-3}$ – $2,1 \cdot 10^{-3}$
Zinco	$1,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,9 \cdot 10^{-4}$
Manganês	$6,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,7 \cdot 10^{-4}$
Vitamina B1	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $9,0 \cdot 10^{-5}$
Vitamina B2	$3,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$
Vitamina B3	0,05 – 0,75
Vitamina B5	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $9,0 \cdot 10^{-4}$
Vitamina C	0,018 – 0,040
Vitamina E	0,040 – 1,2

Adaptado de: Alvarenga (2004), BRASIL (2003) e Davies, Hobson e McGlasson (1981).

O tomate apresenta em sua composição cerca de 95% de água, aproximadamente 5% de sólidos solúveis, sendo que desses 65% são açúcares redutores (glicose e frutose) e o restante são ácidos orgânicos, principalmente o ácido cítrico e em menor quantidade o ácido málico, que contribuem com o típico sabor ácido/doce dos frutos (GOULD, 1991). A acidez máxima durante a maturação ocorre ao mesmo com o desenvolvimento e/ou evolução da cor rosada, decrescendo progressivamente com a maturação até o estágio maduro, dependendo da variedade (BALDWIN et al., 1998).

A cor verde dos tomates não maduros se deve à presença de clorofila a e b. Durante o amadurecimento dos frutos ocorre a perda da cor verde devido à hidrólise da estrutura de clorofila causada, principalmente, pelas mudanças de pH, pela presença de sistemas oxidantes e pela atividade de clorofilases (AWAD, 1993). A coloração do fruto maduro se deve à presença de carotenoides, particularmente licopeno (vermelho) e caroteno (amarelo).

2.1.2 Fatores que afetam a qualidade pós-colheita do tomate

A qualidade pós-colheita dos frutos pode ser definida, como um conjunto de características relacionadas ao potencial genético da espécie que confere atratividade, qualidade organoléptica e bioquímica, entre outros, que os tornam apreciáveis como alimento. A qualidade comercial depende principalmente da atratividade externa (por exemplo, cor, forma, tamanho), a qualidade organoléptica depende das características físicas (textura ou firmeza) e bioquímicas (principalmente dos teores em açúcares, ácidos e compostos voláteis) determinando o sabor global (CHITARRA; CHITARRA, 2005; BERTIN; GÉNARD, 2018).

Os fatores que são determinantes e importantes para a qualidade pós-colheita dos tomates incluem o cultivar (KIM; SMITH; LEE, 1993), crescimento na pré-colheita, grau de maturação do fruto na colheita, estado fisiológico, manuseio durante a pós-colheita e o armazenamento. Por ser um fruto climatérico, no período pós-colheita, o amadurecimento do tomate resulta em uma série de transformações físico-químicas, caracterizadas por alterações fisiológicas e bioquímicas no fruto, como: mudança de cor, aparência, firmeza, perda de peso, aumento de sólidos solúveis totais, pH e acidez titulável (GORNÝ et al., 1998).

Estas transformações podem estar relacionadas a fatores como atividade respiratória e a produção de etileno. De acordo com a intensidade dessas alterações os frutos podem atingir rapidamente a senescência, tornando-os mais suscetíveis à perda de umidade e ao desenvolvimento de microrganismos.

Portanto, para retardar as alterações que ocorrem durante o processo de maturação e senescência é necessário o uso de técnicas de conservação durante o período pós-colheita, a fim de garantir a qualidade do produto e prolongar sua vida de prateleira.

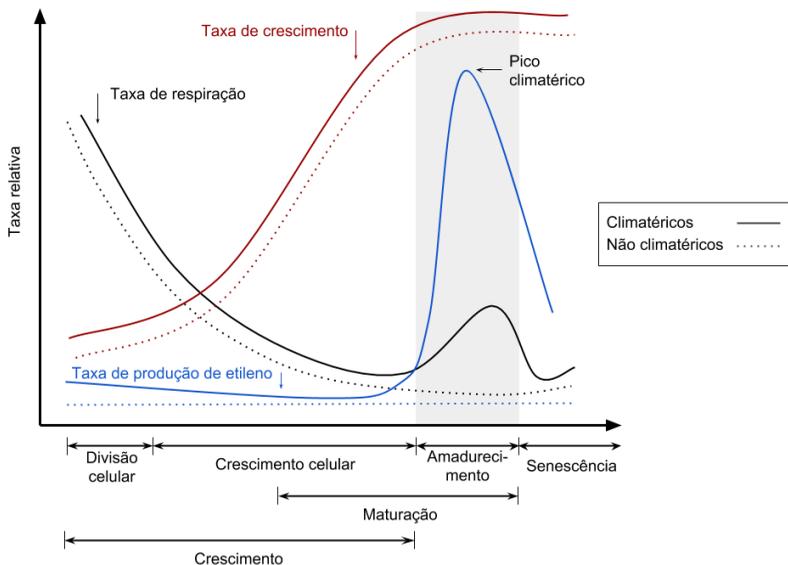
2.1.2.1 *Respiração*

A respiração é um processo metabólico que fornece energia para processos bioquímicos de plantas. Este processo corresponde ao processo oxidativo por meio do qual as células vivas utilizam suas reservas metabólicas como fonte de carbono para a síntese de novos compostos indispensáveis para o funcionamento e manutenção da planta. (FONSECA; OLIVEIRA; BRECHT, 2002).

Os frutos apresentam um aumento na respiração que geralmente coincide com as alterações de cor, gosto, textura associados à maturação. Este aumento respiratório é chamado pico climatérico e marca a transição

entre o desenvolvimento e a senescência da fruta, conforme Figura 1 (FURLONG, 2000).

Figura 1 - Perfil de crescimento, respiração e produção de etileno durante o desenvolvimento, maturação e senescência de frutos climatéricos e não-climatéricos.



Fonte: adaptado de Wills et al. (2007).

O processo de respiração também está associado ao processo de transpiração, fator responsável pela perda de peso. Estes dois processos são considerados essenciais para as frutas. A perda de peso está relacionada diretamente com a perda de água, sendo prejudicial nos casos em que é suficientemente alta para afetar a aparência e a aceitabilidade do produto. Os produtos perecíveis, mesmo quando colocados em condições ideais (temperatura, umidade, embalagem), sofrem alguma perda de peso durante o armazenamento devido ao efeito combinado da respiração e da transpiração (SONG; VORSA; YAM, 2002).

A taxa de respiração nos tecidos vegetais é um bom indicador da vida útil. Quanto mais lenta a taxa de respiração, mais lenta é a evolução das células em direção à senescência e a deterioração do produto, ou seja, a taxa de respiração está inversamente relacionada com a vida de prateleira do produto (WAGHMARE; MAHAJAN; ANNAPURE, 2013)

A taxa de respiração é afetada por diversos fatores inerentes aos órgãos do vegetal, bem como ao ambiente no qual esses se desenvolveram ou permaneceram após a colheita. Contudo, alguns são considerados mais importantes, dentre eles, a composição da atmosfera de armazenamento (CO_2 , O_2 e etileno- C_2H_4) e a temperatura de armazenamento são fatores externos importantes, que podem ser controlados e/ou modificados, evitando a maturação acelerada, senescência e outras alterações que resultam na redução da qualidade destes frutos e consequentemente inviabilizando a sua comercialização (KELLER et al., 2013; WAGHMARE; MAHAJAN; ANNAPURE, 2013).

Injúrias mecânicas podem estimular o aumento da taxa respiratória, provocando um aumento na síntese do etileno, oxidação de compostos fenólicos, da atividade enzimática e o desenvolvimento microbiológico. Desta forma, acelerando a perda de qualidade, principalmente de atributos como cor e firmeza. Portanto, para aumentar a vida útil de tomates, a taxa de respiração deve ser reduzida ao menor nível possível, o suficiente para manter as atividades essenciais e a qualidade do produto (GOYETTE et al., 2012).

Contudo, para aumentar a vida de prateleira de frutos é essencial reduzir o metabolismo respiratório, assim adiando a ocorrência do pico climatérico, e prolongamento da vida pós-colheita dos frutos (TOSATI, 2015; FAGUNDES et al., 2014a).

Taxa de respiração

Em alimentos climatéricos a taxa de respiração é obtida pelo consumo de oxigênio e produção de gás carbônico no interior da câmara, considerando a massa do produto e volume livre do recipiente, conforme Equações (1) e (2) (TORRIERI; CAVELLA; MASI, 2009; TOSATI et al., 2015):

$$r_{\text{O}_2} = - \frac{V_L}{100W} \frac{d\text{O}_2}{dt} \quad (1)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{V_L}{100W} \frac{d\text{CO}_2}{dt} \quad (2)$$

Em que: r_{O_2} é a taxa respiratória em função do consumo de O_2 ($\text{mL.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$), r_{CO_2} é a taxa respiratória em função da produção de CO_2

(mL.kg⁻¹.h⁻¹), O₂ e CO₂, são as porcentagens de O₂ e CO₂ (%), V_L o volume livre do recipiente/embalagem (mL) e W a massa do fruto (kg).

Uma função de regressão de dois parâmetros, baseada no modelo de PELEG (1988) é geralmente usada para ajuste da equação aos dados de concentração de gás versus o tempo, e a taxa de respiração é determinada pela primeira derivada da função regressão (HAGGER; LEE; YAM, 1992; DASH; RAVINDRA; GOSWAMI, 2007). Um modelo similar foi aplicado para dados de respiração de tomates (TOSATI et al. 2015) e banana (BHANDE; RAVINDRA; GOSWAMI, 2008). Os parâmetros de ajuste do modelo foram obtidos utilizando-se as Equações (3) e (4).

$$[O_2] = 0.21 - \frac{t}{(at + b)} \quad (3)$$

$$[CO_2] = \frac{t}{(at + b)} \quad (4)$$

A primeira derivada das funções de regressão, Equações (3) e (4), são usadas para determinar a taxa de variação da concentração do gás, conforme Equações (5) e (6) apresentadas:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{b}{(at + b)^2} \quad (5)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{b}{(at + b)^2} \quad (6)$$

Substituindo as Equações (5) e (6) nas Equações (1) e (2) obtém-se a taxa de respiração da fruta com o tempo, por meio de um programa desenvolvido no software Matlab (Mathworks Inc., USA).

2.1.2.2 *Produção de etileno*

O etileno (C₂H₄) é um hormônio vegetal gasoso, que afeta a taxa de respiração, sendo responsável por uma variedade de efeitos que podem ser benéficos ou prejudiciais. Os efeitos benéficos incluem o desenvolvimento de cor, sabor e características de frutas e vegetais, e como prejudiciais temos a senescência, a perda de clorofila, o amolecimento excessivo e o escurecimento dos tecidos vegetais, os quais encurtam a vida de prateleira (KELLER et al., 2013; PATHAK et al., 2017a). Assim, a regulação do metabolismo, o controle de qualidade e a

extensão da vida útil dependem da regulação do etileno em frutos pós-colheita (GENARD, 2005).

O mecanismo de síntese biológica do etileno se inicia com o precursor biológico do etileno em todas as plantas que é o aminoácido metionina, sendo convertido em o S-adenosil-metionina (SAM), seguido da conversão em ácido 1-carboxílico-1-aminociclopropano (ACC) pela ação da enzima ACC sintetase (ACCS). Por fim, mediante a ação da enzima ACC oxidase (ACCO), por uma reação de oxidação que necessita de O₂ e ferro, e que é ativada pelo CO₂, o ACC se transforma no etileno, produto final da cadeia, o qual vai agir na célula promovendo o processo de amadurecimento (VAN DE POEL; VAN DER STRAETEN, 2014).

De acordo com o comportamento respiratório e produção de etileno durante o amadurecimento, frutas e hortaliças são classificados em dois grandes grupos, conhecidos como climatéricos e não-climatéricos. Conforme a Figura 1, os climatéricos (tomate, kiwi, caqui, pêra, maracujá, pêssego, nectarina, ameixa, maçã, abacate, melão, banana, manga, mamão, azeitona) são aqueles que a taxa de respiração reduz durante o período de crescimento, apresentando menores valores antes de iniciar o amadurecimento do fruto. Após este período, a taxa de respiração volta a aumentar atingindo o pico climatérico no estágio de maturação e, logo após, a taxa de respiração volta a reduzir, apresentando o menor valor no período de senescência do fruto, enquanto frutos não-climatéricos (coco, uva, limão, amora, framboesa, figo, carambola, cereja, romã, melancia, morango, abacaxi, laranja) não apresentam aumento ou produção autocatalítica de etileno ou taxas de respiração durante o amadurecimento (BIALE, 1964; LÈLIEVRE et al., 1997; PAUL; PANDEY; SRIVASTAVA, 2012).

A taxa de produção de etileno também varia durante os diferentes estágios de maturação. No primeiro estágio, período de crescimento do fruto, a produção de etileno é mínima, seguido de um aumento durante o período de amadurecimento, atingindo um valor máximo que pode coincidir com o período onde a taxa de respiração é máxima. Após atingir o pico climatérico o fruto reduz a taxa de produção de etileno até o período de senescência (PAUL; PANDEY; SRIVASTAVA, 2012).

O tomate apresenta uma taxa de produção de etileno em torno de 1 a 10 $\mu\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e se mostra sensível a este gás quando exposto a concentrações de 0,01 a 0,5 ppmv (parte por milhão por volume). Tais concentrações volumétricas são as mínimas necessárias para que os efeitos e danos aos frutos se iniciem (KELLER et al., 2013).

Desta forma, em frutos climatéricos como o tomate, processos relacionados a senescência e o armazenamento podem ser controlados

por mutantes de amadurecimento que reduzem a taxa respiratória e a síntese do etileno, bem como uma série de alterações fisiológicas e bioquímicas que afetam principalmente o sabor, odor, cor e textura (DEAQUIZ; ÁLVAREZ-HERRERA; FISCHER, 2014).

2.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ETILENO

A maioria das frutas e hortaliças são altamente perecíveis e, para os produtos chegarem ao consumidor com boa qualidade, muitas vezes é indispensável desacelerar o amadurecimento induzido pelo etileno na cadeia de fornecimento. Sabe-se que o etileno desempenha um papel crucial na aceleração do amadurecimento e da senescência dos produtos frescos (SALTVEIT, 1999). Os benefícios da redução dos níveis de etileno em retardar o amadurecimento, a senescência e o aumento no prazo de validade de algumas frutas climatéricas tem sido amplamente estudados (PATHAK et al., 2017; WILLS et al., 2001).

Portanto, para a inibição da síntese de etileno, o controle e a remoção do etileno nos ambientes de armazenamento é realizado por meio de diversas tecnologias. Dentre estas, o 1- metilciclopropeno (1-MCP), permanganato de potássio ($KMnO_4$), oxidação térmica, ozônio, luz UV-A e UV-C, combinadas com refrigeração, etc. (KELLER et al., 2013).

O 1-MCP é um gás que age nos vegetais através da ocupação dos receptores de etileno de tal modo que este não consegue se ligar e elicitar sua ação e tem sido utilizado para investigar a ação do etileno e os tecidos responsáveis pelas respostas a ele durante o amadurecimento de frutos. (SONG; YOO; KIM, 2018). Estudos relatam que o tratamento com 1-MCP retardou aumento na respiração e as taxas de produção de etileno após a colheita de durian (AMORNPUTTI; KETSA; VAN DOORN, 2016), physalis (BALAGUERA-LÓPEZ et al., 2017), pera (RIZZOLO; GRASSI; VANOLI, 2014) e feijoa (RUPAVATHARAM; EAST; HEYES, 2015) atrasando o amadurecimento e, consequentemente manteve as características como a firmeza da polpa, desenvolvimento da cor, retardou a quebra de amido e síntese de voláteis aromáticos. Embora, a aplicação do 1-MCP tenha muitos efeitos benéficos significativos na qualidade da fruta, este também pode resultar no desenvolvimento de reações fisiológicas, distúrbios e maturação inconsistente. A aplicação do 1-MCP não deve ser usada isoladamente, necessitando das boas práticas de gerenciamento pós-colheita, como o uso de baixas temperaturas, armazenamento em atmosfera controlada e baixas concentrações de etileno (ASS; SINGH, 2017; HENDGES et al., 2018).

Técnicas de oxidação do etileno usando permanganato de potássio (KMnO_4) e outros tipos de produtos produzidos a base deste composto são amplamente utilizadas atualmente devido a sua facilidade de utilização e o seu baixo custo (KELLER et al., 2013; SPRICIGO et al., 2017). Estes produtos podem ser utilizados em recipientes de pequenos volumes, onde a quantidade de etileno é baixa, caso contrário o permanganato de potássio será rapidamente consumido, sendo então necessário a substituição do produto. Além do mais, a utilização deste tipo de produto pode resultar em altas quantidades de resíduos quando utilizado em larga escala.

A oxidação térmica com uso de catalisador, também é uma tecnologia eficiente na remoção do etileno de ambientes de armazenamento e transportes de frutas. Entretanto, essa tecnologia requer uma alta quantidade de energia para ativar o catalisador, tendo como consequência um aumento na temperatura do ambiente, ocasionando uma aceleração do grau de maturação nos frutos. Apesar de alguns estudos recentes terem mostrado resultados promissores de conversão do etileno em baixas concentrações, seus custos muito altos limitam a aplicação para ambientes de armazenamento com altas concentrações de etileno (LI et al., 2016; NJAGI et al., 2012).

O ozônio, composto altamente oxidante, pode atacar os compostos orgânicos através da oxidação direta, através de reações de adição do ozônio molecular (E^0 2,07V), ou por meio da oxidação indireta através dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (E^0 2,80V). É utilizado para degradar impurezas, remover odores e compostos orgânicos voláteis como, por exemplo, o etileno, de maneira bastante eficiente. Porém, esta técnica apresenta um elevado custo, devido a necessidade de equipamentos para concentração ou para a produção de oxigênio e os que geram o ozônio a partir do oxigênio do ar. O ozônio é um composto altamente instável e deve ser constantemente produzido para se manter em concentração mínima e suficiente para manter baixa as concentrações de etileno. Também apresenta riscos de intoxicação por inalação em caso de vazamentos. De acordo com o limite de exposição definido pela *Environmental Protection Agency (EPA)*, a concentração volumétrica no ar deve ser menor que 75 ppb para 8 horas de exposição ou menor que 300 ppb para 15 minutos. Assim, o risco de intoxicação é muito alto, o que tem inviabilizado o uso do ozônio (MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015; NIELSEN et al., 2015; PATHAK; MAHAJAN, 2017).

O uso de luz UV-C ou UV-A, também tem apresentado resultados desejáveis no controle do etileno, assim contribuindo para prolongar a vida útil e manter a qualidade de frutas, retardando a senescência e o

amadurecimento, e inibindo o crescimento de fungos e bactérias (RIBEIRO; CANADA; ALVARENGA, 2012). Entretanto, a aplicação dessas diretamente no fruto não é recomendada devido a ocorrência de danos nos tecidos vegetais quando exposto a tal radiação. Um estudo realizado por Lourenço et al. (2017), mostrou que mamão *papaya* tratados com luz UV-A sofreram a descoloração, e o aparecimento de manchas escuras na superfície do fruto inviabilizando a comercialização. O que também foi observado por Imaizumi et al. (2018) quando utilizou luz UV-C em frutos de caqui.

Assim, o controle eficaz do etileno em condições de armazenamento e transporte de frutas continua a ser uma tarefa desafiadora. Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea surge como uma tecnologia promissora e confiável, combinando a eficiência de oxidação catalítica com baixo consumo de energia e baixa carga de calor resultante da irradiação. Além disso, pode ser descrita como uma tecnologia “verde”, pois não gera resíduos.

2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é descrita como um processo de óxido-redução avançado, que utiliza um catalisador ativado por energia luminosa (fotocatalisador) (ÁGUIA et al., 2010; DEVI; KAVITHA, 2013). Neste processo ocorre a quebra da molécula orgânica em outras menores, formando, por exemplo, CO_2 e H_2O . O termo “heterogêneo” é utilizado pois o catalisador, geralmente no estado sólido, encontra-se em uma fase diferente em que se encontra o poluente, no estado líquido ou gasoso (BATTISTI, 2016).

A fotocatalise tem sido objeto de estudo em diversas aplicações, como por exemplo, tratamento de água e ar, a conversão de energia solar em energia química, oxidação de contaminantes orgânicos, incluindo compostos orgânicos voláteis e microrganismos presentes em baixas concentrações, o desenvolvimento de superfícies auto-limpante e auto-esterilizantes, dentre outras (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; ROCHETTO, 2012; ZHANG, 2013).

Inúmeros semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS , podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea. O TiO_2 é o que recebe maior atenção nos estudos por oferecer diversas vantagens, tais como: estabilidade química, natureza não tóxica, elevada área superficial, ser passível de utilização à temperatura e pressão ambientes, valor de *bandgap* adequado para utilização com UV ou com ativação por luz solar, e custo relativamente baixo. É encontrado na natureza em três estruturas

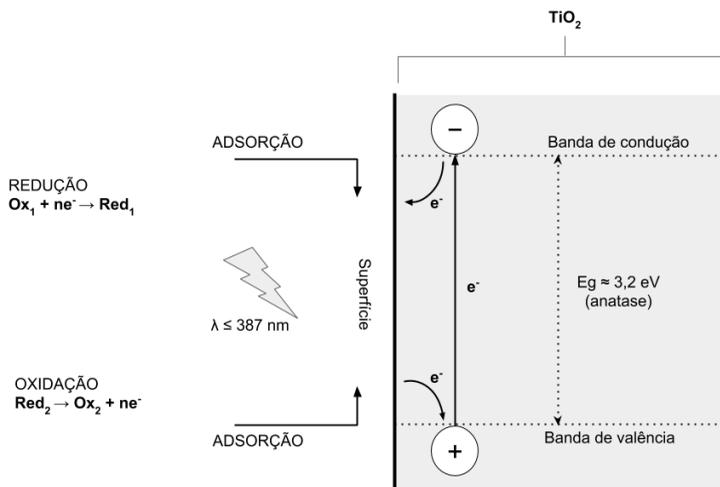
possíveis: rutilo, anatase e brookita. Sendo a anatase a mais utilizada, pois apresenta uma energia de *bandgap* de 3,2 eV que pode ser facilmente ativada por luz UV com comprimento de onda de até 387,5 nm (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

2.3.1 Mecanismo da reação

Na Figura 2 e nas Equações (7) a (13) é mostrado o mecanismo de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 , no qual observa-se a formação de várias espécies transientes de alta reatividade, além dos radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FERREIRA, 2005; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

A reação inicia com a absorção de fótons, e conseqüentemente, excitação do fotocatalisador, porém isso só acontece quando o mesmo é irradiado por uma fonte de energia igual ou superior ao seu *bandgap*. Esta energia é necessária para promover a migração de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do fotocatalisador, com geração de uma lacuna (h^+) e um elétron (e^-), respectivamente (Eq.7).

Figura 2 - Mecanismo de fotocatalise.



Fonte: Adaptado de (HERRMANN, 2010).



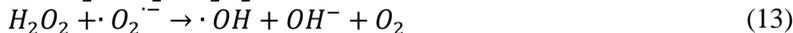
Na BV, a água é oxidada pela lacuna energética h^+ (Eq. 8), formando o radical hidroxila ($\cdot OH$), o qual apresenta um elevado potencial padrão de redução e é responsável pela degradação dos contaminantes orgânicos (Eq. 9).



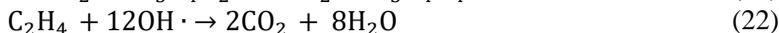
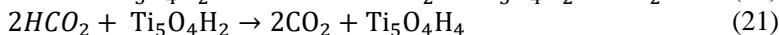
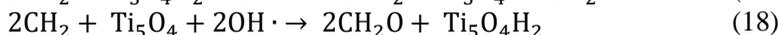
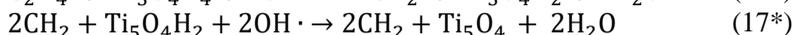
Enquanto na BC, o oxigênio captura o elétron e forma o radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), que também é capaz de promover a degradação dos contaminantes (Eq.10) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017).



Além das espécies de radicais hidroxila e radical superóxido, existe outra espécie ativa na realização da oxidação, o hidroperóxil ($\cdot HO_2$). As reações da fotocatalise podem ser afetadas pela recombinação de elétrons e lacunas provocando liberação de calor, visto que compete com a transferência de cargas às espécies adsorvidas. A recombinação pode ocorrer na superfície ou dentro da partícula semicondutora. O oxigênio atua como receptor de elétrons, retardando estas reações de recombinação e^-/h^+ ao sequestrar o elétron da banda de condução e formar o íon superóxido conforme equação 10, além da formação de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila caso receba dois elétrons, de acordo com as equações 11, 12 e 13 (ROCHETTO, 2012).

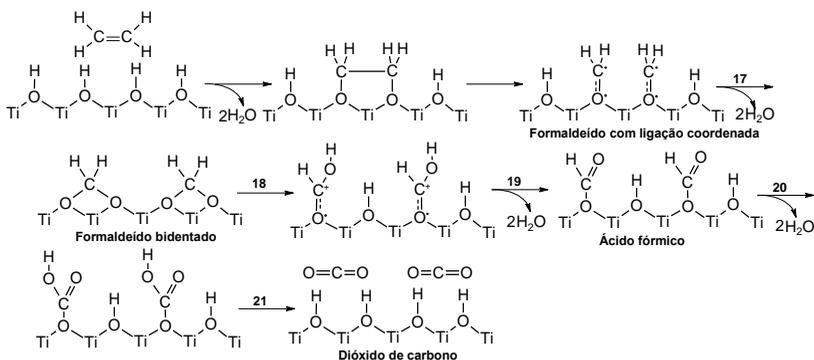


O mecanismo proposto por Hauchecorne et al. (2011) para a degradação do etileno por TiO_2 , em fase gasosa, pode ser observado nas Equações (14) a (22) e na Figura 3. Verificou-se que a degradação ocorre principalmente a partir da oxidação dos radicais OH e que uma possível via de reação seria através da formação de dois intermediários: o formaldeído e o ácido fórmico. O formaldeído é ligado de duas maneiras diferentes, sendo elas coordenadamente e como bidentado. Finalmente, CO_2 e H_2O são formados, resultando na mineralização completa do poluente.



*Formação de composto intermediário.

Figura 3 - Mecanismo de degradação do etileno



Fonte: Hauchecorne et al. (2011).

No período pós-colheita, os frutos passam por um processo de amadurecimento que é controlado pelo etileno (C_2H_4). Essa ocorrência leva a degradação substancial da qualidade e limita o tempo de armazenamento da fruta climatérica (KAYA et al., 2016; MARTÍNEZ-ROMERO et al., 2009). Assim, o controle do etileno durante o transporte, armazenamento e distribuição é o principal fator para retardar o processo prejudicial da fruta climatérica (MANEERAT; HAYATA, 2006; SALTVEIT, 1999).

A fotocatalise heterogênea para aplicação em alimentos é relativamente recente e de grande interesse por se tratar de uma tecnologia de baixo custo, baixo consumo de energia, eficiente na remoção de etileno de ambientes de armazenamento, eficaz no controle de patógenos, melhorando assim a qualidade dos frutos e prolongando o tempo de vida útil (MANEERAT; HAYATA, 2006; PATHAK;

MAHAJAN, 2017b; LIANG et al., 2018; YANG et al., 2018; PATHAK et al., 2019c).

Um estudo realizado por De Chiara et al. (2015) avaliou o controle de maturação de tomates, armazenados em reator de fluxo contínuo sob ação fotocatalítica de 80% de TiO_2 e 20% SiO_2 . Os resultados mostraram que tomates expostos à reação de fotocatalise adicionada de 2 ppmv de etileno não atingiram o estágio de maturação vermelho após 14 dias de armazenamento a 15°C , enquanto que os frutos expostos a mesma concentração de etileno, porém sem catalisador, atingiram o estágio vermelho de amadurecimento. Concluíram, que essa tecnologia pode ser eficiente na pós-colheita de frutos para prolongar sua vida útil e reduzir as perdas.

Lourenço et al. (2017) utilizando reator com nanopartículas de TiO_2 para a oxidação fotocatalítica do etileno em mamão *papaya*, armazenado em caixa de plástico fechada a 25°C . Os autores concluíram que os frutos apresentaram coloração mais esverdeada e maior firmeza de polpa, indicando a ocorrência de um retardo na maturação, possivelmente devido a eliminação do etileno no ambiente.

Com o objetivo de investigar a eficiência em termos de quantidade e taxa de remoção do etileno e avaliar o potencial da fotocatalise para a aplicação no armazenamento de frutas, Pathak et al. (2019c) aplicaram essa tecnologia para controle do etileno em maçãs armazenadas em câmaras frias por 8 dias a 1°C . Os autores concluíram que maçãs armazenadas na câmara sem quebra do etileno (controle) houve um aumento na concentração de etileno de $70 \mu\text{L.L}^{-1}$ após o período de armazenamento, enquanto que os frutos em câmaras de armazenamento conectadas a reatores fotocatalíticos apresentaram concentração de $24 \mu\text{L.L}^{-1}$.

Kaewklin et al. (2018) analisaram a oxidação fotocatalítica do etileno a partir de nanopartículas de TiO_2 incorporadas em matriz de quitosana na forma de filmes para redução do etileno produzido por tomates cereja. Os autores verificaram que após 15 dias de armazenamento a 25°C os frutos envoltos com filmes contendo TiO_2 reduziu a produção de etileno, a perda de textura e a desordem fisiológica, melhorando assim a qualidade do produto comparado com os tomates envoltos somente em filmes de quitosana.

Basso, Moreira e José (2018) montaram um sistema para estudar a degradação fotocatalítica do etileno utilizando catalisador de TiO_2 . Os testes aplicados a tomates cereja verificaram que a 25°C durante 300 min, a concentração foi considerada zero dentro da câmara conectada ao reator

fotocatalítico. Para os frutos controle (sem reator fotocatalítico), a concentração de etileno apresentou valores próximos a 6,1 ppmv nas mesmas condições e tempo, sendo essa suficiente para estimular o amadurecimento precoce desses frutos.

Observa-se que os estudos na literatura estão voltados para a eficiência do reator fotocatalítico na oxidação do etileno, deixando lacuna em estudos que relacionem o efeito dessa tecnologia no controle da maturação, bem como na qualidade dos produtos. Logo, é de grande interesse a realização de estudos visando a aplicação da fotocatalise como técnica de controle da maturação de frutos, particularmente em tomates, matéria-prima usada no presente estudo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

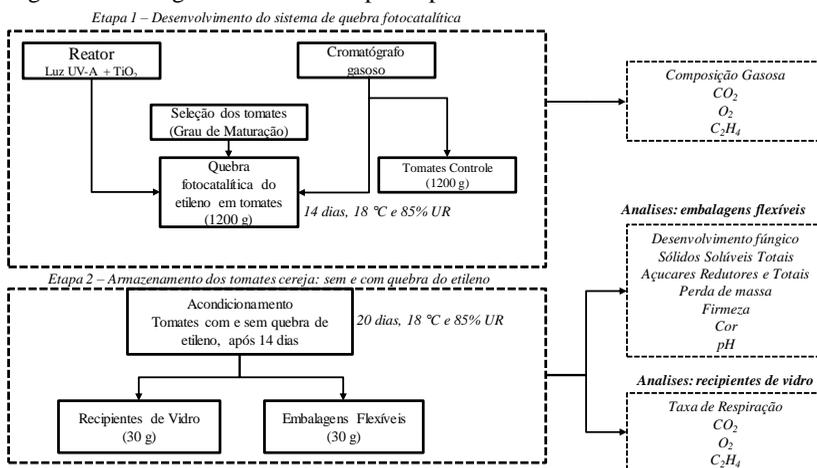
3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os tomates cereja (*S. lycopersicum L.*) utilizados nos experimentos foram adquiridos no último trimestre de 2018 de um produtor da região da grande Florianópolis-SC. Os frutos foram armazenados a 5°C e 85% de umidade relativa (UR) por 12 horas até o início das análises.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho proposto foi desenvolvido em duas etapas, conforme o diagrama esquemático proposto e mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma das duas etapas experimentais realizadas no estudo.



Fonte: Autor (2019).

Os tomates foram selecionados de acordo com tamanho, integridade física e estágio de maturação. Em seguida, foram lavados em água corrente e sanitizados com solução de cloro ativo (100 mg.L⁻¹) por 15 min. Os frutos no estágio G1 (verde) de maturação, foram separados em três lotes: a) em um lote foram realizadas análises físico-químicas, b) os outros dois lotes contendo, cada um, 1200 g de tomates foram acondicionados separadamente nas câmaras de vidro, para realização dos ensaios de quebra fotocatalítica e controle de gases (Etapa 1).

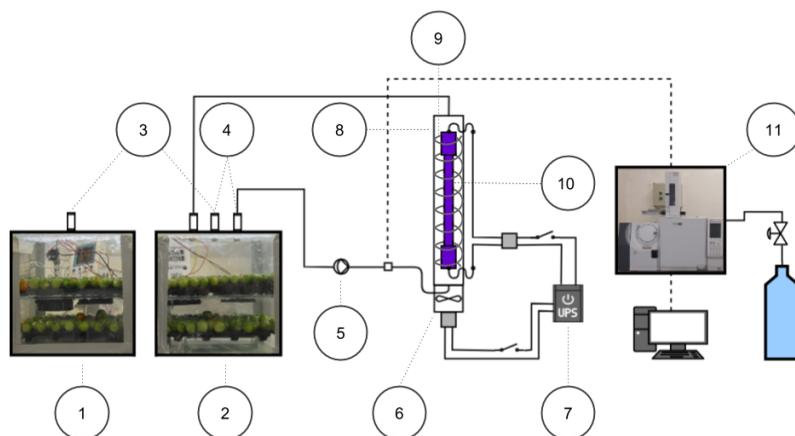
3.2.1 Etapa 1: Quebra fotocatalítica do etileno

3.2.1.1 Descrição do aparato experimental

Os experimentos de degradação catalítica foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O sistema para o estudo da quebra do etileno era constituído de um reator de fluxo contínuo, projetado e montado por Basso, Moreira e José (2018), e de um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). Para os testes e experimentos com tomates, foi acoplado ao reator o recipiente contendo os frutos, que após testes realizados, sofreram modificações conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática do sistema usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates cereja: 1) câmaras de vidro para armazenamento dos frutos do tratamento controle, 2) câmaras de vidro para armazenamento dos frutos com quebra fotocatalítica do etileno; 3) septos para coleta de amostra de gás; 4) entrada e saída de gás; 5) medidor de fluxo; 6) cooler; 7) estabilizador de voltagem, 8) tubo externo com filme de alumínio; 9) reator, 10) lâmpada UV-A e 11) analisador de gases CG/MS.



Fonte: Autor (2019).

O reator consiste em um tubo de vidro borossilicato (diâmetro interno de 4 mm e 2620 mm de comprimento, disposto em formato espiral) e na sua parede interna foi depositado em filme de dióxido de

titânio (TiO₂ P25, Degussa Co.). O filme de 0,419 µm de espessura foi depositado no vidro através de uma mistura de TiO₂ e etanol. Uma lâmpada UV-A (T5 blb 8W, Light Express) foi posicionada longitudinalmente no centro do reator, a uma distância de 2,5 mm, com radiação na faixa de 343-400 nm com pico máximo em 365 nm. A irradiação incidente na superfície do reator foi de 5,18 W.m⁻² sendo determinada por um radiômetro (UV-int 150+, UV-Int). Um estabilizador de energia elétrica também foi utilizado para manter o fornecimento constante de energia para os componentes elétricos utilizados no aparato.

3.2.1.2 Quebra fotocatalítica de etileno em tomates cereja por 14 dias

No laboratório de propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) foram confeccionadas câmaras de vidro (25 cm x 25 cm x 25cm), para armazenamento dos tomates cereja, bem como suas adaptações: dois coolers foram adicionados no interior das câmaras para circulação de ar. A temperatura no interior das câmaras foi mantida a $18 \pm 2^\circ\text{C}$, monitorada com um termômetro digital (30.1009, TFA). Solução saturada de cloreto de potássio também foi adicionado no interior das câmaras para manter a UR de 85%. A umidade e temperatura na corrente do gás foram monitorados por um termo higrômetro (30.5000.02, TFA), anexado à saída da tubulação do reator. O ar oriundo do reator fotocatalítico era reciclado usando uma bomba de ar, com uma vazão volumétrica de 30 L.min⁻¹.

Os tomates usados no estudo foram selecionados de acordo com tamanho, integridade física e de coloração “verde” em toda área externa, denominado estádio 1 de maturação. Em seguida, foram lavados em água corrente e sanitizados com com solução de cloro ativo (100 mg.L⁻¹ por 15 min).

Amostras de 1200 g de tomates cereja foram distribuídas nas câmaras de vidro (Fig. 5) em camadas separadas por prateleiras vazadas, uma sem quebra do etileno (controle) e outra câmara conectada ao reator, ambos à temperatura $18^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ e 85% UR.

3.2.1.3 Quantificação dos gases: etileno, O₂ e CO₂

A quantificação da produção de etileno dos tomates durante a quebra fotocatalítica de 14 dias foi realizada nas primeiras 6 h em intervalos de 3 h e após 24, 48 h, no primeiro dia (dia 0) e a cada 7 dias. As alíquotas de gases do interior dos recipientes foram coletadas

utilizando uma seringa de 250 μL (1725RN, Hamilton) e injetadas em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massas (GCMS/QP 2010 Plus, Shimadzu, Japão) equipado com uma coluna capilar porosa tubular aberta (Supel-Q-Plot, Supelco, cat. 24242), com 30 m x 0,32 mm e espessura média de 15 μm de polímero de divinilbenzeno, como fase estacionária. Utilizou-se o seguinte programa térmico: temperatura do forno isotérmico de 28 $^{\circ}\text{C}$, injetor a 120 $^{\circ}\text{C}$, com a taxa de Split de 1:10, e detector a 200 $^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste foi o Hélio (99,99% de pureza, White Martins) a um fluxo constante de 1,33 mL min^{-1} . Além disso, o espectrofotômetro de massa foi operado sob as seguintes condições: temperatura de interface de 250 $^{\circ}\text{C}$, energia ionizante de 70 eV e razões massa / carga de 28 para etileno e 44 para dióxido de carbono em modo de monitoramento iônico selecionado. Para quantificação do etileno foi utilizada uma mistura padrão de 104 ppmv de etileno em ar (balanço) da White Martins. A concentração volumétrica de etileno foi quantificada usando um padrão de calibração externo e os resultados foram expressos em $\mu\text{L.g}^{-1}$ de fruta fresca.

As concentrações de CO_2 e O_2 , também foram determinadas no mesmo período, em um analisador de gás (PBI Dansensor, CheckMate II, Dinamarca), no Lab. de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI-UFSC). As leituras das concentrações de gases foram realizadas no primeiro dia (dia 0), nas primeiras 8 h em intervalos de 1 h depois a cada 24 h, durante os 14 dias de quebra fotocatalítica, em triplicata de experimentos. As taxas de respiração foram calculadas utilizando o modelo empírico apresentado nas Equações (1) e (2), a partir das concentrações de O_2 e CO_2 .

3.2.2 Etapa 2: Armazenamento dos tomates cereja após quebra do etileno

Após os 14 dias de quebra fotocatalítica, os frutos (65 ± 2 g), incluindo os controle (sem quebra) foram acondicionados em embalagens flexíveis de polipropileno biorientado/polietileno de baixa densidade (PPBO/PEBD), 75 μm de espessura, 175 mm largura x 240 mm de comprimento, permeabilidade de O_2 2.000 cm^3/m^2 por dia e CO_2 5.469 cm^3/m^2 por dia (Spell embalagens, SP, Brasil), e acondicionado em BOD a 18 $^{\circ}\text{C}$ e 85 % UR, de acordo com Fagundes et al. (2015a), com modificações. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2.2.1 *Determinação das concentrações de O₂ e CO₂ e taxa de respiração*

As concentrações de O₂ e CO₂ dos tomates cereja durante o armazenamento (após a quebra) foi realizada conforme descrito no item 3.2.1.3, com modificações: 30 g (± 2 g) de tomates foram colocados dentro de um recipiente de vidro (200 mL) hermeticamente fechado, contendo ar atmosférico. As leituras das concentrações de gases foram realizadas no primeiro dia (dia 0), nas primeiras 8 h em intervalos de 1 h e após 24, 48 e 72 h, nos mesmos intervalos a cada 7 dias durante 20 dias de armazenamento, em triplicata de experimentos. As taxas de respiração foram calculadas utilizando o modelo empírico apresentado nas equações (1) e (2).

3.2.2.2 *Produção de etileno*

A quantificação da produção de etileno dos tomates durante o armazenamento (após a quebra) foi realizada conforme descrito no item 3.2.1.3, com modificações: amostras foram retiradas das câmaras controle e fotocatalise, e foram armazenadas em embalagens de vidro de 200 mL, hermeticamente fechado, contendo ar atmosférico. As amostras foram armazenadas em duplicata e denominadas controle 1 e controle 2 (oriundas da câmara controle) e fotocatalise 1, fotocatalise 2 (oriundas da câmara fotocatalise). As leituras foram realizadas nas primeiras 0, 3 e 6 h no primeiro dia (dia 0) e após 24 e 48 h, e a cada 7 dias de armazenamento. A concentração volumétrica de etileno foi quantificada usando um padrão de calibração externo e os resultados foram expressos em $\mu\text{L.g}^{-1}$ de fruta fresca.

3.2.3 *Caracterização físico-química dos tomates*

Os tomates dos tratamentos controle e fotocatalise, foram avaliados em relação ao desenvolvimento fúngico visual, perda de massa, cor, firmeza, pH e sólidos solúveis totais (SST), açúcares redutores e totais. As análises foram realizadas no primeiro dia (dia 0) e a cada 7 dias durante 20 dias de armazenamento, em triplicata de experimentos.

3.2.3.1 *Desenvolvimento fúngico visual*

Foram utilizados 10 frutos por tratamento acondicionados em embalagens flexíveis e o desenvolvimento fúngico nos tomates foi

realizado por análise visual, através do percentual de frutos contaminados no primeiro dia (dia 0) e a cada 7 dias até percentagem de frutos inaceitáveis, com mais de 20% de danos visuais, conforme descrito por Fagundes et al. (2014b) e Guerra et al. (2015).

3.2.3.2 Perda de massa

A perda de massa dos frutos foi determinada em balança semi analítica com precisão de 0,01 g (Marte, AS2000C, Brasil). 65 (± 2 g) de frutos por tratamento foram pesados no dia inicial (dia 0) e ao longo do armazenamento. As análises foram não destrutivas, ou seja, os mesmos lotes foram pesados no período de armazenamento (dias 0, 7, 14 e 20). A perda de massa foi calculada de acordo com a Equação 23:

$$PM (\%) = 1 - \frac{M_n}{M_o} * 100 \quad (23)$$

Sendo: PM a perda de massa (%), M_o a massa no tempo inicial do armazenamento; e M_n a massa para os dias posteriores de análise (COTE et al., 2013).

3.2.3.3 Cor

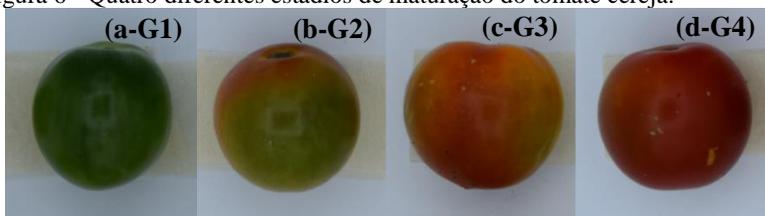
A cor dos tomates cereja foi medida de acordo com Cárdenas-Pérez et al. (2017) utilizando um sistema de visão computacional, através de *software* ImageJv 1.6.0 (National Institutes of Health, Bethesda, USA) e uma câmara fotográfica (Nikon D5500, Nikon Corporation, Japão) para obtenção das imagens dos frutos. Foram selecionadas 2 regiões de cada fruto para as imagens e essas regiões foram tratadas usando o *plug-in* Color Space Converter que converte as cores do sistema RGB para a escala CIELab. A coordenada “L*” expressa o grau de luminosidade da cor medida (L* = 0 (preto) a 100 (branco)), os valores de “a*” expressam o grau de variação entre o vermelho e o verde (a* positivo = vermelho, a* negativo = verde), a coordenada “b*”, o grau de variação entre a cor azul e o amarelo (b* positivo = amarelo, b* negativo = azul), o parâmetro “c”, fornece uma medida da intensidade ou saturação da cor, “h”, corresponde a tonalidade da cor. E ΔE é definido pela seguinte Equação 24. Foram utilizados 10 frutos por tratamento.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (24)$$

Durante o experimento os tomates foram classificados e avaliados em diferentes estádios de maturação (Figura 6), baseado em Alvarenga (2004) com adaptações, sendo eles:

- Grau 1 (G1): frutos com superfície 100% verde;
- Grau 2 (G2): frutos com até 30% da superfície apresentando cor vermelha;
- Grau 3 (G3): frutos com superfície maior que 30% e menor 90% apresentando cor vermelha;
- Grau 4 (G4): frutos com no mínimo 90% da superfície apresentando cor vermelha.

Figura 6 - Quatro diferentes estádios de maturação do tomate cereja.



Fonte: Autor (2019).

3.2.3.4 Firmeza

A firmeza dos frutos foi realizada em um texturômetro digital (TAXT2i, Stable Micro System, Reino Unido) com célula de carga de 25 kg seguindo o método proposto por Sánchez-González et al. (2011), no qual a textura é expressa através da força de perfuração. Para os ensaios de perfuração, foi utilizada uma sonda de 2 mm de diâmetro e velocidades de pré-teste de 3 mm.s^{-1} , de teste $3,3 \text{ mm.s}^{-1}$ e 5 mm de profundidade pós-teste para um tempo de ensaio total de 30 s.

3.2.3.5 pH

O pH dos tomates foi determinado em pHmetro de bancada (Quimis, Q400AS, Brasil), conforme AOAC (2005). Amostras dos tomates foram liquidificadas e o pH obtido por leitura direta do suco puro do tomate, realizados em triplicata.

3.2.3.6 Sólidos solúveis totais

O teor de sólidos solúveis totais foi obtido utilizando refratômetro digital (ATAGO, PAL-BY/RI, Japão) com capacidade de determinação de 0-93 °Brix. Três gotas do suco concentrado dos tomates foram utilizadas para a leitura. Os resultados foram expressos em °Brix (COYAGO-CRUZ et al., 2017).

3.2.3.7 Açúcares redutores

Hidróxido de sódio (1,6 g) foi dissolvido em água completando o volume para 20 mL. Em seguida, 1,0 g de ácido 3,5-dinitrosalicílico (Sigma) foram dissolvidos em 20 mL de hidróxido de sódio 2N (solução 1). Após pesou-se 30 g de tartarato de sódio e potássio e adicionou-se 50 mL de água destilada, agitando sob aquecimento até dissolução total (solução 2). Posteriormente, adicionou-se a solução 1 sobre a solução 2, homogeneizando sob aquecimento até dissolver completamente. Esperou-se esfriar e em seguida, completou-se o volume da solução para 100 mL. Para a solução padrão de glicose 3 mM pesou-se 0,13512 g de glicose e dissolvida em água destilada completando o volume 250 mL.

Preparação da curva padrão

Adicionou-se a solução de glicose, a água e depois o DNS em um tubo. Os tubos foram agitados e levados para banho-maria com água em ebulição a 100°C por 5 minutos. A reação foi interrompida imergindo os tubos em banho de água fria. Após homogeneização, realizou-se a leitura 540 nm em espectrofotômetro, contra uma amostra de calibração, usualmente chamada de “branco”, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Procedimento para obtenção da curva padrão de açúcares redutores.

Tubos	Glicose (3,0 Mm) (mL)	Água (mL)	DNS (mL)	Concentração final de glicose (μM)
01	0,0	1,5	1,0	0,0
02	0,2	1,3	1,0	0,6
03	0,4	1,1	1,0	1,2
04	0,6	0,9	1,0	1,8
05	0,8	0,7	1,0	2,4
06	1,0	0,5	1,0	3,0

Análise das amostras

0,5 g da amostra de tomates foram diluídas em 100 mL de água destilada. Uma alíquota de 1,5 ml foi transferida para o tubo com solução de DNS. A seguir os tubos foram levados para banho-maria com água em ebulição a 100°C por 5 minutos. A reação foi interrompida imergindo os tubos em banho de água fria. Após homogeneização, realizou-se a leitura 540 nm em espectrofotômetro. A curva padrão foi utilizada para transformar a leitura de absorbância em $\text{g} \cdot 100^{-1}$ da amostra.

3.2.3.8 Açúcares solúveis totais

Açúcares solúveis totais ($\text{g} \cdot 100^{-1}$ g da polpa): determinados pelo método antrona, segundo metodologia descrita por Yemn e Willis (1954). 0,2 g de antrona foi diluído em ácido sulfúrico completando o volume para 100 mL. Para a solução padrão de glicose pesou-se 0,1 g de glicose e dissolvido em água destilada completando o volume para 1000 mL.

Curva padrão de glicose

Conforme a Tabela 3, adicionou-se a solução de glicose, a água e por último a antrona em tubos. Esses mantidos em gelo. Os tubos foram agitados, e em seguida levados para banho-maria com água a 100°C por 3 minutos. A reação foi interrompida imergindo os tubos em banho de água fria. Após homogeneização, realizou-se a leitura 620 nm em espectrofotômetro.

Tabela 3 - Procedimento para obtenção da curva padrão de açúcares solúveis totais.

Tubos	Glicose (100 µg.mL) (mL)	Água (mL)	Antrona (mL)	Conc. Final de glicose (µg)
Branco	0,0	1,0	2,0	0
1	0,1	0,9	2,0	10
2	0,2	0,8	2,0	20
3	0,3	0,7	2,0	30
4	0,4	0,6	2,0	40
5	0,5	0,5	2,0	50
6	0,6	0,4	2,0	60

Análise das amostras

0,5 g da amostra de tomates foram diluídas em 100 mL de água destilada. Uma alíquota de 0,2 mL foi transferida para o tubo com solução de antrona. A seguir os tubos foram levados para banho-maria com água em ebulição a 100°C por 3 minutos. A reação foi interrompida imergindo os tubos em banho de água fria. Após homogeneização, realizou-se a leitura 620 nm em espectrofotômetro. A curva padrão foi utilizada para transformar a leitura de absorbância em $g \cdot 100^{-1}$ da amostra.

3.2.3.9 Análise estatística

O *software* Statistica 10 (Stafsoft Inc., EUA) foi utilizado para avaliar os resultados por meio de análise de variância (ANOVA). As médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ETAPA 1: QUEBRA FOTOCATALÍTICA DO ETILENO POR 14 DIAS

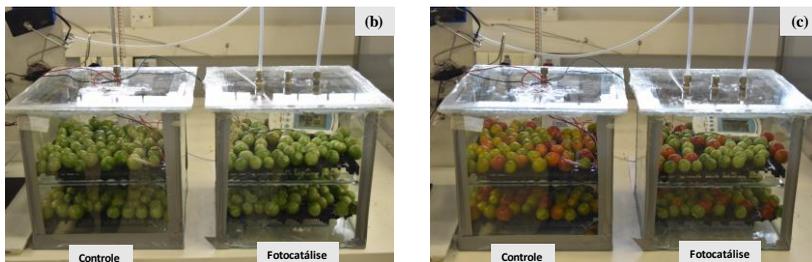
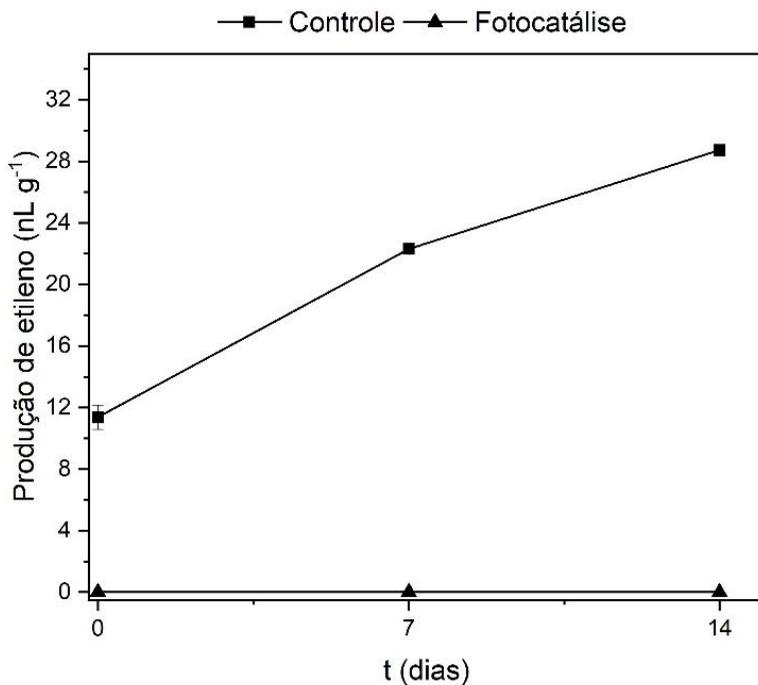
4.1.1 Evolução de gases: etileno e O₂, CO₂

Nos frutos climatéricos, a produção de etileno, está relacionada com o início do amadurecimento, pois ele controla o início da mudança na cor, no aroma, na textura, no sabor e em outros atributos de qualidade (AWAD, 1993).

A produção de etileno foi crescente para os frutos controle, na câmara, atingindo valor máximo de 28,73 nL.g⁻¹, aos 14 dias. E, como esperado para os frutos sob quebra fotocatalítica, o etileno não foi identificado (Figura 9), ou seja, todo etileno produzido foi convertido em moléculas de CO₂ e H₂O.

Visualmente nas Figuras 9b e 9c, e principalmente para os frutos controle, houve variação no grau de maturação, confirmado pelos resultados de cor. Para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno, o grau de maturação verde (G1) foi predominante (88,12%), e apenas 11,87% haviam atingido o grau de maturação vermelho (G4), mostrando que apesar de todo o etileno produzido ter sido convertido, o curto período de tempo em que o fruto ficava em contato com baixas concentrações de etileno já era o suficiente para iniciar o processo de amadurecimento dos tomates.

Figura 7 - Produção de etileno de tomates durante quebra fotocatalítica do etileno (a), primeiro dia (0 dia) (b), 14 dias (c) a 18 °C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

4.1.2 Concentração de O₂ e CO₂

Na Figura 7 são apresentados os resultados das concentrações dos gases no volume livre das câmaras contendo tomates cereja durante a quebra fotocatalítica do etileno, por 14 dias a 18 °C e 85% UR. As Equações (1) e (2) ajustaram bem os dados experimentais conforme R² mostrado na Tabela 2.

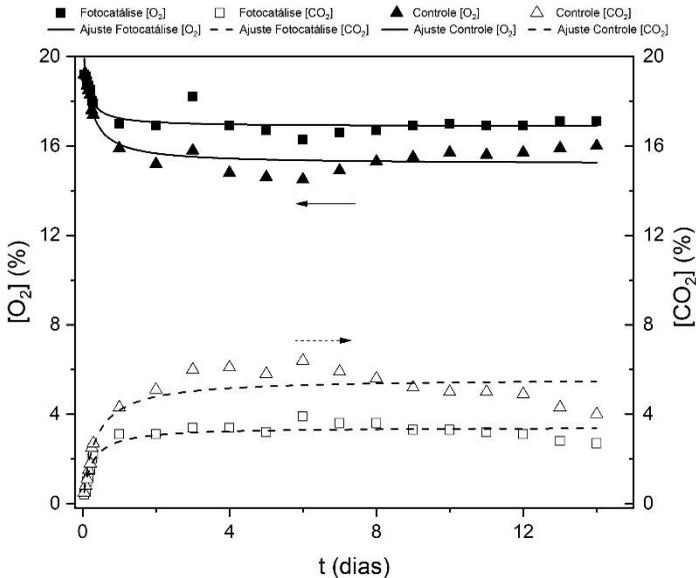
Observa-se que houve um aumento na concentração de CO_2 e uma redução na concentração de O_2 tanto no controle quanto para os frutos sob quebra fotocatalítica do etileno. A concentração de O_2 reduziu de 19,2%, nas primeiras horas, para 17,1% depois de 14 dias e o aumento na concentração de CO_2 foi de 0,4% para 2,7%, no mesmo período, para tomates com quebra do etileno. Para os tomates controle a redução foi significativa ($p < 0,05$) de 19,2% para 16,0% e de 0,5% para 4,0%, O_2 e CO_2 , respectivamente. O equilíbrio entre as concentrações de oxigênio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2) foi atingindo a partir das 24 horas. A redução nas concentrações de CO_2 para os frutos iniciou-se a partir do 7º dia. Tanto o CO_2 quanto o O_2 apresentaram maiores concentrações para as amostras controle, resultado esperado em função da maturação mais rápida que os tratados com TiO_2 . É importante ressaltar que o CO_2 presente na câmara com quebra fotocatalítica é possivelmente oriundo das reações fotocatalíticas e da respiração do fruto mesmo não sendo quantificado. Ainda assim, apresentou concentração inferior que o dos tomates da câmara controle o que demonstra que a fotocatalise está sendo eficiente nesse processo.

Tabela 4 - Valores do R^2 de cada ajuste.

Etapas	$R^2 \text{ O}_2$		$R^2 \text{ CO}_2$	
	Controle	Fotocatálise	Controle	Fotocatálise
Etapa 1	0,90	0,83	0,88	0,91
Etapa 2	0,92	0,87	0,98	0,97

Fonte: Autor (2019).

Figura 8 - Evolução da concentração de O_2 e CO_2 de tomates cereja durante quebra fotocatalítica do etileno por 14 dias a $18^\circ C$ e 85% UR.



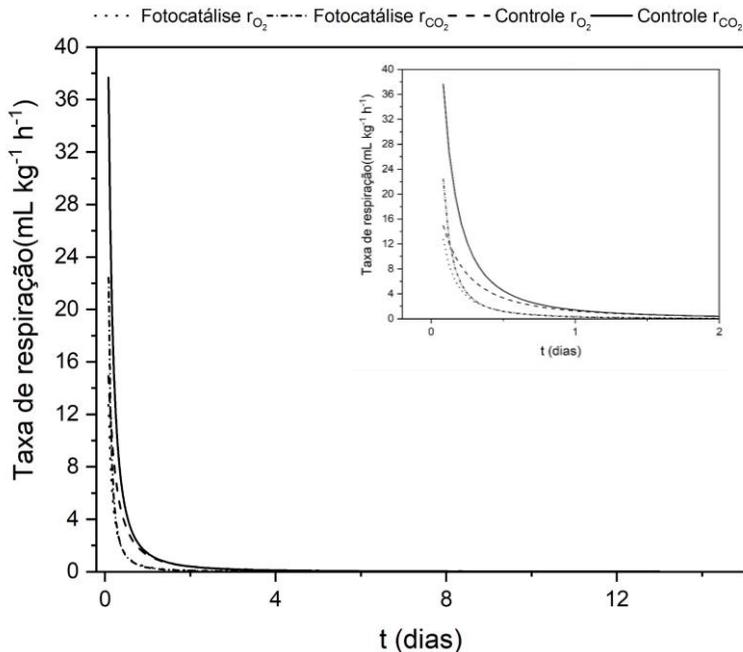
Fonte: Autor (2019).

4.1.3 Taxa de respiração

As taxas de respiração foram obtidas a partir das concentrações de O_2 e CO_2 dos tomates, conforme item 3.2.1.4, durante o processo de quebra do etileno (Figura 8).

Como consequência da maior disponibilidade de oxigênio e da exposição ao etileno do tratamento controle, os tomates cereja apresentaram maior taxa respiratória, máxima taxa de $37,68 \text{ mL de } CO_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e $14,94 \text{ mL de } O_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, que propicia que o fruto entre mais rápido na fase de senescência. Os tomates sob quebra fotocatalítica do etileno apresentaram taxa máxima de $22,42 \text{ mL de } CO_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e $12,73 \text{ mL de } O_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. O equilíbrio das taxas de respiração ocorreu a partir das 24 h para ambos os tratamentos.

Figura 9 - Taxa de respiração de tomates cereja durante quebra fotocatalítica do etileno por 14 dias a 18°C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

4.2 ETAPA 2: ARMAZENAMENTO DOS TOMATES CEREJA: SEM E COM QUEBRA DO ETILENO

4.2.1 Produção de etileno

Na Figura 12 estão apresentados a produção de etileno dos tomates cereja sem quebra fotocatalítica do etileno (controle 1 e controle 2) e com quebra fotocatalítica (fotocatálise 1 e fotocátálise 2), armazenados por 20 dias a 18 °C e 85% UR.

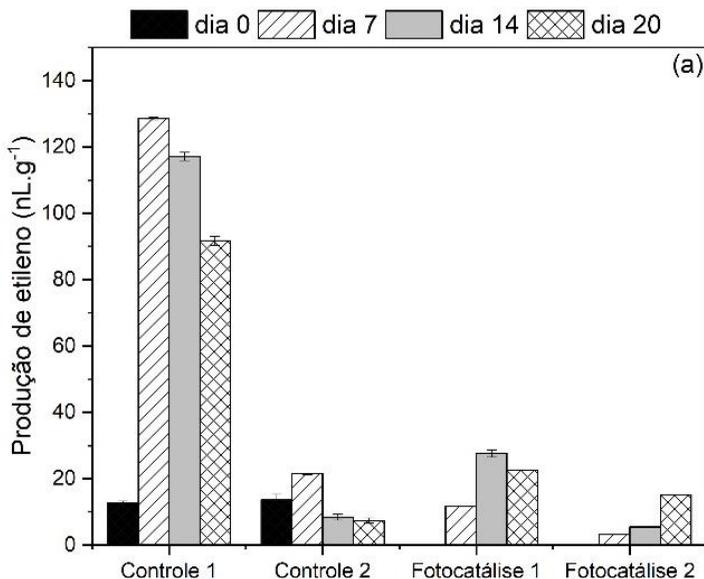
Para as amostras com quebra fotocatalítica do etileno, não foi possível quantificar suas concentrações pelo GC-MS no primeiro dia (dia 0), em ambas as amostras (Figura 12a). No 7° dia, a amostra fotocátálise 1 apresentou produção de etileno de 11,69 nL.g⁻¹, sendo inferior à produção do zero dia para os frutos das duas amostras do tratamento controle (Controle 1 e 2). A amostra fotocátálise 1 apresentou pico climatérico no 14° dia, com produção de 27,57 nL. g⁻¹, seguida de uma

diminuição no 20º dia (22,56 nL.g⁻¹). Na amostra fotocatalise 2 (Figura 12a), observa-se que os frutos apresentaram produção inferior aos da fotocatalise 1, em que houve aumento da concentração de etileno até 20º dia, com valor máximo de 14,02 nL.g⁻¹. Não foi observado o pico climatérico na fotocatalise 2 durante o período de armazenamento, mostrando a eficiência da quebra do etileno.

Observa-se que há diferenças entre os valores da concentração de etileno, das amostras controle no 14º dia na câmara, final do período de quebra fotocatalítica e a primeiro dia (dia 0) para o armazenamento nos recipientes de vidro. Provavelmente essa diferença é em função dos frutos que selecionados e separados, em que apenas os verdes (G1) foram utilizados para a análise de etileno, o que apresentam taxa de respiração menor que os frutos maduros. Observa-se ainda que para o controle 1, alta produção de etileno alta em relação ao controle 2. Porém ambos, apresentaram a mesma tendência, com pico climatérico no mesmo dia (7º dia), seguido de uma redução acentuada na concentração deste gás até o 20º dia de armazenamento.

Segundo Chitarra e Chitarra (2005) anteriormente ao climatérico, os frutos apresentam baixa produção de etileno, enquanto durante a fase do climatérico ocorre um aumento na produção C₂H₄, período denominado de pico climatérico. Após esta etapa, na fase pós-climatérica, a produção C₂H₄ diminui, como observado neste estudo. Conjuntamente, na seleção inicial dos frutos para essa análise, apesar de mostrarem o mesmo grau de maturação, estágio G1, seu desenvolvimento não ocorre de maneira uniforme, justificando assim o comportamento diferente observado entre as amostras do mesmo tratamento.

Figura 10 - Produção de etileno de tomates controle e com quebra fotocatalítica do etileno (a) primeiro dia (dia 0) para os frutos sem (b), 20 dias para os frutos sem (c), primeiro dia (dia 0) para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno (d), 14 dias para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno (e) armazenados a 18 °C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

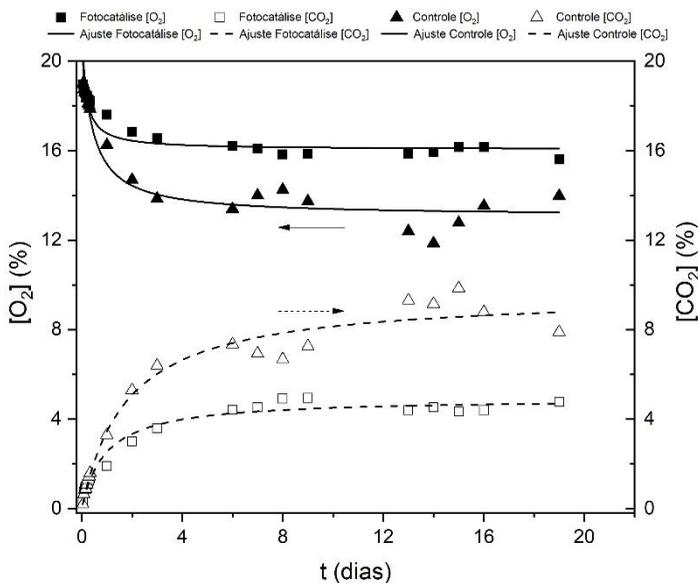
Comportamento semelhante foi observado por Hoeberichts, Van der plas e Woltering (2002) avaliando a produção de etileno durante o armazenamento de frutos de tomates verdes (*Lycopersicon esculentum* L. cv Prima), armazenados a 20 °C e 70% UR. Observaram que a produção de etileno foi atrasada e as taxas permaneceram abaixo de 0,2 nL.g⁻¹.h⁻¹, apresentando pico climatérico no 15º dia (5,5 nL.g⁻¹.h⁻¹) de armazenamento.

É de grande interesse o estudo do efeito do etileno no período pós-colheita de frutas, uma vez que o acúmulo deste gás é um dos principais fatores endógenos que aceleram a atividade respiratória e, como consequência, pode antecipar o amadurecimento e a senescência de frutos (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

4.2.2 Concentração de O₂ e CO₂

Para os frutos após a quebra, acondicionados nas mesmas condições (18°C e 85% de UR) a evolução da concentração do CO₂ e O₂ estão apresentados na Figura 10. Para os tomates controle a concentração de O₂ diminuiu de 19,0% para 13,98% e a concentração de CO₂ aumentou de 0,2% para 7,9%. As amostras submetidas a fotocatalise apresentaram redução na concentração de O₂ de 18,98% a 15,6% e aumento da concentração de CO₂ de 0,3% a 4,7%, aos 20 dias.

Figura 11 - Evolução da concentração de O_2 e CO_2 de tomates cereja após quebra fotocatalítica do etileno durante o armazenamento durante 20 dias a $18^\circ C$ e 85% de UR.



Fonte: Autor (2019).

Com base nos resultados, verificou-se que a fotodegradação do etileno mudou o consumo de O_2 e produção de CO_2 dos frutos quando comparados aos frutos controle e, assim, retardar o processo de amadurecimento dos tomates. Apesar das amostras sem quebra do etileno apresentarem maior consumo de O_2 , ainda assim apresentaram concentração final superior a 3%, evitando a respiração anaeróbica. Segundo Kader (2002), concentrações de O_2 abaixo de 3 % ocasiona anaerobiosidade dos frutos. O aumento na concentração de gases provoca uma aceleração na atividade enzimática, gerando um maior consumo de substrato e diminuindo o tempo de vida útil dos frutos.

Tosati et al. (2015), estudando a aplicação de cobertura comestível à base de HPMC em tomates cereja maduros, verificaram para amostras sem cobertura redução na concentração de O_2 de 19,89% para 2,77% e aumento na concentração de CO_2 de 0,05% para 16%. E, para as amostras com cobertura, encontrou redução na concentração de O_2 de 19,97% a 8% e produção de CO_2 de 0% a 15,90%, a $20^\circ C$ no período de 60 h. Choi et al. (2015) avaliaram a produção de CO_2 e consumo de O_2 em tomates cerejas verdes (*Lycopersicon esculentum* L. species; Beta Tiny)

inoculados (*S. Typhimurium*) e não-inoculados, tratados com irradiação ultravioleta-C (UV-C) e acondicionados em atmosfera modificada (5,3% de CO₂ + 5,5% de O₂) a temperaturas de 4 °C e 20 °C, por 9 dias. Observaram que após 9 dias de armazenamento a 20 °C os frutos atingiram respiração anaeróbica com concentração de O₂ de 0,58%. Esses autores relatam que essas tecnologias combinadas a temperaturas baixas são promissoras na redução da taxa de respiração dos frutos.

Apesar das tecnologias apresentadas nos trabalhos citados serem efetivas no controle da respiração de tomates cerejas, quando comparadas a quebra fotocatalítica com TiO₂ do C₂H₄, eles apresentaram respostas inferiores no controle da respiração dos tomates. Sendo assim, a tecnologia de fotocatalise mostrou-se mais eficiente para redução da respiração de tomates cerejas, além dispensar o uso de temperaturas mais baixas ao longo do armazenamento.

4.2.3 Taxa de respiração

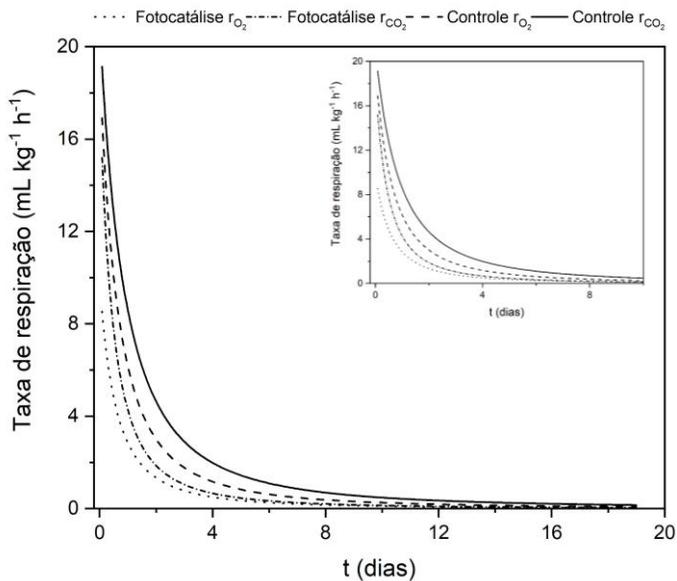
No período de armazenamento, os frutos apresentaram a mesma tendência observado durante a quebra fotocatalítica (Figura 11). As menores taxas de respiração 15,19 mL de CO₂.kg⁻¹.h e 8,53 mL de O₂.kg⁻¹.h⁻¹, foram para os frutos tratados com fotocatalise, comparados aos do tratamento controle que apresentaram taxa máxima de 19,13 mL de CO₂.kg⁻¹.h e 16,91 mL de O₂.kg⁻¹.h⁻¹. Nesta etapa, o equilíbrio no *headspace* da embalagem foi observado a partir do 6° dia, sem alterações até os 20 dias de armazenamento.

Desta forma, a quebra fotocatalítica do etileno interferiu positivamente na taxa respiratória dos tomates, retardando seu amadurecimento e senescência, tendo como consequência melhor firmeza e menor perda de massa. Isto é de particular interesse, uma vez que o amadurecimento de frutos climatéricos, como tomates, é induzido pela presença de etileno.

Comportamento semelhante foi observado por Fagundes et al. (2015a) estudando a qualidade pós-colheita de tomate cereja maduro, embalados em embalagem LDPE/BOPP, com atmosfera modificada (5% de O₂, 5% de CO₂, 90% N₂) e armazenados por 25 dias a 5 °C e 85% UR. Esses autores relatam uma redução nas primeiras horas de armazenamento dos tomates estudados e após 100 horas de armazenamento o produto atingiu o equilíbrio da taxa de respiração, mantendo-se constante até o fim do armazenamento.

Não foram encontrados na literatura dados de taxa de respiração aplicando a tecnologia de fotocatalise para tomates cereja

Figura 12 - Taxa de respiração de tomates após quebra fotocatalítica do etileno durante o armazenamento durante 20 dias a 18°C e 85% de UR.



Fonte: Autor (2019).

4.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

4.3.1 Cor

A cor de frutas e hortaliças está relacionada com seu grau de frescor e maturação, conforme mostrado na Figura 6 e Tabela 2.

Através da variação de cor visual, os tomates estudados no presente trabalho foram divididos em graus de maturação de G1 a G4, de acordo com a definição de Alvarenga (2004), e por esse motivo não foi possível realizar a análise estatística, pois não tínhamos todos os graus nos dias das análises.

A coordenada L^* , que mostra o brilho dos tomates, diminuiu com o tempo de armazenamento para os frutos sem e com quebra fotocatalítica do etileno. Porém, os tomates com quebra fotocatalítica do etileno apresentaram menores reduções do brilho quando comparados aos resultados sem quebra fotocatalítica, indicando pouco escurecimento das amostras, isto é, parecendo mais frescos que os tomates controle, confirmando os resultados de taxa de respiração e produção de etileno.

O parâmetro a^* , que representa a transição da cor verde para a vermelha nos frutos, apresentou antes da quebra fotocatalítica (AF) valor médio de -20,94. Após o processo de quebra fotocatalítica, 88,12% dos frutos apresentaram coloração verde, correspondente ao grau G1 de maturação, $a^*=-15,94$ (valor médio), e 11,87% correspondiam a frutos maduros no G4 ($a^*=22,32$), esses foram avaliados no dia zero e submetidos a análise destrutivas. Por outro lado, os frutos controle (sem quebra do etileno) apresentaram os graus G2 e G4 como mostrado na seção 4.1.2 (Figura 9), com valores de -6,20 e 21,38, representando 75,63%, 24,37%, respectivamente.

A partir do 7º dia até o 20º dia, os frutos do tratamento controle foram classificados com estágio de maturação G3 seguido do G4, indicando um aumento na cor vermelha. Já os tomates com quebra fotocatalítica do etileno se mantiveram com superfícies verdes (G1 e G2) até o 14º dia e somente no 20º dia, ocorreu a transição para o G3 (-3,27), mas não atingiram o estágio de maturação G4. A manutenção da coloração verde na epiderme dos frutos foi devido à quebra do etileno, uma vez que este é um fito hormônio que atua na degradação das clorofilas (JIANG et al.,1999).

Os valores de b^* , que mostra a tendência a cor amarela, para os frutos do tratamento controle diminuíram com o tempo de armazenamento, e isso pode ser atribuído à perda de pigmentos amarelos causados pelo amadurecimento dos tomates. Por outro lado, foi observado

um aumento a partir do 14º dia para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno.

Com base no parâmetro *h* ou ângulo *hue*, que corresponde à tonalidade da amostra, é possível afirmar que as amostras com quebra fotocatalítica do etileno mantiveram tonalidade verde durante todo o período de armazenamento, e as amostras controle com tonalidade vermelha. Sendo as menores variações de cor para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno, confirmados pelo resultado do ΔE (Tabela 2).

Coloração diferentes estão presentes simultaneamente durante o amadurecimento do tomate, pois a clorofila é degradada de verde e, ao mesmo tempo, carotenoides são sintetizados a partir de um precursor incolor (fitoeno) para caroteno (amarelo pálido), licopeno (vermelho), β -caroteno (laranja) e carotenóides hidroxilados (amarelo) (CHOI et al., 2015b; FAGUNDES et al., 2015a).

No geral, o presente estudo demonstrou que a quebra fotocatalítica do etileno atrasou a maturação e conseqüentemente a mudança na cor dos tomates cereja durante o armazenamento a 18 °C, 85% de UR e manteve sua aparência visual em relação a cor.

Tabela 5 - Cor de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.

Controle							
Dias	Estádios	L	a*	b*	c	h	ΔE
AF	Grau 1	38,02±2,55	-20,94±0,96	34,88±1,94	40,71±1,79	-58,96±1,71	-
0	Grau 2	24,09±2,17	-6,20±3,52	33,90±2,20	34,67±2,14	-67,47±4,95	20,30
	Grau 4	14,28±3,89	21,38±2,16	22,65±5,46	31,20±5,49	46,22±3,70	50,04
7	Grau 4	17,65±1,97	26,01±2,30	23,35±2,50	35,04±2,84	41,95±3,04	50,06
	Grau 3	23,80±3,91	27,06±3,11	34,61±3,77	44,14±2,87	51,93±5,33	47,44
14	Grau 4	18,26±1,18	19,54±1,28	20,03±2,73	28,07±1,92	45,52±4,94	47,43
20	Grau 4	20,45±1,01	28,76±1,91	29,39±4,10	41,25±3,40	45,34±3,97	53,01
Fotocatálise							
Dias	Estádios	L	a*	b*	c	h	ΔE
AF	Grau 1	38,02±2,55	-20,94±0,96	34,88±1,94	40,71±1,79	-58,96±1,71	-
0	Grau 1	30,31±1,50	-15,94±1,34	26,88±3,30	31,28±3,43	-59,21±1,73	12,19
	Grau 4	13,43±1,68	22,32±1,33	17,48±2,27	28,42±2,27	37,94±3,46	52,72
7	Grau 1	29,15±1,97	-16,95±1,26	27,27±2,60	32,19±2,59	-57,88±2,18	12,35
	Grau 1	31,49±3,74	-17,15±2,03	32,68±4,58	37,08±3,70	-61,82±5,17	7,88
14	Grau 2	30,52±4,11	-12,28±3,80	36,08±4,19	38,17±3,44	-71,59±6,98	11,53
	Grau 3	29,52±5,14	-3,27±1,57	36,16±3,65	36,36±3,65	-71,98±2,56	19,65

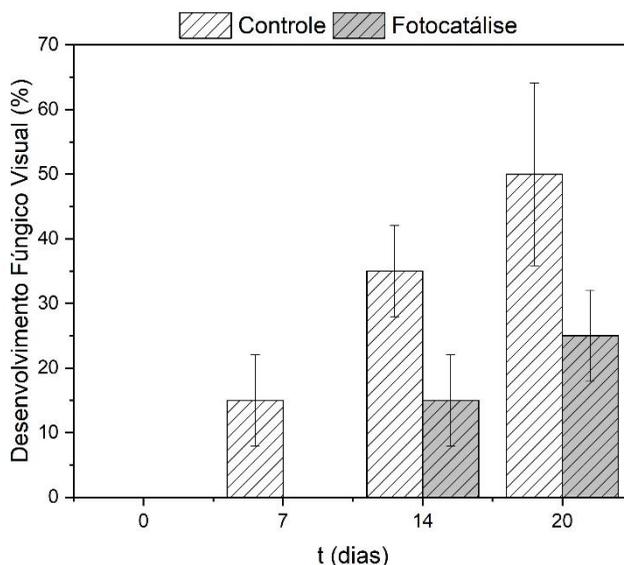
*AF: Antes da fotocatalíse.

Fonte: Autor (2019).

4.3.2 Desenvolvimento de fungos

Na Figura 13 é apresentado o desenvolvimento fúngico observado nos tomates cereja sem e com quebra fotocatalítica do etileno durante o armazenamento a 18 °C e 85 % UR, expresso como porcentagem de frutos visivelmente contaminados.

Figura 13- Desenvolvimento fúngico de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

Os frutos do tratamento controle apresentaram desenvolvimento fúngico variando de 15 a 50% após 7 e 20 dias, respectivamente. Os frutos com quebra fotocatalítica do etileno apresentaram desenvolvimento fúngico de 15% apenas no 14º dia e, ao final dos 20 dias, a porcentagem foi de 25%. Assim, a quebra fotocatalítica do etileno reduziu o desenvolvimento de fungos nos tomates, comparados aos tomates controle durante 20 dias de armazenamento.

Uma explicação provável, é que durante o armazenamento pós colheita de frutos de tomates, ocorre aumento na produção de etileno, e esse apresenta uma relação direta a incidência de desenvolvimento de fungos, podendo levar um aumento sobre o crescimento de alguns fungos, e consequentemente, aumentar a incidência dos danos, ou acelerando a

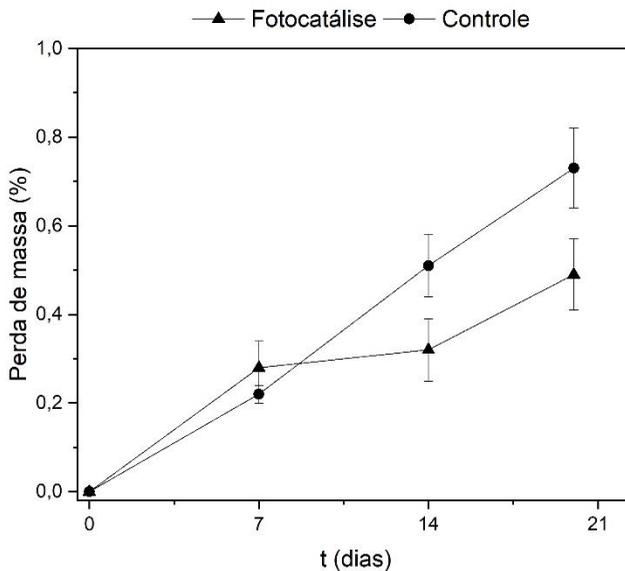
maturação dos frutos, tornando-o mais sensíveis ao ataque de patógenos (LIU et al., 2017). Assim, o uso da fotocatalise mostrou um benefício adicional da potencial redução de perdas econômicas causadas por doenças.

A influência da produção de etileno no desenvolvimento de fungos em frutos de tomates também foi encontrada por SU e GUBLER (2012), onde frutos tratados com 1-MCP apresentaram desenvolvimento de fungos reduzido quando comparados com amostras controle, visto que esses apresentaram uma maior produção de etileno.

4.3.3 Perda de massa de tomates cerejas após tratamento fotocatalítico

A Figura 14 mostra a perda de massa dos tomates cereja sem e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados por 20 dias a 18 °C e 85% UR.

Figura 14 - Perda de Massa de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno armazenados a 18°C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

A perda de massa ocorre pela perda de água devido à transpiração e pela perda de reservas de carbono como resultado da respiração e é

utilizada como indicador do frescor da fruta (HAJJI et al., 2018). As perdas de massa (%) dos tomates aumentaram para todas as amostras durante o armazenamento. Porém, para a amostra com quebra do etileno (0,49%), as perdas foram menores do que para os frutos do tratamento controle (0,73%), com redução de 32,87%. A baixa taxa de transferência de vapor de água da embalagem LDPE/BOPP, juntamente com a taxa de transpiração de tomate cereja, desenvolveu uma condensação de vapor de água dentro das embalagens e, portanto, pequenos valores de perda de massa, efeito também relatado por outros autores (AKBUDAK et al., 2012; LINKE; KOKOSSIS, 2002).

Fagundes et al. (2015a), estudando tomate cereja maduros embalados em embalagem LDPE/BOPP, com atmosfera modificada (5% de O₂, 5% de CO₂, 90% N₂) e armazenados por 25 dias a 5 °C e 85% UR, obtiveram valores de perdas para as amostras com atmosfera modificada e controle de 0,26% e 0,18%, respectivamente, reduzindo 30,7% da perda de massa.

O aumento de perda de massa em tomates cereja também foi relatado por Kaewklin et al. (2018) quando estudaram a oxidação fotocatalítica do etileno através de nanopartículas de TiO₂ incorporadas em matriz de quitosana na forma de filmes (QT), armazenados por 14 dias a 20 °C e 85% UR. Esses autores observaram que os tomates controle tiveram perda de massa significativamente maior do que as amostras embaladas por filmes de quitosana (QS) e filmes com nanopartículas de TiO₂ (DT). Porém, não observaram diferença significativa na perda de peso das amostras embaladas com filmes QS e DT.

Tumwesigye et al. (2017) estudando o equilíbrio de atmosfera modificada de tomates cereja maduros, com utilização de filmes de embalagem de mandioca amarga intacta (IBC) e polipropileno orientado (PPO) armazenados por 24 dias a 10 °C e 75% UR, obtiveram valores de perda de massa médio de 0,32% e 4,38% para tomates embalados com filme PPO e IBC, respectivamente, ao final do armazenamento.

Em estudo realizado por Sabir e Agar (2011) usando 1-MCP, MAP e sua combinação na vida de armazenamento e manutenção da qualidade do tomate cv. “Perla” em diferentes estádios de maturação (rosa e vermelho), armazenados a 12 °C e 90% UR por 21 dias, e constatou que o estágio de maturação afeta significativamente a qualidade pós-colheita e a vida de armazenamento dos tomates “Perla”, sendo as maiores perdas de massas observadas para os frutos do estágio de maturação rosa. Os resultados indicaram que a MAP ou 1-MCP+MAP atrasaram significativamente perda de massa em comparação ao controle em ambos os estádios de maturação.

As amostras armazenadas sob quebra fotocatalítica do etileno em combinação com a embalagem LDPE/BOPP, neste trabalho, apresentaram perda de massa menor que 1%, indicando que o uso da embalagem combinado com a tecnologia de fotocatalise pode proteger o produto e reduzir a taxa respiratória evitando a perda de umidade durante o armazenamento.

4.3.4 pH e Brix

Os valores de pH e SST dos tomates sem quebra (controle) e com quebra do etileno estão apresentados através da Tabela 3. Assim como a taxa de respiração e firmeza, esses parâmetros estão relacionados com a senescência dos frutos.

Tabela 6 - pH e Sólidos Solúveis Totais (SST) de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados a 18 °C e 85% UR.

Tempo (dias)	Controle	Fotocatálise
pH		
AF	3,90±0,01 ^{Aa1}	3,90±0,01 ^{Aa1}
0	4,21±0,01 ^{Ba2,4}	3,91±0,02 ^{Ab1,4}
7	4,11±0,01 ^{Ca3,4}	4,08±0,09 ^{Ba1}
14	4,20±0,01 ^{Ba 4}	4,09±0,01 ^{Bb1,2}
20	4,39±0,02 ^{Da 4}	4,24±0,02 ^{Cb 3}
SST		
AF	5,60±0,17 ^{Aa1}	5,60±0,17 ^{Aa1}
0	5,66±0,10 ^{Aa2,4}	5,53±0,08 ^{Aa1,4}
7	6,37±0,02 ^{Ba3,4}	5,23±0,05 ^{Bb1}
14	5,90±0,30 ^{ABa4}	5,16±0,08 ^{Bb1,2}
20	5,63±0,40 ^{Aa4}	5,70±0,26 ^{Aa3}

*Letras minúsculas iguais nas linhas e letras maiúsculas iguais na mesma coluna para o mesmo parâmetro significam que as amostras não diferem significativamente com base no teste de Tukey ($p > 0,05$).

**1- Grau 1, 2- Grau 2, 3- Grau 3, 4- Grau 4.

***AF: Antes da fotocatalise.

Fonte: Autor (2019).

Os tomates cereja antes da quebra fotocatalítica (AF) apresentaram valor médio de pH 3,90. Após o processo não foi observado diferença significativa ($p > 0,05$) para os frutos com quebra do etileno, mostrando que a tecnologia teve efeito positivo sob este parâmetro de qualidade dos frutos.

Durante o estudo de vida útil foi observado uma tendência crescente significativa ($p < 0,05$) nos valores do pH dos tomates controle e com quebra do etileno, sendo menor para os tomates com quebra do etileno. Como o controle não teve quebra fotocatalítica do etileno, isso levou a uma maior taxa de respiração, levando a maiores mudanças no pH do fruto. Este fato pode estar relacionado com o consumo de ácidos orgânicos predominantes na composição do tomate, causando aumento de pH e decréscimo na acidez (GARCIA et al., 2014).

Um aumento no pH de tomates cereja tratados com diferentes doses de radiação gama em armazenamento a 4 °C também foi relatado por Guerreiro et al. (2016).

A Tabela 3 mostra os resultados de sólidos solúveis totais (SST) de tomates cereja sem quebra e com quebra do etileno armazenados a 18 °C, 85% de UR por 20 dias. Os tomates com quebra do etileno apresentaram menores (0,54) variações nos valores de SST, quando comparados aos frutos controle (0,77), indicando que a quebra do etileno por fotocatalise reduziu a taxa respiratória, retardando os processos metabólicos que alteram os parâmetros físico-químicos, tais como SST. O aumento no teor de açúcares dos tomates cereja está relacionado ao aumento do pH das frutas submetidas ao mesmo tratamento (Tabela 2), isso acontece pois durante o processo de amadurecimento, os ácidos orgânicos presentes são utilizados na síntese de açúcares (Tabela 3), o que explica o aumento no teor de SST, bem como a redução da acidez destes frutos.

O SST de tomates foi relatado por Sammi e Masud (2007) para aumentar com cor e maturidade e alcançar o mais alto no estágio vermelho escuro que está de acordo com os presentes resultados.

Kaewklin et al. (2018) avaliando a qualidade físico química de tomates cereja verdes embalados em filme a partir de nanopartículas de TiO₂ incorporadas em matriz de quitosana relataram aumento nos valores de SST dos frutos com o tempo de armazenamento à 20 °C e 85% UR. Aumentos de SST também foi relatado por Sabir e Agar (2011) quando estudava efeitos do 1-MCP e da atmosfera modificada na vida e qualidade pós-colheita em tomates armazenados a 12 °C e 90% UR por 21 dias.

4.3.5 Açúcares redutores e totais

N a Tabela 4 são apresentados os resultados da quantificação dos açúcares redutores (glicose e frutose) e dos açúcares totais dos tomates cereja sem e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados a 18 °C e 85% UR.

Tabela 7 - Açúcares Redutores e Totais de tomates sem (controle) e com quebra fotocatalítica do etileno, armazenados a 18 °C e 85% UR.

Tempo (dias)	Controle	Fotocatálise
Açúcares Redutores (g.100 g⁻¹)		
AF	0,84±0,02 ^{Aa1}	0,84±0,02 ^{ABa1}
0	1,19±0,01 ^{Ba2,4}	0,91±0,03 ^{BCb1,4}
7	1,21±0,00 ^{Ba3,4}	0,97±0,07 ^{Cb1}
14	1,05±0,01 ^{Ca4}	0,78±0,09 ^{Ab1,2}
20	0,99±0,00 ^{Da4}	0,88±0,00 ^{ABCb3}
Açúcares Solúveis Totais (g.100 g⁻¹)		
AF	3,57±0,08 ^{Aa1}	3,57±0,08 ^{Aa1}
0	5,10±0,17 ^{Ba2,4}	3,86±0,05 ^{ABb1,4}
7	5,23±0,04 ^{Ba3,4}	4,21±0,2 ^{Bb1}
14	4,93±0,1 ^{Ca4}	3,64±0,45 ^{Ab1,2}
20	4,20±0,07 ^{Da4}	3,89±0,08 ^{ABb3}

*Letras minúsculas iguais nas linhas e letras maiúsculas iguais na mesma coluna para o mesmo parâmetro significam que as amostras não diferem significativamente com base no teste de Tukey ($p > 0,05$).

**1- Grau 1, 2- Grau 2, 3- Grau 3, 4- Grau 4.

***AF: Antes da fotocatalíse.

Fonte: Autor (2019).

Os tomates cereja antes da quebra fotocatalítica (AF) apresentaram concentrações médias de 0,84 g.100 g⁻¹ e 3,57 g.100 g⁻¹ para açúcares redutores e totais, respectivamente. Observou-se um aumento com redução no fim do armazenamento para as amostras controle e com quebra fotocatalítica do etileno. Os açúcares redutores apresentaram uma variação na concentração de 0,37 g.100 g⁻¹ para o controle e 0,13 g.100 g⁻¹ para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno. Enquanto os açúcares totais apresentaram variação de 1,66 g.100 g⁻¹ e 0,64 g.100 g⁻¹ para o controle e com quebra fotocatalítica do etileno, respectivamente. As amostras controle mostraram valores superiores significativos ($p < 0,05$) durante o armazenamento para ambos os açúcares. Esses resultados corroboram com o teor de SST apresentados anteriormente. A maior concentração de açúcares nos frutos do tratamento controle pode ser explicada pelo fato destes terem apresentado maior taxa de respiração em relação aos frutos com quebra do etileno.

4.3.6 Firmeza

A firmeza dos tomates sem e com quebra fotocatalítica do etileno (Figura 15) foram determinadas através dos testes de perfuração, armazenados a 18 °C e 85 % de umidade relativa. Em frutos de tomate, a cor e a firmeza são parâmetros importantes do ponto de vista da aceitação do consumidor, e suas rápidas mudanças durante o armazenamento pós-colheita são responsáveis por sua vida útil reduzida (GUILLÉN et al., 2006).

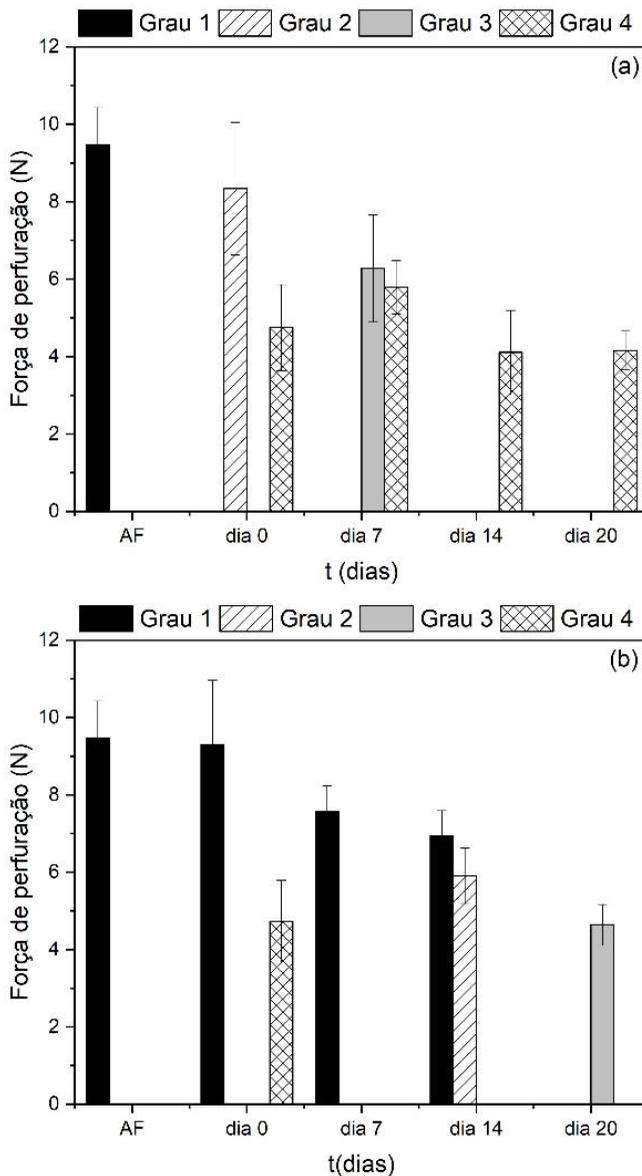
Os tomates cereja verdes, antes da quebra fotocatalítica (AF), apresentaram valor médio de 9,48 N. Após o processo de quebra fotocatalítica do etileno foi observado valor médio de 8,34 N e 4,75 N, para os frutos dos graus de maturação G2 e G4, respectivamente. E, para os frutos com quebra fotocatalítica do etileno, valor médio de 9,30 N e 4,72 N, para G1 e G4, respectivamente.

Ao longo do armazenamento, houve redução na firmeza para os frutos sem e com quebra fotocatalítica do etileno. A redução nos valores de força de perfuração está relacionada com uma diminuição da resistência da camada externa das frutas ao longo dos dias de armazenamento, devido os processos de maturação como consequência da dissolução das pectinas da parede celular no suco do fruto ao longo do seu amadurecimento. As amostras sem quebra do etileno apresentaram redução na força de perfuração de 9,45 N para 4,16 N (redução de 56,11%) e as amostras com quebra fotocatalítica do etileno apresentaram alteração de 9,48 N para 4,64 N (redução de 48,94%). Neste trabalho, as amostras controle apresentaram maiores perda de massa, alterações de cor, e consequentemente apresentaram maior redução na textura que pode ser atribuída ao maior acúmulo de etileno dentro do ambiente da embalagem, visto que o amaciamento da fruta é sensível ao etileno.

Resultados apresentados por Kaewklin et al. (2018) mostraram que dados de firmeza de tomates cereja verdes embalados em filme a partir de nanopartículas de TiO₂ incorporadas em matriz de quitosana foram mais firmes com relação aos tomates embalados em filmes de quitosana e os do grupo controle, armazenados à 20 °C e 85% de UR.

Guillén et al. (2006), também observaram redução da força de firmeza dos frutos de diferentes cultivares de tomates (cereja, Daniela, Patrona e Raf) de maturação após o período pós-colheita e associou este resultado ao processo de amadurecimento e amolecimento da fruta.

Figura 15 – Força de Perfuração (N) de tomates sem (controle) (a) e com quebra fotocatalítica do etileno (b), armazenados a 18 °C e 85% UR.



Fonte: Autor (2019).

5 CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que uso da fotocatalise é eficiente para diminuir a taxa de respiração e a produção de etileno de tomates cerejas, retardando assim sua maturação quando armazenados a 18 °C, por 34 dias. Esse foi um trabalho pioneiro, tendo em vista que não foi encontrado na literatura estudos do efeito da quebra fotocatalítica do etileno na taxa de respiração e qualidade físico-química de tomates cereja verdes.

As características físico-químicas dos tomates cereja armazenados sob quebra fotocatalítica do etileno apresentaram melhor qualidade ao final do período de armazenamento, tais como menor perda de massa, menor incidências de fungos, menores alterações nos valores de pH e sólidos solúveis totais e controle da cor quando comparados com os frutos controle.

Esta pesquisa indicou que a quebra fotocatalítica do etileno tem potencial para ser usado na manutenção de tomates cereja, entretanto estudos subsequentes são necessários para efetivamente adotar tal tecnologia.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

- Variar o tempo de quebra do etileno e avaliar a sua influência no processo de maturação de tomates verdes;
- Determinar o melhor tempo e temperatura para aplicação da fotocatalise, associado aos parâmetros de maturação e qualidade de tomates;
- Avaliar o efeito da fotocatalise em diferentes estádios de maturação de tomate cereja.
- Estudar o efeito da fotocatalise usando tomates em diferentes condições de armazenamento e acondicionamento;
- Estudar o efeito da aplicação da fotocatalise nos compostos bioativos de tomates, como os antioxidantes.

REFERÊNCIAS

A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 17ed. Arlington. v.2, 2005.

ÁGUIA, C.; ÂNGELO, J.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 77-83, 2010.

ALEXANDER, L.; GRIERSON, D. Ethylene biosynthesis and action in tomato: A model for climacteric fruit ripening. **Journal of Experimental Botany**, v. 53, n. 377, p. 2039–2055, 2002.

ALVARENGA, M. A. R. **Tomate: produção em campo, em casa-de-vegetação e em hidroponia**. Lavras: Editora UFLA, 400 p. 2004.

AMORNPUTTI, S.; KETSA, S.; VAN DOORN, W. G. 1-Methylcyclopropene (1-MCP) inhibits ethylene production of durian fruit which is correlated with a decrease in ACC oxidase activity in the peel. **Postharvest Biology and Technology**, v. 114, p. 69–75, 1 abr. 2016.

ASS, J. B.; SINGH, S. P. Use of 1-MCP in the Storage Life Extension of Fruit. **Reference Module in Food Science**, 1 jan. 2017.

AWAD, M. Fisiologia pós-colheita de frutas. ed. Nobel. São Paulo, 1993.
BALAGUERA-LÓPEZ, H. E.; ESPINAL-RUIZ, M.; ZACARÍAS, L.; HERRERA, A. O. Effect of ethylene and 1-methylcyclopropene on the postharvest behavior of cape gooseberry fruits (*Physalis peruviana* L.). **Food Science and Technology International**, v. 23, n. 1, p. 86–96, 2017.

BALDWIN, E.A.; SCOTT, J.W.; EINSTEIN, M.A.; MALUNDO, T.M.M.; CARR, B.T.; SHEWFELT R.L.; TANDON, K.S. Relationship between sensory and instrumental analysis for tomato flavor. **Journal American Society Horticultural Science**, v.12, p.906-915. 1998.

BASSO, A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Effect of operational conditions on photocatalytic ethylene degradation applied to control tomato ripening. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 294–301, 1 dez. 2018.

BATTISTI, A. P. **Avaliação do efeito fotocatalítico do TiO₂ em tinta acrílica na degradação de tolueno.** 2016. 106f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC.

BERTIN, N.; GÉNARD, M. Tomato quality as influenced by preharvest factors. **Scientia Horticulturae**, v. 233, p. 264–276, 2018.

BHANDE, S.D.; RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI. Respiration rate of banana fruit under aerobic conditions at different storage temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 116-123. 2008.

BIALE, J. B. Growth, maturation, and senescence in fruits. **Science**, v. 146, n. 3646, p. 880–888, 1964.

BRASÍLIA, E. H. DE. Nota Fiscal de Serviços Eletrônica - NFS-e. p. 2017000, 2017.

CÁRDENAS-PÉREZ, S.; CHANONA-PÉREZ, J.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; LÓPEZ-SANTIAGO, R.; PEREA-FLORES, M. J.; ARZATE-VÁZQUEZ, I. Evaluation of the ripening stages of apple (Golden Delicious) by means of computer vision system. **Biosystems Engineering**, v. 159, p. 46–58, 1 jul. 2017.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio.** 2. ed. rev. e ampl. Lavras: UFLA, 2005.

CHOI, D. S.; PARK, S. H.; CHOI, S. R.; KIM, J. S.; CHUN, H. H. The combined effects of ultraviolet-C irradiation and modified atmosphere packaging for inactivating *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and extending the shelf life of cherry tomatoes during cold storage. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 19–30, 1 mar. 2015.

COTE, S.; RODONI, L.; MICELI, E.; CONCELLÓN, A.; CIVELLO, P. M.; VICENTE, A. R. Effect of radiation intensity on the outcome of postharvest UV-C treatments. **Postharvest Biology and Technology**, v. 83, p. 83–89, 1 set. 2013.

COYAGO-CRUZ, E.; CORELL, M.; STINCO, C. M.; HERNANZ, D.; MORIANA, A.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J. Effect of regulated deficit irrigation on quality parameters, carotenoids and phenolics of diverse tomato varieties (*Solanum lycopersicum* L.). **Food Research International**, v. 96, p. 72–83, 1 jun. 2017.

DASH, K.K.; RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI, T.K. Modeling of respiraton rate of sapota fruit under aerobic conditions. **Journal of Food Process Engineering**, v. 32, p. 528-543. 2007.

DE CHIARA, M. L. V. L. V.; PAL, S.; LICCIULLI, A.; AMODIO, M.L. L.; COLELLI, G. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61–70, abr. 2015.

DEAQUIZ, Y. A.; ÁLVAREZ-HERRERA, J.; FISCHER, G. Ethylene and 1-MCP affect the postharvest behavior of yellow pitahaya fruits (*Selenicereus megalanthus* Haw.). **Agronomia Colombiana**, v. 32, n. 1, p. 44–51, 2014.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 559-587, 2013.

FAGUNDES, C.; PALOU, L.; MONTEIRO, A. R.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 92, p. 1–8, 1 jun. 2014a.

FAGUNDES, C.; MORAES, K.; PÉREZ-GAGO, M. B.; PALOU, L.; MARASCHIN, M.; MONTEIRO, A. R. Effect of active modified atmosphere and cold storage on the postharvest quality of cherry tomatoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 73–81, 1 nov. 2015b.

FAO. Food Loss and Waste Facts. Disponível em: <www.fao.org/save-food>.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao Tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São paulo, p.187 2005.

FILGUEIRA, F.A.R. Novo Manual de Olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa: Ed. UFV. 2000. 402 p.

FONSECA S. C.; OLIVEIRA A.R.; BRECHT J.K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. **Jounal Food Engineering**, v. 52, p. 99–119, 2002.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 15 dez. 2008.

FURLONG, E. B. **Bioquímica: um enfoque para “alimentos”**. Rio Grande: Edgraf; 2000. 173p.

GARCÍA, M.; CASARIEGO, A.; DÍAZ, R.; ROBLEJO, L. EFFECT OF EDIBLE CHITOSAN/ZEOLITE COATING ON TOMATOES QUALITY DURINGREFRIGERATED STORAGE. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 26, n. 3, p. 238-246, 21 nov. 2014.

GENARD, M. ETHY. A Theory of Fruit Climacteric Ethylene Emission. *Plant physiology*, v. 139, n. 1, p. 531–545, 1 set. 2005.

GORNY JR.; HESS-PIERCE B.; KADER AA. Effects of fruit ripeness and storage temperature on the deterioration rate of fresh-cut peach and nectarine slices. **HortScience**, v.33, p.110-113. 1998.

GOULD, W. A. Composition of tomatoes. **Tomato production, processing and quality evaluation**. Avi Publishing Co., Westport, Connecticut, p. 344-358. 1991.

GOYETTE, B.; VIGNEAULT, C.; RAGHAVAN, V.; CHARLES, M.T. Hyperbaric Treatment on Respiration Rate and Respiratory Quotient of Tomato. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3066–3074, 2012.

GUERRA, I. C. D.; DE OLIVEIRA, P. D. L.; PONTES, A. L. S.; LÚCIO, A. S. S. C.; TAVARES, J. F.; BARBOSA-FILHO, J. M.; MADRUGA, M. S.; DE SOUZA, E. L. Coatings comprising chitosan and *Mentha piperita* L. or *Mentha × villosa* Huds essential oils to prevent common postharvest mold infections and maintain the quality of cherry tomato fruit. **International Journal of Food Microbiology**, v. 214, p. 168–178, 2 dez. 2015.

GUERREIRO, D.; Madureira, J.; Silva, T.; Melo, R.; Santos, P. M.P.; Ferreira, A.; Trigo, M. J.; Falcão, A. N.; Margaça, F. M. A.; Cabo-Verde, S. Post-harvest treatment of cherry tomatoes by gamma radiation: Microbial and physicochemical parameters evaluation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 36, p. 1–9, 2016.

GUILLÉN, F.; Castillo, S.; Zapata, P.J.; Martínez-Romero, D.; Valero, D.; Serrano, M. Efficacy of 1-MCP treatment in tomato fruit: 2. Effect of cultivar and ripening stage at harvest. **Postharvest Biology and Technology**, v. 42, n. 3, p. 235–242, 1 dez. 2006.

HAGGER, P.E.; LEE, D.S.; YAM, K.L. Application of an enzyme kinetics based respiration model to closed system experiments for fresh produce. **Journal of Food Process Engineering**, v. 15, p. 143–157. 1992.

HAUCHECORNE, B.; TYTGAT, T.; VERBRUGGEN, S. W.; HAUCHECORNE, D.; TERRENS, D.; SMITS, M.; VINKEN, K.; LENAERTS, S. Photocatalytic degradation of ethylene: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 111–116, 9 jun. 2011.

HENDGES, M. V.; NEUWALD, D. A.; STEFFENS, C. A.; VIDRIH, R.; ZLATIĆ, E.; DO MARANTE, C. V. T. 1-MCP and storage conditions on the ripening and production of aromatic compounds in Conference and Alexander Lucas pears harvested at different maturity stages. **Postharvest Biology and Technology**, v. 146, p. 18–25, 1 dez. 2018.

HERRMANN, J.M. Photocatalytic fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n 3–4, p. 461–468, 9 set. 2010.

HUSSAIN, M.; RUSSO, N.; SARACCO, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

IMAIZUMI, T.; YAMAUCHI, M.; SEKIYA, M.; SHIMONISHI, Y.; TANAKA, F. Responses of phytonutrients and tissue condition in persimmon and cucumber to postharvest UV-C irradiation. **Postharvest Biology and Technology**, v. 145, p. 33–40, 1 nov. 2018.

KADER, A.A. Postharvest biology and technology: An overview. In: **Post harvest technology of horticultural crops** (3rd). Publication 3311, University of California: Division of Agriculture and Natural Resources, Davis, CA, USA, 2002.

KAEWKLIN, P.; SIRIPATRAWAN, U.; SUWANAGUL, A.; LEE, Y. S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 523–529, 1 jun. 2018.

KAWANO, B. et al. Frutas e hortaliças: tecnologias para a conservação pós-colheita. **Agroanalysis**, p. 29–30, 2016.

KAYA, M.; ČESONIENĖ, L.; DAUBARAS, R.; LESKAUSKAITĖ, D.; ZABULIONĖ, D. Chitosan coating of red kiwifruit (*Actinidia melanandra*) for extending of the shelf life. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 355–360, 1 abr. 2016.

KELLER, N.; DUCAMP, M. N.; ROBERT, D.; KELLER, V. Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5029–5070, 10 jul. 2013.

KIM, D.M.; SMITH, N.L.; LEE, C.Y. Quality of Minimally Processed Apple Slices from Selected Cultivars. **Journal of Food Science**, v.58, n.5, p.1115–1117, 1993.

LAROTONDA, F. D. S.; GENENA, A. K.; DANTELA, D.; SOARES, H. M.; LAURINDO, J. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; FERREIRA, S. R. S. F. Study of banana (*Musa aaa Cavendish cv Nanica*) trigger ripening for small scale process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1033-1047, 2008.

LÈLIEVRE, J. M.; LATCHÉ, A.; JONES, B.; BOUZAYEN, M.; PECH, J. C. Ethylene and fruit ripening. **Physiologia Plantarum**, v. 101, n. 4, p. 727–739, 1997.

LENUCCI, M. S. et al. Antioxidant Composition in Cherry and High-Pigment Tomato Cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2606–2613, 2006.

LI, L.; LICHTER, A.; CHALUPOWICZ, D.; GAMRASNI, D.; GOLDBERG, T.; NERYA, O. Effects of the ethylene-action inhibitor 1-methylcyclopropene on postharvest quality of non-climacteric fruit crops. **Postharvest Biology and Technology**, v. 111, p. 322–329, 2016.

LIANG, X.; WANG, P.; LI, M.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; DAI, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; WHANGBO, M. H.; HUANG, B. Adsorption of gaseous ethylene via induced polarization on plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ and subsequent photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 356–361, 1 jan. 2018.

LOPES, M.C.; STRIPARI, P.C. A cultura do tomateiro. In: Gotp, R.; Tivelli, S.W. (Ed.). *Produção de hortaliças em ambiente protegido*. São Paulo: UNESP, 1998. 319p.

LOURENÇO, R. E. R. S.; LINHARES, A. A. N.; OLIVEIRA, A.V.; SILVA, M.G.; OLIVEIRA, J. G.; CANELA, M.C. Photodegradation of ethylene by use of TiO₂ sol-gel on polypropylene and on glass for application in the postharvest of papaya fruit. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6047–6054, 12 mar. 2017.

MACHADO, M. A. R.; OLIVEIRA, G. R. M.; PORTAS, C. A. M. Tomato root distribution, yield and fruit quality under subsurface drip irrigation. **Plant and Soil**, v.255, n.1, p.333-341, 2003.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C.S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 247–269, 1 abr. 2017.

MANEERAT, C.; HAYATA, Y. Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium expansum* in vitro and in fruit tests.

International Journal of Food Microbiology, v. 107, n. 2, p. 99–103, 15 mar. 2006.

MARTÍNEZ-ROMERO, D.; GUILLÉN, F.; CASTILLO, S.; ZAPATA, P. J.; VALERO, D.; SERRANO, M. Effect of ethylene concentration on quality parameters of fresh tomatoes stored using a carbon-heat hybrid ethylene scrubber. **Postharvest Biology and Technology**, v. 51, n. 2, p. 206–211, 1 fev. 2009.

MARTINS, C. G.; BEHRENS, J. H.; DESTRO, M. T.; FRANCO, B. D.G.M.; VIZEU, D. M.; HUTZLER, B.; LANDGRAF, M. Gamma radiation in the reduction of Salmonella spp. inoculated on minimally processed watercress (*Nasturtium officinalis*). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, n. 1–2, p. 87–91, 2004.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209–219, 2015.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, p. 426–428, 1959.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169–189, 1 set. 2012.

NIELSEN, M. G.; VESBORG, P. C. K.; HANSEN, O.; CHORKENDORFF, I. B. Removal of low concentration contaminant species using photocatalysis: Elimination of ethene to sub-ppm levels with and without water vapor present. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 648–657, fev. 2015.

NJAGI, E. C.; GENUINO, H. C.; KING'ONDU, C. K.; DHARMARATHNA, S.; SUIB, S. L. Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 421–422, p. 154–160, 2012.

PATHAK, N.; CALEB, O. J.; GEYER, M.; HERPPICH, W. B.; RAUH, C.; MAHAJAN, P. V. Photocatalytic and Photochemical Oxidation of

Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—a Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 6, p. 982–1001, 20 jun. 2017a.

PATHAK, N.; CALEB, O. J.; RAUH, C.; MAHAJAN, P. V. Postharvest Biology and Technology Efficacy of photocatalysis and photolysis systems for the removal of ethylene under different storage conditions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 147, p. 68–77, 2019c.

PATHAK, N.; MAHAJAN, P. V. Ethylene Removal From Fresh Produce Storage: Current Methods and Emerging Technologies. **Reference Module in Food Science**, 1 jan. 2017b.

PAUL, V.; PANDEY, R.; SRIVASTAVA, G. C. The fading distinctions between classical patterns of ripening in climacteric and non-climacteric fruit and the ubiquity of ethylene—An overview. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1–21, fev. 2012.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. *Journal of Food Science*, v. 53, p. 1216-1217. 1988.

POYESH, D. S. T.; N. S.; A. G.; H. KOSHIO, K. Effect of 1-MCP on ethylene regulation and quality of tomato cv. Red Ore. **International Food Research Journal**, v. 25, n. 3, p. 1001–1006, 2018.

RAFFO, A.; LEONARDI, C.; FOGLIANO, V.; AMBROSINO, P.; SALUCCI, M.; GENNARO, L.; BUGIANESI, R.; GIUFFRIDA, F.; QUAGLOIA, G. Nutritional Value of Cherry Tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Cv. Naomi F1) Harvested at Different Ripening Stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, p. 6550-6556, 2002.

RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI, T.K. Modelling the respiration rate of green mature mango under aerobic conditions. **Biosystems Engineering**, v.99, p. 239-248. 2008.

RIBEIRO, C.; CANADA, J.; ALVARENGA, N. Prospects of UV radiation for application in postharvest technology. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 24, n.6, 5 out. 2012.

RIZZOLO, A.; GRASSI, M.; VANOLI, M. 1-Methylcyclopropene application, storage temperature and atmosphere modulate sensory

quality changes in shelf-life of “Abbé Fétel” pears. **Postharvest Biology and Technology**, v. 92, p. 87–97, 2014.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**. 2012. 103f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo.

RUPAVATHARAM, S.; EAST, A. R.; HEYES, J. A. Re-evaluation of harvest timing in ‘Unique’ feijoa using 1-MCP and exogenous ethylene treatments. **Postharvest Biology and Technology**, v. 99, p. 152–159, 1 jan. 2015.

SABIR, F. K.; AGAR, I. T. Effects of 1-methylcyclopropene and modified atmosphere packing on postharvest life and quality in tomatoes. **Journal of Food Quality**, v. 34, n. 2, p. 111–118, 2011.

SALTVEIT, M. E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. **Postharvest Biology and Technology**, v. 15, p. 279–292, 1999.

SAMMI, S.; MASUD, T. Effect of Different Packaging Systems on Storage Life and Quality of Tomato (*Lycopersicon esculentum* var. Rio Grande) during Different Ripening Stages. **Internet Journal of Food Safety**, v.9, p. 37-44. 2007.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; PASTOR, C.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHÁFER, M. Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v.60, p.59, 2011.

SONG, J.-S.; YOO, S.-K.; KIM, D.-S. The effect of 1-(3-phenyl-propyl) cyclopropene versus 1-MCP on the quality and storage life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 145, p. 20–26, 1 nov. 2018.

SONG, Y.; VORSA, N.; YAM, K.L. Modeling respiration-transpiration in a modified atmosphere packaging system containing blueberry. **Journal of Food Engineering**, v.53, p.103-109, 2002.

SPRICIGO, P. C.; FOSCHINI, M. M.; RIBEIRO, C.; CORRÊA, D. S.; FERREIRA, M. D. Nanoscaled Platforms Based on SiO₂ and Al₂O₃ Impregnated with Potassium Permanganate Use Color Changes to Indicate Ethylene Removal. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 9, p. 1622–1630, 2017.

SU, H.; GUBLER, W. D. Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on reducing postharvest decay in tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 64, n. 1, p. 133–137, 1 fev. 2012.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno temático**. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química, laboratório de química ambiental – LQA. Campinas, v. 3. 2004.

TORRIERI, E. CAVELLA, S.; MASI, P. Modelling the respiration rate of fresh-cut Annurca apples to develop modified atmosphere packaging International **Journal of Food Science and Technology**, v.44, p. 890-899, 2009.

TOSATI, J. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, D.; MONTEIRO, R. A. Respiration rate of cherry tomatoes and gas permeability of Hidroxypropylmenthyl cellulose-based coating. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 9001, p. 282-287, 2015.

TUMWESIGYE, K.S.; SOUSA, A.R.; OLIVEIRA, J.C.; SOUSA-GALLAGHER, M.J.; Evaluation of novel bitter cassava film for equilibrium modified atmosphere packaging of cherry tomatoes. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p. 1–14, 1 set. 2017.

VAN DE POEL, B.; VAN DER STRAETEN, D. 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) in plants: more than just the precursor of ethylene. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. November, p. 1–11, 2014.

WAGHMARE, R. B.; MAHAJAN, P. V.; ANNAPURE, U. S. Modelling the effect of time and temperature on respiration rate of selected fresh-cut produce. **Postharvest Biology and Technology**, v. 80, p. 25–30, 1 jun. 2013.

WAGHMARE, R. B.; MAHAJAN, P. V.; ANNAPURE, U. S. Modelling the effect of time and temperature on respiration rate of selected fresh-cut produce. **Postharvest Biology and Technology**, v. 80, p. 25–30, 1 jun. 2013.

WILLS, R. B. H.; WARTON, M. A.; MUSSA, D. M. D. N.; CHEW, L. P. Ripening of climacteric fruits initiated at low ethylene levels. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 41, n. 1, p. 89–92, 23 mar. 2001.

YANG, H.; MA, C.; ZHANG, X.; LI, Y.; CHENG, J.; HAO, Z. Understanding the Active Sites of Ag/Zeolites and Deactivation Mechanism of Ethylene Catalytic Oxidation at Room Temperature. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 1248–1258, 2018.

YEMN, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrate in plant extracts by anthrone. **The Biochemical Journal**, London, v. 57, p. 508–514, 1954.

ZHANG, Y. Modeling and Design of Photocatalytic reactors for Air Purification. 182f. **Graduate school theses and dissertations**. Department of Chemical and Biomedical Engineering. University of South Florida. 2013.

ZHAO, Y.; TU, K.; TU, SICONG; LIU, M.; SU, J.; HOU, Y. P. A combination of heat treatment and *Pichia guilliermondii* prevents cherry tomato spoilage by fungi. **International Journal of Food Microbiology**, v. 137, n. 1, p. 106–110, 2010.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations. **Building and Environment**, v. 91, p. 191–203, 2015.