



## Oxidação fotocatalítica de etileno: uma estratégia para a redução do descarte de frutas e hortaliças

**Alex Basso<sup>1</sup>, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira<sup>2</sup>, Humberto Jorge José<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimento, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (alex.basso@posgrad.ufsc.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimento, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (regina.moreira@ufsc.br)

<sup>3</sup> Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimento, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (humberto.jose@ufsc.br)

### Resumo

O etileno é um fitormonio que promove a maturação de frutos climatéricos. Quando presente em ambientes de transporte e armazenamento de frutas e hortaliças, o etileno pode ocasionar a aceleração da maturação e senescência causando o descarte destes produtos. O objetivo deste estudo foi avaliar o uso do processo de oxidação fotocatalítica na eliminação de etileno. Para tanto, tomates cereja (*S. lycopersicum L.*), utilizados como uma fruta modelo, foram inseridos em um recipiente hermeticamente fechado com circulação de ar através de um reator fotocatalítico, e a concentração de etileno e dióxido de carbono foi monitorada. Os reagentes e os produtos da reação foram identificados e quantificados utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. O reator fotocatalítico mostrou-se eficiente para eliminação de etileno produzido por tomates cereja.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Segurança alimentar. Eteno. Espectrometria de massas.

Área Tecnologias Ambientais.

## Photocatalytic oxidation of ethylene: a strategy for reducing the losses of fruits and vegetables

### Abstract

*Ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) is a natural ripening hormone of plants. The aim of this work was to evaluate the use of the photocatalytic oxidation process in the elimination of ethylene. For this purpose, cherry tomatoes (*S. lycopersicum L.*), used as a model fruit, were placed in a hermetically sealed container with air circulation through a photocatalytic reactor, and the concentration of ethylene and carbon dioxide was monitored. Reactants and reaction products were identified and quantified using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. The photocatalytic reactor proved to be efficient for elimination of ethylene produced by cherry tomatoes.*

**Key words:** Advanced oxidative processes. Food safety. Ethene. Mass spectrometry.

**Theme Area:** Environmental Technologies.



## 1 Introdução

O Atualmente, aproximadamente 45% do total de frutas e hortaliças produzidas mundialmente, ou seja aproximadamente 1,18 bilhão de toneladas, são descartadas anualmente durante o período de pós colheita devido à má conservação destes produtos (FAO, 2017). O uso de tecnologias que minimizem as perdas relacionadas a pós colheita, é amplamente investigado por ser uma questão de segurança alimentar principalmente devido à grande população mundial e a disponibilidade limitada de recursos naturais (FAO, 2017).

Uma forma de conservar a sua qualidade, e assim prolongar o tempo de prateleira dos produtos hortícolas e, consequentemente reduzir as perdas é eliminar o etileno de ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças (KELLER et al., 2013; YE et al., 2015).

O etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, é um gás que atua como hormônio em plantas e produtos vegetais. É comumente conhecido por ser produzido por produtos vegetais como, por exemplo, por frutas climatéricas. Mas, o etileno também é gerado por fontes antropogênicas como, por exemplo, durante a combustão incompleta de hidrocarbonetos em motores de combustão interna ou aquecedores. Também pode ser gerado na combustão de carvão, óleo, gás natural e biomassa. Pode ser também encontrado em fumaça de cigarro, em vazamento de gases naturais, etc (GENARD, 2005; KELLER et al., 2013).

Em frutos climatéricos, como por exemplo o tomate cereja, a alta taxa de produção de etileno realizada pelo fruto ou a adição de etileno por outra fonte existente no ambiente de armazenamento e transporte e, consequentemente o contato deste gás com os frutos, promove uma série de processos fisiológicos que culminam na maturação acelerada, senescência e outras alterações que resultam na redução da qualidade destes frutos e consequentemente inviabilizando a sua comercialização.

Com o intuito de controlar os problemas causados pela presença do etileno na pós-colheita de frutas e hortaliças, diversas tecnologias são amplamente utilizadas. Por exemplo: o armazenamento sob refrigeração, o uso de ventilação forçada, a utilização de adsorventes de etileno, a conservação em atmosfera controlada, a aplicação de coberturas comestíveis, etc., mas, estas técnicas podem resultar em um alto custo e até se tornarem inviáveis em muitos casos. Outras considerações, como por exemplo, no uso de luz UV-C para remover o etileno ocorre a formação de ozônio, gás tóxico que pode ocasionar danos na aparência de frutos e também ocasionar danos à saúde humana (DE CHIARA et al., 2015; KELLER et al., 2013; LOURENÇO et al., 2017; NIELSEN et al., 2015). Neste sentido, o desenvolvimento de um sistema de controle de etileno que opere a temperatura ambiente, com baixo custo, que não gere produtos indesejados como o ozônio, e que não cause danos diretos aos produtos a serem conservados é um desafio atual nesta área.

A reação de fotocatálise ocorre na superfície de materiais semicondutores como o TiO<sub>2</sub> que quando irradiado por uma radiação com comprimento de onda suficiente para ativação do fotocatalisador, resulta na transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron (e<sup>-</sup>) - lacuna (h<sup>+</sup>), posteriormente uma serie de reações de redução e oxidação resultam na oxidação de etileno, formando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (KELLER et al., 2013), de acordo com a equação (1).



A utilização de uma tecnologia com baixos potencial poluidor e custo de implantação, e que seja eficiente como a fotocatálise, um processo oxidativo avançado que utiliza um catalisador que é ativado por luz (MOREIRA et al., 2016), pode ser uma técnica promissora para o controle de etileno de ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças.

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência do uso da fotocatálise na eliminação de etileno produzido por frutas, usando como modelo tomates cereja (*S. lycopersicum L.*).



## 2 Metodologia

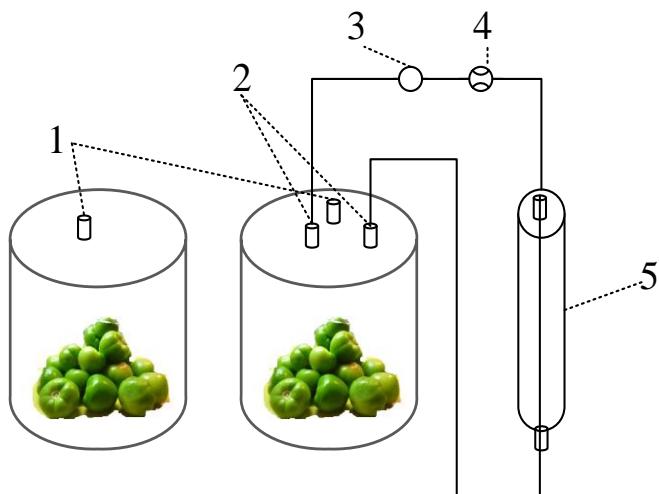
### 2.1 Produção biológica e oxidação fotocatalítica de etileno

Duas amostras de 500 g de tomate cereja cada foram colocadas em recipientes de vidro hermeticamente fechados. O volume de cada recipiente era de 3,25 litros. Um dos recipientes foi mantido fechado e o outro foi ligado ao reator fotocatalítico por uma tubulação (Figura 1).

Uma bomba de circulação de ar, com vazão volumétrica de 30 ml por minuto foi utilizada para recircular o ar do recipiente através do reator fotocatalítico desenvolvido para eliminação de etileno (BASSO et. al., 2017) e retornar novamente no recipiente. Testes preliminares foram realizados para garantir o pleno funcionamento do sistema de circulação de ar, onde não foi observado vazamento de gás do sistema. Os tomates foram mantidos a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) durante 310 minutos.

Foram coletadas amostras de gases (100 $\mu\text{l}$  cada) do interior do recipiente através de um septo de silicone posicionado na parte superior do recipiente. As amostras do gás do interior dos recipientes foram coletadas a cada 10 minutos por um período total de 310 minutos, usando uma seringa com um volume de 250  $\mu\text{L}$ , e a concentração de etileno e dióxido de carbono foi determinada logo após a coleta utilizando o mesmo equipamento.

Figura 1 – Representação esquemática do aparato experimental usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates cereja. 1) septo para coleta de amostra do gás, 2) entrada e saída do gás, 3) bomba de ar, 4) medidor de vazão e 5) reator fotocatalítico.



Valores de taxa de produção de etileno foram calculadas levando em conta o volume do recipiente utilizados, a concentração de etileno presente no interior do compartimento em contato com os tomates e a massa de fruta (tomate cereja), os resultados foram expressos em  $\mu\text{L}$  de etileno por kg de tomate por hora ( $\mu\text{L}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$ ) e os valores de concentração volumétrica de etileno e de dióxido de carbono foram expressos em partes por milhão (ppmv). Foi avaliada a taxa de produção de etileno e a eficiência na eliminação de etileno via oxidação fotocatalítica. Os experimentos foram realizados em duplicata e o valor médio obtido apresentado.



## 2.2 Amostragem e análise dos gases

Amostras de gases na entrada e saída do reator foram coletadas manualmente usando uma seringa de 250 mL GASTIGHT® (1725RN, Hamilton). A coleta dos gases foi realizada em tempos regulares e a análise da concentração realizada imediatamente após a coleta.

Para determinação da concentração de gases foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massas (GC/QP 2010 Plus, Shimadzu). No cromatógrafo foi utilizado uma coluna capilar do tipo camada porosa aberta tubular (PLOT), com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de filme de 15 µm. A coluna capilar é composta por polímero divinilbenzeno, o qual atua como fase estacionária (Supel-Q-Plot, Supelco). Esta coluna foi utilizada por ser capaz de separar Ar (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) de dióxido de carbono e outros hidrocarbonetos na mesma amostra e sob temperatura ambiente facilitando assim a realização de experimentos que necessitem a detecção e quantificação de dióxido de carbono e de etileno simultaneamente.

A temperatura de operação do cromatógrafo gasoso foi uma isoterma de 28°C e a temperatura do injetor 120°C. O injetor foi ajustado para operar no modo Split na razão de 1:10 utilizando o gás Hélio (99,99% pureza, White Martins) como gás de arraste a uma vazão volumétrica constante de 1,33 mL·min<sup>-1</sup>. Os parâmetros do espectrômetro de massas foram: temperatura da interface 250°C, energia de ionização 70 eV.

Inicialmente foram realizadas análises de aquisição dados através da busca e identificação de íons utilizando o modo de análise em varredura (SCAN) no intervalo de 10 a 200 m/z (relação massa/carga do íon), para detecção de todos compostos presentes nas amostras. Nesta etapa, após obtido o cromatograma da análise de SCAN foi realizada uma busca utilizando a base de dados da biblioteca NIST sendo identificados os picos referentes ao dióxido de carbono (tempo de retenção 1,4 minutos) e etileno (tempo de retenção 1,75 minutos). Posteriormente para identificação e quantificação de etileno e dióxido de carbono foram monitorados os íons 28 e 44 respectivamente (nos respectivos tempos de retenção de cada composto) utilizando o modo de monitoramento de íon seletivo (SIM) que permite um aumento da sensibilidade do equipamento (BATTISTI et.al.,2016; HARRIS, 2012).

Os valores de concentração volumétrica de etileno e dióxido de carbono foram quantificados usando um padrão de calibração externo. O limite de quantificação (menor quantidade que pode ser medida com exatidão razoável) para o método utilizado era de aproximadamente 50 ppb para etileno e dióxido de carbono, valores calculados de acordo com metodologia proposta por Harris (2012). O tempo total de cada análise era de dois minutos.

A metodologia de análise, a escolha da coluna cromatográfica, assim como o desenvolvimento do método cromatográfico foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina. Para tanto foram otimizados os parâmetros de operação do cromatógrafo gasoso assim como os do espectrômetro de massas.

## 3 Resultados

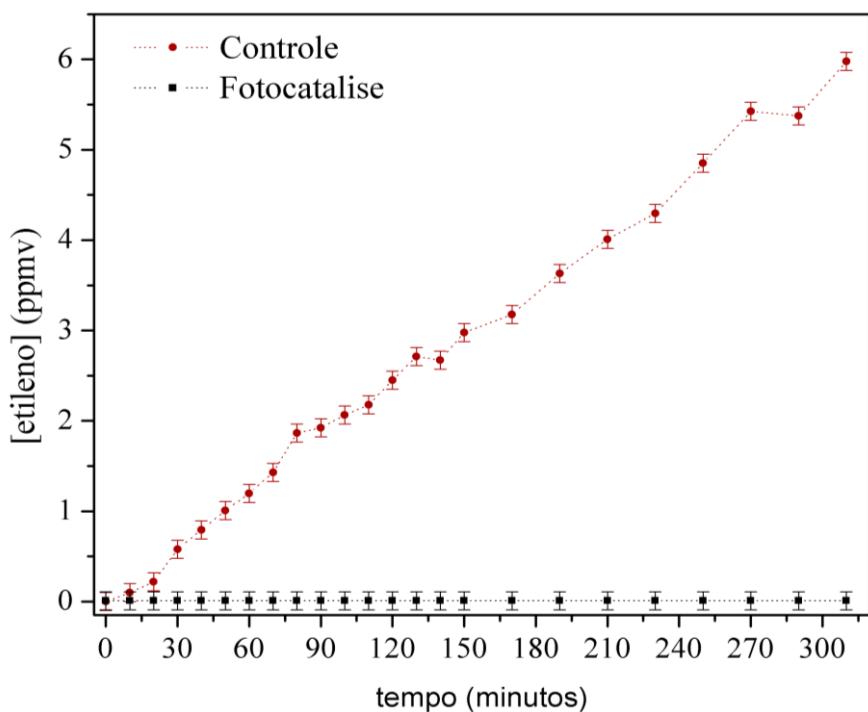
A figura 2 mostra os valores de concentração volumétrica de etileno dentro do recipiente sem e com circulação de ar através do reator fotocatalítico.

Nos testes realizados, a produção de etileno observada para tomates cereja foi de aproximadamente  $7,08 \pm 0,11 \mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  os resultados estão de acordo com a literatura, tomate é classificado com uma mediana taxa de produção de etileno (FAGUNDES et al., 2015; KELLER et al., 2013). Assim, realizando um experimento onde foi aplicado a técnica de



eliminação do etileno em ambientes de estocagem de frutas, o uso do reator desenvolvido com um sistema de circulação de ar possibilitou manter os valores de concentração de etileno no interior do recipiente próximo a zero.

Figura 2 – Concentração volumétrica de etileno sem (Controle) e com circulação de gás através do reator photocatalítico (Fotocatálise). Valores para 500g de tomates, volume do recipiente 3,2 litros.



Para isto foi utilizado uma vazão volumétrica de  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , e um filme de photocatalisador de aproximadamente  $3,26 \times 10^{-7} \text{ m}$  de espessura, um valor de intensidade luminosa de  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Estes valores foram previamente calculados levando em conta a taxa de produção de etileno pela fruta e a taxa de oxidação photocatalítica obtida estudando os valores de intensidade luminosa, vazão volumétrica, concentração inicial e espessura do filme de photocatalisador depositado na superfície do fotoreator. No experimento realizado com a recirculação do gás através do reator não foi detectado etileno, entretanto no recipiente sem recirculação de ar através do reator photocatalítico a concentração volumétrica de etileno observada foi de  $6 \pm 1 \text{ ppmv}$ .

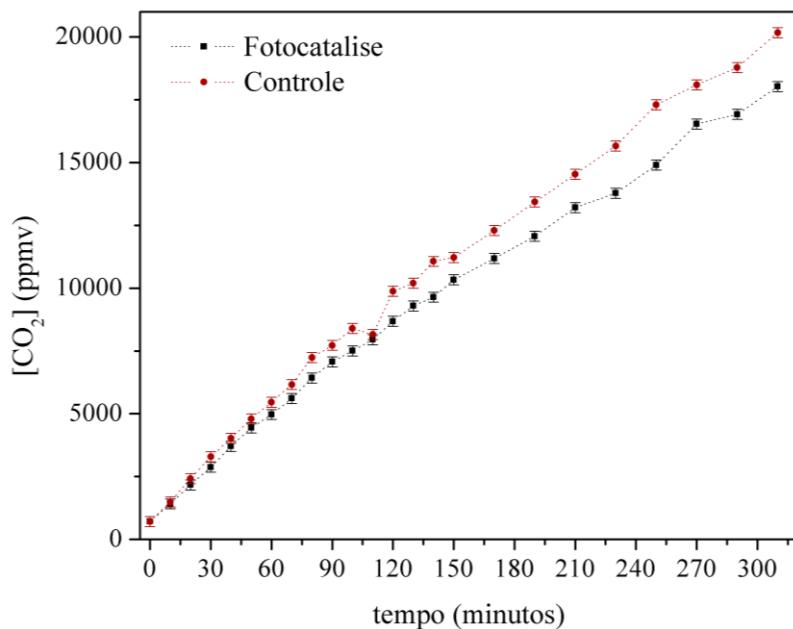
A concentração volumétrica de dióxido de carbono no recipiente com utilização da photocatálise foi menor que no recipiente sem eliminação de etileno, possivelmente devido a redução na taxa de respiração. Apresentando uma diferença de 2144 ppmv, ou seja, aproximadamente 10% a menos que no compartimento com eliminação de etileno via photocatálise, este resultado pode ser devido a menor concentração de etileno neste recipiente que possibilitou uma redução na taxa de respiração da fruta (Figura 3).



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 3 – Concentração volumétrica de dióxido de carbono sem e com circulação de gás através do reator photocatalítico. Valores para 500g de tomates cereja, volume do recipiente 3,2 litros.



Devido a boa performance observada neste estudo preliminar da utilização da fotocatálise na oxidação de etileno, mais estudos serão realizados com o objetivo de avaliar o efeito do aumento de escala. Um estudo multidisciplinar que une aspectos relacionados a engenharia química como o projeto e otimização de um reator para fotocatálise heterogênea, assim como aspectos relacionados a qualidade e também nas possíveis alterações físicas químicas nos produtos a serem armazenados. Assim é necessário avaliar se a eliminação do etileno do ambiente de armazenamento e transporte de frutas é capaz de retardar a maturação de frutas, como apresentados em alguns estudos preliminares (DE CHIARA et al., 2015; KELLER et al., 2013; LOURENÇO et al., 2017). Assim a realização de um estudo mais detalhado avaliando parâmetros de qualidade dos frutos com eliminação de etileno via fotocatálise.

## 4 Conclusões

A oxidação photocatalítica de etileno utilizando a fotocatálise pode ser utilizado para a manutenção de valores de concentração volumétrica de etileno próximo a zero e assim prolongar o tempo de vida de prateleira de frutas, como por exemplo o tomate reduzindo assim o desperdício de alimentos ocasionado pela maturação acelerada dos frutos em contato com o etileno.

## Referências

- BASSO, A., MOURA-NICKEL, C. D., COSTA, R. L., SOARES, D., MOREIRA, R. F. P. M., JOSE, H. J. Oxidação photocatalítica de eteno em um reator tubular espiral de fluxo contínuo. IN: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017. Ouro Preto.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

BATTISTI, A. P., BASSO, A., BUSTOS, Y. N. L., MOREIRA, R. F. P. M., JOSE, H. J. Desenvolvimento e avaliação de uma tinta fotocatalítica para degradação de tolueno gasoso. IN: III Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, 2016, Porto Alegre.

DE CHIARA, M. L. V. et al. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61–70, abr. 2015

FAGUNDES, C. et al. Effect of active modified atmosphere and cold storage on the postharvest quality of cherry tomatoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 73–81, nov. 2015.

FAO. **Food Loss and Waste Facts**. Disponível em: <[www.fao.org/save-food](http://www.fao.org/save-food)>. Acesso em: 11 ago. 2017.

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

HARRIS, C. D. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

KELLER, N. et al. 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.

LOURENÇO, R. E. R. S. et al. Photodegradation of ethylene by use of TiO<sub>2</sub> 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.

MOREIRA, R. F. P. M. ; TENORIO, M. R. ; BASSO, ALEX ; JOSE, H. J. . Degradação fotocatalítica de efluentes líquidos da indústria de pescados utilizando fotocatálise heterogênea. IN: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza.

NIELSEN, M. G. et al. 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.

YE, S. Y. et al. Photoelectrocatalytic decomposition of ethylene using TiO<sub>2</sub>/activated carbon fiber electrode with applied pulsed direct current square-wave potential. **Applied Surface Science**, 2015