



## **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 fitormônio 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 ( $C_2H_4$ ) 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,  $C_2H_4$ , 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 outros 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 fotocatalise ocorre na superfície de materiais semicondutores como o  $TiO_2$  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 ( $e^-$ ) - lacuna ( $h^+$ ), posteriormente uma serie de reações de redução e oxidação resultam na oxidação de etileno, formando dióxido de carbono ( $CO_2$ ) 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 fotocatalise, 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 fotocatalise na eliminação de etileno produzido por frutas, usando como modelo tomates cereja (*S. lycopersicum L.*).



## 2 Metodologia

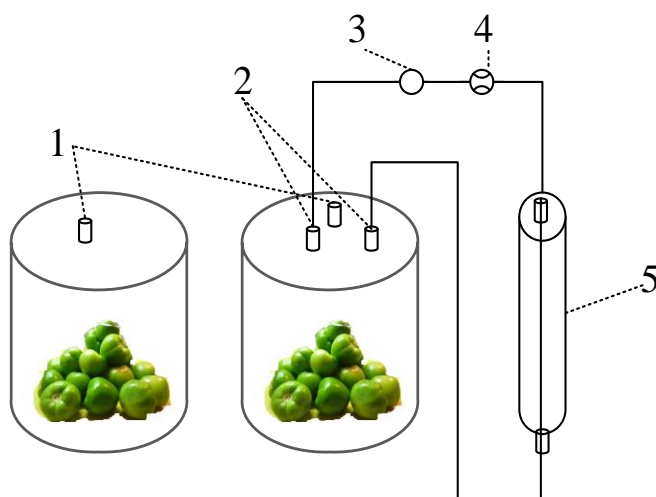
### 2.1 Produção biológica e oxidação fotocatalítica de etileno

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°C) durante 310 minutos.

Foram coletadas amostras de gases (100µl 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 µL, 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 µL de etileno por kg de tomate por hora ( $\mu\text{L.kg.h}^{-1}$ ) 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 utilizada 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  $\mu\text{m}$ . 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 ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ) 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  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 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

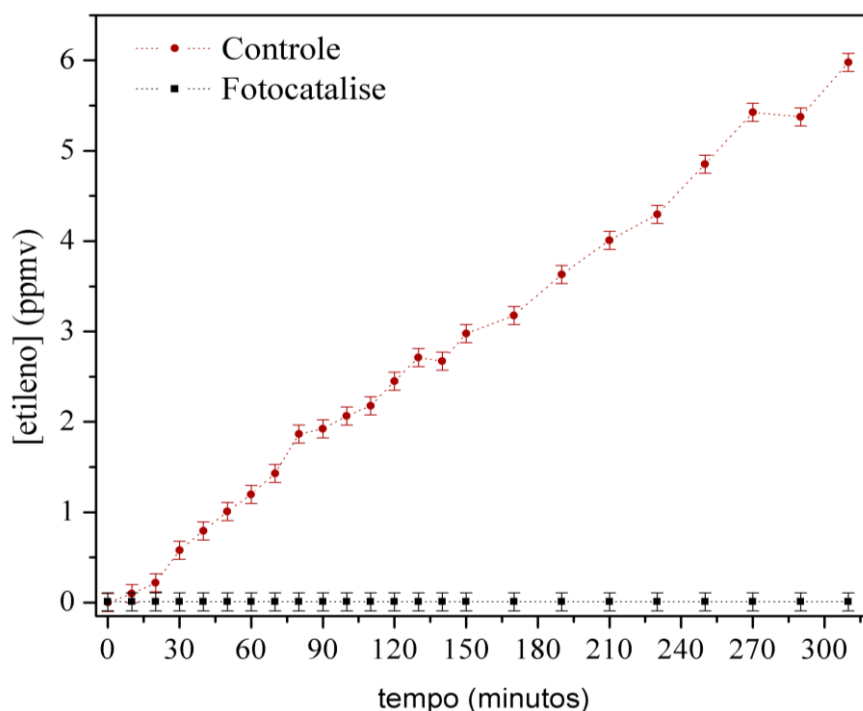
A figura 2 mostra os valores de concentração volumétrica de etileno dentro do recipiente sem e com circulação de ar através do reator fotocatalítico.

Nos testes realizados, a produção de etileno observada para tomates cereja foi de aproximadamente  $7,08 \pm 0,11 \mu\text{L}\cdot\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  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 fotocatalítico (Fotocatálise). Valores para 500g de tomates, volume do recipiente 3,2 litros.

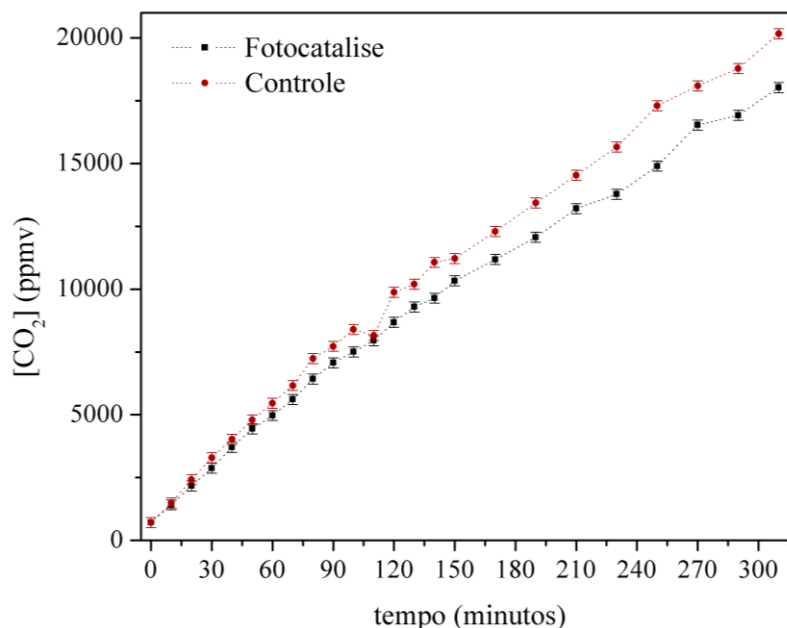


Para isto foi utilizado uma vazão volumétrica de  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , e um filme de fotocatalisador de aproximadamente  $3,26 \times 10^{-7} \text{ m}$  de espessura, um valor de intensidade luminosa de  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Estes valores foram previamente calculados levando em conta a taxa de produção de etileno pela fruta e a taxa de oxidação fotocatalítica obtida estudando os valores de intensidade luminosa, vazão volumétrica, concentração inicial e espessura do filme de fotocatalisador 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 fotocatalítico 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 fotocatálise 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 fotocatálise, este resultado pode ser devido a menor concentração de etileno neste recipiente que possibilitou uma redução na taxa de respiração da fruta (Figura 3).



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



Devido a boa performance observada neste estudo preliminar da utilização da fotocatalise na oxidação de etileno, mais estudos serão realizados com o objetivo de avaliar o efeito do aumento de escala. Um estudo multidisciplinar que una aspectos relacionados a engenharia química como o projeto e otimização de um reator para fotocatalise heterogênea, assim como aspectos relacionados a qualidade e também nas possíveis alteração físico químicas nos produtos a serem armazenados. Assim é necessário avaliar se a eliminação do etileno do ambiente de armazenamento e transporte de frutos é capaz de retardar a maturação de frutos, 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 fotocatalise.

#### 4 Conclusões

A oxidação fotocatalítica de etileno utilizando a fotocatalise 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 fotocatalítica 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.





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  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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 fotocatalise 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  $\text{TiO}_2$ /activated carbon fiber electrode with applied pulsed direct current square-wave potential. **Applied Surface Science**, 2015