



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**REMOVEDORES DE ETILENO BASEADOS EM PLATAFORMAS NANOMÉTRICAS
DE SÍLICA E ALUMINA IMPREGNADAS COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO
PARA APLICAÇÕES EM PÓS-COLHEITA DE FRUTAS E HORTALIÇAS**

Poliana Cristina Spricigo

Orientadores:

Prof. Dr. Marcos David Ferreira

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**REMOVEDORES DE ETILENO BASEADOS EM PLATAFORMAS NANOMÉTRICAS
DE SÍLICA E ALUMINA IMPREGNADAS COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO
PARA APLICAÇÕES EM PÓS-COLHEITA DE FRUTAS E HORTALIÇAS**

Poliana Cristina Spricigo

Orientadores:

Prof. Dr. Marcos David Ferreira

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa

Tese submetida a banca examinadora como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Biotecnologia, no curso de pós-
graduação em Biotecnologia.

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S769r Spricigo, Poliana Cristina
Removedores de etileno baseados em plataformas
nanométricas de sílica e alumina impregnadas com
permanganato de potássio para aplicações em pós-
colheita de frutas e hortaliças / Poliana Cristina
Spricigo. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
122 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Nano-sílica. 2. Nano-alumina. 3. Coloração. I.
Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Poliana Cristina Spricigo, realizada em 30/03/2015:

Prof. Dr. Marcos David Ferreira
Embrapa

Profa. Dra. Cristiane Maria Ascari Morgado
UNIRP

Prof. Dr. Angelo Pedro Jacomino
USP

Profa. Dra. Cristiane Sanchez Farinas
Embrapa

Prof. Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis
UFSCar

Ao meu pai José, minha mãe Angela e meu irmão Paulo por serem responsáveis por tudo que sou, pelos ensinamentos, apoio, carinho e confiança.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dr. Marcos David Ferreira e Dr. Daniel Souza Corrêa pela oportunidade de realizar o doutorado, pela amizade, por acreditarem na minha capacidade, por todos esses anos de convivência e todos os ensinamentos compartilhados. Obrigada por fazerem parte do meu crescimento profissional e pessoal!

A Embrapa Instrumentação e pesquisadores que colaboraram e permitiram o desenvolvimento deste trabalho em seus laboratórios. A todos os funcionários, estagiários e bolsistas, foi uma satisfação trabalhar com todos vocês.

A Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de estudo e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia.

A University of Florida, ao Dr. Jeffrey Karl Brecht pela possibilidade de desenvolver parte do doutorado em seu laboratório e a Kim Cordasco pelo auxílio nas análises. Ao Steve Sargent e Adrian Zhang pela amizade. A Vanessa pela amizade e convivência em Gainesville-FL.

Aos membros da banca examinadora, por aceitar o convite, pelas correções e sugestões que contribuem para a melhoria deste trabalho.

A todos que estão ou passaram pelo laboratório de pós-colheita da Embrapa Instrumentação: Marcela, Fernanda, Karla, Karen, Jéssica, Guga, Amanda, Gabi, Carol, Douglas, Marília, Willian, Thaís, Aline, Eliane e Brenda. Obrigada pela ajuda, pela companhia, pelos conselhos, risadas e por toda a convivência ao longo desses anos.

A Lucimeire pelo companheirismo, pela amizade, pela confiança, pelas risadas, por ter sempre uma palavra de incentivo.

A Joana, Viviane, Silviane, Alice, Mattêo, Adriana e Paulinho pelo suporte ao longo dos experimentos. Vocês foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho. À Milene pela ajuda inestimável nas análises estatísticas.

A Stella por sempre fazer parte da minha vida, por dividir todos os momentos e torná-los invariavelmente mais agradáveis.

Ao Wiliam, por me acompanhar nesta jornada e auxiliar no que for preciso.

A todos os meus amigos e familiares que torcem por mim.

A Claudia da PPG-Biotec pelo auxílio em relação aos assuntos da pós-graduação.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche nos Estados Unidos.

A Capes pela bolsa de doutorado no Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIACÕES.....	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVO.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. REVISO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Perdas pós-colheita de produtos hortícolas.....	22
3.2. Etileno.....	23
3.2.1. Tomate como modelo de estudo para produção de etileno.....	28
3.3. Removedores de etileno.....	29
3.4. Sensores colorimétricos de etileno.....	32
3.4.1. Sistema de avaliação da coloração dos sensores.....	34
3.5. Nanotecnologia.....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1. Materiais.....	38
4.2. Sequência metodológica e descrição dos experimentos:.....	39
4.2.1. Síntese de nanoprticulas de sílica.....	40

4.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).	41
4.2.1.2. Tratamento com ácido nítrico (HNO ₃).....	41
4.2.2. Padronização da produção de etileno	41
4.2.2.2. Quantificação da produção de etileno durante a pós-colheita em produto hortícola modelo: tomate.....	41
4.2.2.3. Produção e padronização de etileno em laboratório.....	43
4.2.3. Caracterização das plataformas e avaliação da impregnação de KMnO ₄	44
4.2.3.2. Caracterização das plataformas dos removedores de etileno.	44
4.2.3.2.1. Método de adsorção/dessorção de N ₂ – Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	44
4.2.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).	45
4.2.3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura	45
4.2.3.3. Caracterização dos sachês comerciais removedores de etileno.	45
4.2.3.3.1. Quantificação de KMnO ₄ em sachês comerciais.	45
4.2.3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura com de raio-X por energia dispersiva (EDS).	45
4.2.3.4. Avaliação de métodos de impregnação de KMnO ₄ nas plataformas.....	46
4.2.4. Avaliação da remoção de etileno pelas plataformas nanométricas.	46
4.2.4.1. Testes de eficiência de remoção de etileno variando as plataformas, concentrações de KMnO ₄ e umidade relativas em sistema fechado.....	46
4.2.4.2. Coloração	48
4.2.4.3. Gabarito plataforma, concentração de KMnO ₄ , umidade relativa e coloração dos removedores de etileno.....	48
4.3. Análise estatística.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Síntese de nanopartículas de sílica.....	50
5.1.1. Tratamento com ácido nítrico (HNO ₃).....	55
5.2. Padronização da produção de etileno	56
5.2.1. Quantificação da produção de etileno na pós-colheita em produto hortícola.....	56
5.2.2. Produção e padronização de etileno em laboratório.....	59
5.3. Caracterização das plataformas e avaliação da impregnação de KMnO ₄	61
5.3.1. Caracterização das plataformas dos removedores de etileno.	61
5.3.2. Caracterização dos sachês comerciais removedores de etileno.....	64
5.3.3. Avaliação de métodos de impregnação de KMnO ₄ nas plataformas.....	67

5.4. Avaliação da remoção de etileno pelas plataformas nanométricas	68
5.4.1. Testes de eficiência de remoção de etileno variando plataformas, concentrações de KMnO_4 e umidade relativas em sistema fechado.	68
5.4.2. Coloração	82
5.4.3. Gabarito relacionando plataformas, concentrações de KMnO_4 , umidades relativas e coloração dos removedores de etileno.	88
6. CONCLUSÕES	95
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXO I.....	103
ANEXO II.....	115
ANEXO III.....	120

LISTA DE FIGURAS

- Fig 1.** Produção de etileno ao longo do tempo para frutos climatéricos (Imagem adaptada de Jedermann et al., 2006).....25
- Fig 2.** Rota biossintética de etileno e ciclo de Yang em plantas superiores (Imagem retirada de Taiz e Zeiger, 2004).....26
- Fig 3.** Modelo de algumas opções disponíveis para o controle do etileno durante a pós-colheita, promovendo ou inibindo sua produção e/ou ação (Imagem adaptada de Abeles et al., 1992).....27
- Fig 4.** Seção transversal de um tomate multiloculado. Fonte: Imagem adaptada de CEAGESP (2003).....28
- Fig 5.** Sílica impregnada com (a) [PdCl₂] ou (b) [PtCl₂] antes e após a exposição ao gás de etileno (Imagem adaptada de Cabanillas-Galán et al., 2008).....32
- Fig 6.** Espaço de cor CIE L* a* b*34
- Fig 7.** Sequência metodológica para desenvolvimento do removedor de etileno.....39
- Fig 8.** Síntese de nanopartículas de sílica.....40
- Fig 9.** Classificação da coloração em tomates de mesa (Imagem retirada da AMS, 1991).....42
- Fig 10.** Estádio de maturação de referência para colheita de tomates (Imagem retirada da AMS, 1991).....42
- Fig 11.** Tomate acondicionado em recipiente fechado por 1h para retirada de amostras para determinação de etileno.....43
- Fig 12.** Produção do gás etileno a partir da degradação do ethepon (ácido 2-cloroetilfosfônico) em meio alcalino (Imagem de Calbo et al., 2010).....43
- Fig 13.** Impregnação das plataformas com KMnO₄ (1) e representação do teste de eficiência de remoção do etileno: 2(A) inserção da plataforma impregnada no frasco e injeção de etileno; 2(B) retirada de amostra para cromatografia gasosa 1h após a injeção; 2(C) retirada de amostra para cromatografia gasosa após 24h da injeção.....47
- Fig 14.** Termo higrômetro utilizado para temperatura e UR ao longo dos experimentos.....47
- Fig 15.** Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 1,1 mL de NH₄OH. Secagem em estufa: gráfico **A**. Secagem por liofilização: gráfico **B**.....50

- Fig 16.** Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 1,1 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100nm.....51
- Fig 17.** Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 2,2 mL de NH_4OH . Secagem em estufa: gráfico **C**. Secagem por liofilização: gráfico **D**.....52
- Fig 18.** Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 2,2 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100nm.....53
- Fig 19.** Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 3,3 mL de NH_4OH . Secagem em estufa: gráfico **E**. Secagem por liofilização: gráfico **F**.....54
- Fig 20.** Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 3,3 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100nm.....54
- Fig 21.** Diâmetro médio das partículas de nano-sílica em função da quantidade de NH_4OH (mL) utilizado na síntese e o método de secagem.....55
- Fig 22. A.** Tratamento da nano-sílica sintetizada (1g) com excesso de ácido nítrico. **B.** Nano-sílica sintetizada impregnada com 10% de KMnO_4 tratada com HNO_3 (à esquerda) e sem tratamento (à direita), após 5 min da impregnação.....56
- Fig 23.** Aparência dos tomates ao longo de 7 dias de armazenamento pós-colheita (dia 0 à esquerda ao dia 7 à direita)57
- Fig 24.** Produção de etileno em tomates ao longo de 7 dias de armazenamento pós-colheita ($\mu\text{L C}_2\text{H}_4 / \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) ($T=\pm 22^\circ\text{C}$, $\text{UR}=60\%$).....58
- Fig 25.** Reator para produção de etileno. À esquerda, indicado pela seta, o etileno produzido no erlenmeyer e aprisionado pela água do sistema.....59
- Fig 26.** Produção de etileno em reator em laboratório.60
- Fig 27.** Micrografia eletrônica de varredura de partículas de sílica. (A) 10.000x - 1 μm e (B) 30.000x - 100 nm.....61
- Fig 28.** Micrografia eletrônica de varredura de partículas de nano-sílica. (A) 20.000x - 1 μm e (B) 300.000x - 10 nm.....62
- Fig 29.** Micrografia eletrônica de varredura de partículas de alumina comercial. (A) 2.000x - 10 μm e (B) 5.000x - 1 μm63

- Fig 30.** Micrografia eletrônica de varredura de partículas de nano-alumina. 250.000x – 100nm.....63
- Fig 31.** Espectro de energia dispersiva de raios X em amostra do Removedor A (acima) e Removedor B (abaixo).....65
- Fig 32.** Micrografia eletrônica de varredura de amostras do sachê Removedor A. (A) 50x - 500 μ m. (B) 5.000x - 5 μ m.....66
- Fig 33.** Micrografia eletrônica de varredura de amostras do sachê Removedor B. (A) 50x - 500 μ m e (B) 5.000x - 5 μ m.....67
- Fig 34.** Absorção de etileno (%) em sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.....70
- Fig 35.** Absorção de etileno (%) em nano-sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (C) e 24h (D) após a injeção de etileno.....72
- Fig 36.** Absorção de etileno (%) em nano-sílica sintetizada impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (E) e 24h (F) após a injeção de etileno.....74
- Fig 37.** Absorção de etileno (%) em alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (G) e 24h (H) após a injeção de etileno.....76
- Fig 38.** Absorção de etileno (%) em nano-alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (I) e 24h (J) após a injeção de etileno.....78
- Fig 39.** Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas para amostragem de 1h.....81
- Fig 40.** Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas para amostragem de 24h.....82

LISTA DE TABELAS

Tab 1. Classificação de frutas e hortaliças segundo a produção de etileno (Kader, 2002).....	24
Tab 2. Materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.....	38
Tab 3. Total da produção de etileno em tomates Tasti-Lee® ao longo do armazenamento pós-colheita (dia 0 ao dia 7) ($T=\pm 22^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=60\%$).....	58
Tab 4. Resultados da análise BET para as nanopartículas de sílica, nano-sílica sintetizada e nano-alumina.	64
Tab 5. Cromaticidade (C) das plataformas impregnadas com auxílio de cadinho e pistilo (seco) e em solução.	67
Tab 6. Absorção de etileno (%) em sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.....	69
Tab 7. Absorção de etileno (%) em nano-sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.....	71
Tab 8. Absorção de etileno (%) em nano-sílica sintetizada impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.....	73
Tab 9. Absorção de etileno (%) em alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.	75
Tab 10. Absorção de etileno (%) em nano-alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.	77
Tab 11. Equação para absorção de etileno (z) dependente da umidade relativa (x), concentração de KMnO_4 (y) e tempo de amostragem.....	80
Tab 12. Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.....	81
Tab 13. Coloração da sílica impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....	83
Tab 14. Coloração da nano-sílica impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta a etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....	84
Tab 15. Coloração da nano-sílica sintetizada impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....	85
Tab 16. Coloração da alumina impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....	86

- Tab 17.** Coloração da nano-alumina impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....87
- Tab 18.** Coloração do Removedor A exposto ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.....88
- Tab 19.** Coloração da sílica, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).....89
- Tab 20.** Coloração da nano-sílica, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).....90
- Tab 21.** Coloração da nano-sílica sintetizada, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).....91
- Tab 22.** Coloração da alumina, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).....92
- Tab 23.** Coloração da nano-alumina, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).....93
- Tab 24.** Coloração do Removedor A, com variações de UR (%) e absorção de etileno (%).....94
- Tab 25.** Plataformas com melhor eficiência de remoção de etileno e alta diferença de coloração (ΔE).....94

LISTA DE ABREVIACOES

Si: sílica

Al: alumina

Nano-Si: nanoprtculas de sílica

Nano-Si Sint: nanoprtculas de sílica sintetizadas

Nano-Al: nanoprtculas de alumina

NH₄OH: hidróxido de amônio

KMnO₄: permanganato de potássio

BET: método de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

C₂H₄: etileno

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

EDS: Energia dispersiva de raios X

CIE: Commision Internationale de l'Eclairage

C: cromaticidade

ΔE : diferença de coloração

RESUMO

Os produtos hortícolas são uma importante fonte de alimentação para população global. Todavia, ainda são registrados elevados índices de perdas desses alimentos, devido a sua alta perecibilidade após a colheita. O etileno é um hormônio vegetal que regula aspectos como o crescimento, desenvolvimento, maturação e senescência de plantas e seus órgãos. A produção de etileno varia de acordo com o tipo de fruta e hortaliça, sendo que seu controle pode prolongar a vida útil dos produtos hortícolas. Muitas tecnologias já foram desenvolvidas afim de controlar a síntese e reduzir o etileno produzido pelos frutos. Por exemplo, a oxidação do etileno por meio do uso de permanganato de potássio (KMnO_4) apresenta aplicação no armazenamento, transporte e comercialização. Geralmente o KMnO_4 é impregnado em plataformas porosas acondicionadas em sachês, visando a remoção do etileno dentro de embalagens. O etileno oxidado gera subprodutos, que após novas oxidações, será convertido em água (H_2O) e gás carbônico (CO_2). A utilização de nanopartículas mesoporosas, com diâmetros da ordem de 5 a 110 nm, como plataformas para adsorção de KMnO_4 permite que a oxidação do etileno seja realizada com maior eficiência, devido a maior área superficial de contato. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver absorvedores de etileno baseados em plataformas nanométricas (nano-sílica comercial, nano-sílica sintetizada em laboratório e nano-alumina comercial), impregnadas com permanganato de potássio (KMnO_4). Estas plataformas visam à remoção de etileno produzido por frutos durante a pós-colheita, as quais causam alterações de coloração do KMnO_4 durante a oxidação do etileno, e podem ser empregados como indicador colorimétrico de amadurecimento. O desempenho das plataformas de sílica e alumina nanométricas (comerciais e sintetizada) foram comparadas com sílica e alumina micrométricas (comerciais). Para a impregnação do KMnO_4 nas diferentes plataformas, foram utilizadas concentrações (em relação a massa das plataformas) de 0; 2,5; 5 e 10% de KMnO_4 , cujos valores selecionados representam a metade, o valor médio e o dobro do teor de permanganato encontrado em sachês absorvedores comerciais. Os testes foram realizados em umidades relativas de 45, 60, 75, e 90%, já que esta variável altera fortemente a oxidação do etileno pelo KMnO_4 . As plataformas impregnadas com diferentes concentrações de KMnO_4 em distintas UR, foram submetidas, em sistema fechado, a uma quantidade padronizada de 7480 μL de etileno produzida em laboratório. Após intervalos de 1h e 24h da injeção de etileno padrão, foram retiradas alíquotas para análise por cromatografia gasosa. A coloração foi aferida antes da

inserção das amostras em sistema fechado e após 24h. As nanopartículas de sílica, sílica sintetizada e alumina apresentaram desempenho superior na absorção de etileno em relação a sílica e alumina de tamanhos convencionais, especialmente quando a remoção foi avaliada em 1h. Dentre as nanopartículas testadas, a nanopartícula de alumina foi a mais eficiente, sendo capaz de eliminar o montante de etileno injetado após 1h, sob um intervalo maior de condições de UR e concentração de KMnO_4 . A coloração pode ser indicativa da oxidação do etileno nas plataformas testadas e de acordo com a maior diferença de coloração e melhor desempenho de absorção de etileno, as combinações mais indicadas foram: nano-sílica sintetizada + 10% de KMnO_4 e nano-alumina + 10% de KMnO_4 para UR=45%; nano-sílica + 10% de KMnO_4 e nano-alumina + 10% de KMnO_4 para UR=60%; nano-sílica + 10% de KMnO_4 , nano-alumina + 5 % de KMnO_4 e nano-alumina + 10% de KMnO_4 para UR=75 e 90%.

PALAVRAS-CHAVE: nano-sílica, nano-alumina, coloração.

ABSTRACT

ETHYLENE SCAVENGERS BASED ON SILICA AND ALUMINA NANOMETRICS PLATFORMS IMPREGNATED WITH POTASSIUM PERMANGANATE FOR APPLICATIONS IN POSTHARVEST OF FRUITS AND VEGETABLES

Horticultural crops are an important food source for global population. However, crops still show high rates of postharvest losses, due to its high perishability. Ethylene is a plant hormone that regulates aspects such as growth, development, maturation and senescence of plants and their organs. Ethylene production varies between crops and its control can extend the life of fruits and vegetables. Many technologies have been developed in order to control the synthesis and reduce ethylene produced by plants. Oxidation through potassium permanganate (KMnO_4) has application in storage, transportation and marketing. Typically, KMnO_4 is impregnated in porous platforms displaying high specific surface area, which are aimed at removing ethylene within packaging. Ethylene can be oxidized by KMnO_4 , which subproducts (after subsequent oxidation), can be converted into water (H_2O) and carbon dioxide (CO_2). The use of platforms based on mesoporous nanoparticles (with diameters of 5-110 nm) impregnated with KMnO_4 allows ethylene oxidation to be carried out more efficiently, once it increases the contact surface area. In this context, this study aimed at developing ethylene absorbers based on nanometric platforms (nanosilica and nanoalumina), associated with potassium permanganate (KMnO_4), to remove ethylene produced during postharvest and use color changes during ethylene oxidation as a colorimetric indicator. The performance of nanometric platforms was compared to conventional silica and alumina. The following KMnO_4 concentrations impregnated in the platforms were tested: 0; 2.5; 5 to 10%, which values are, respectively, half, equal and twice the values found in commercial ethylene removers. Since relative humidity is a factor that influences ethylene oxidation by KMnO_4 , the following UR were tested: 45, 60, 75, and 90%. The platforms impregnated with different KMnO_4 concentrations and subjected to several RH in closed system, were exposed to a standardized amount of ethylene produced in the laboratory. After 1h and 24h of exposition, injection aliquots were collected for analysis by gas chromatography. The color was measured before placing samples in the closed system and after 24 hours. The silica nanoparticles, synthesized silica and alumina showed superior performance for ethylene absorption, especially when aliquots removal was evaluated in 1h. Among the tested nanoparticles, alumina nanoparticles showed to be the most effective, being able to completely remove the ethylene after 1h, under a

greater variety of RH conditions and KMnO_4 concentrations. The most suitable combinations, in accordance with the highest color difference and high ethylene absorption performance were synthesized nano-silica + 10% KMnO_4 and nano-alumina + 10 % KMnO_4 for RH = 45%; nano-silica + 10% KMnO_4 and nano-alumina + 10% KMnO_4 for RH= 60%; nano-silica + 10% of KMnO_4 , nano-alumina + 5% KMnO_4 and nano-alumina + 10% KMnO_4 for RH= 75 and 90%.

KEYWORDS: nano-silica, nano-alumina, coloration.

1. INTRODUÇÃO

As perdas pós-colheita na produção de frutas e hortaliças são significativas e se evitadas poderiam contribuir para uma melhor distribuição e acesso a alimentos da população mundial. Em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, as perdas pós-colheita ocorrem principalmente entre as etapas de colheita do produto até a chegada na mesa do consumidor (Gustavsson et al., 2011). As implantações de ações para diminuir tais perdas são importantes pois estão ligadas a fatores sociais e econômicos, e podem garantir melhores produtos aos consumidores do mercado interno, assim como favorecer as exportações.

Uma forma de conservar a qualidade dos produtos hortícolas é controlar a produção de etileno, especialmente em frutos climatéricos, nos quais ocorre aumento na produção deste hormônio vegetal juntamente com a elevação do padrão respiratório (Kader, 2002). Em frutos climatéricos a alta produção de etileno, hormônio ligado ao amadurecimento, promove uma série de processos fisiológicos, entre eles o aumento da respiração, degradação da clorofila, produção de pigmentos como antocianinas e carotenoides, amaciamento da textura da polpa, conversão de açúcares e emissão de compostos voláteis (Chitarra e Chitarra, 2005). Desta forma, os frutos tornam-se mais suscetíveis a danos mecânicos e as injúrias causadas por manejos inadequados. Ainda, a submissão dos frutos a estresses eleva a produção do etileno para além dos níveis considerados biologicamente normais.

Diversas tecnologias já foram desenvolvidas para o controle do etileno, objetivando inibir sua síntese ou promover sua remoção. Uma forma de remover o etileno emitido pelos produtos hortícolas é através da utilização do permanganato de potássio (KMnO_4), um forte agente oxidante, impregnado em plataformas porosas (Wills e Warton, 2004). A junção entre o permanganato de potássio e a plataforma porosa, muitas vezes empregados em forma de sachês, permite que frutas e hortaliças tenham sua vida pós-colheita estendida, evitando o amadurecimento excessivo causado pela presença deste hormônio. Os removedores alteram sua coloração de roxa para marrom durante a oxidação do etileno. Isso ocorre devido a presença do KMnO_4 inicialmente que é reduzido a óxido de manganês (MnO_2), tipicamente de coloração marrom, sendo essa coloração sendo um indicativo da sua capacidade oxidante. A avaliação da eficiência da remoção do etileno pelo KMnO_4 é geralmente feita de modo indireto, a partir da qualidade final do produto hortícola em questão, e não em relação ao KMnO_4 consumido na reação química com o etileno. Ou seja, a produção de etileno não é relacionada com o conteúdo de permanganato de potássio oxidado,

apenas acompanhada ao longo da vida pós-colheita e o KMnO_4 restante também não é considerado para análise (Wills e Warton, 2004).

As plataformas empregadas como suporte ao permanganato de potássio podem variar, mas comumente são utilizados materiais inertes como vermiculitas, zeólitas, aluminas e sílicas gel. Todas essas plataformas têm como características desejáveis elevada porosidade e área superficial. A área superficial que a plataforma oferece, assim como a concentração de oxidante, determina a eficiência de remoção de etileno. A remoção do etileno por plataformas porosas impregnadas com permanganato de potássio também depende das condições de ambiente do produto armazenado, como temperatura e umidade relativa.

O desenvolvimento de removedores de etileno baseados em plataformas nanométricas, como nano-sílica e nano-alumina, permitem potencializar a capacidade oxidante do permanganato de potássio. Nanopartículas possuem extensa área superficial, aumentando a exposição do permanganato de potássio, assim como o contato com as moléculas de etileno. A partir da modificação mais evidente da coloração das plataformas impregnadas com KMnO_4 na presença de etileno, sensores desenvolvidos utilizando conceitos de nanotecnologia podem funcionar como indicadores do amadurecimento de produtos hortícolas. O elevado aumento da razão entre a área superficial e o volume de um nanomaterial tornam os efeitos de superfície mais importantes conferindo a essas materiais características específicas (Zarbin, 2007). Em função desses atributos, os nanomateriais podem gerar grandes oportunidades para aplicação de partículas de tamanhos controlados e otimizados de interesse na área agrícola e de alimentos.

Este trabalho objetiva melhorar a remoção do etileno pelo permanganato de potássio impregnado em nanopartículas de sílica e alumina e relacionar a absorção com a coloração dos removedores. Desta forma, a modificação da cor poderá ser utilizada como indicador da remoção do etileno e também do amadurecimento de frutas e hortaliças ao longo da pós-colheita.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Produzir e comparar sistemas absorvedores de etileno baseados em plataformas nanométricas impregnadas com permanganato de potássio (KMnO_4), visando a remoção do etileno produzido durante a pós-colheita, e utilizar as alterações de coloração durante a oxidação do etileno como indicador colorimétrico da capacidade de remoção.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de sílica para utilização como plataforma de removedores de etileno.
- Caracterizar as plataformas propostas para o desenvolvimento dos removedores: sílica, nano-sílica, nano-sílica sintetizada, alumina, nano-alumina.
- Caracterizar sachês comerciais removedores de etileno.
- Avaliar métodos de impregnação de KMnO_4 nas plataformas.
- Quantificar a produção máxima de etileno durante a pós-colheita em produto hortícola modelo: tomate.
- Produzir e padronizar etileno em laboratório.
- Testar a eficiência de remoção de etileno nas diversas plataformas, concentrações de KMnO_4 , umidade relativas e tempos de amostragem.
- Produzir um gabarito relacionando plataforma, concentração de KMnO_4 , umidade relativa, tempo de amostragem e coloração dos removedores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Perdas pós-colheita de produtos hortícolas

Os cenários dos sistemas agrícolas são dinâmicos e encontram-se em rápida expansão, principalmente nos países em desenvolvimento (Dasgupta et al., 2015). As mudanças climáticas, a urbanização, a utilização sustentável de recursos naturais e as questões ambientais são alguns dos principais desafios enfrentados pela agricultura moderna em todo o mundo. Estes problemas são ainda intensificados pelo aumento na demanda para alimentar uma população mundial estimada de 9 bilhões em 2050 (Chen e Yada, 2011).

Os produtos hortícolas configuram uma importante fonte de alimentação para população global. Contudo, aumentar a produção de frutas e hortaliças é uma solução primária para atender a demanda crescente de alimentos, seja aumentando a área plantada ou o rendimento de culturas. Viabilizar a chegada do alimento produzido até a população, através da redução de perdas e desperdícios com a adoção de soluções eficientes ao longo da cadeia produtiva, conforma uma das formas de garantir segurança alimentar e nutricional (Gustavsson et al., 2011).

Segundo Chitarra e Chitarra (2005) as perdas pós-colheita podem ser definidas como aquelas que ocorrem após a colheita em virtude da falta de comercialização ou do consumo de produto em tempo hábil; ou seja, resultante de danos à cultura, ocorridos após a sua colheita, acumulada desde o local da produção, somando-se aos danos ocorridos durante o transporte, o armazenamento, o processamento e /ou a comercialização do produto vendável. A qualidade desses produtos é determinada por uma vasta gama de características desejáveis, tais como valor nutricional, sabor, qualidade de processamento e prazo de validade. A manipulação de frutos requer compreensão dos processos fundamentais que determinam a sua formação, maturação e amadurecimento.

As tecnologias aplicadas em pós-colheita de frutas e hortaliças buscam manter a qualidade conservando a aparência, textura, sabor, valor nutritivo, segurança alimentar e também reduzir perdas qualitativas e quantitativas entre a colheita e o consumo. No entanto, perdas pós-colheita ocorrem em número expressivo e representam gasto de valiosos recursos utilizados na produção, como água e energia. Produzir alimentos que não são consumidos leva a emissões desnecessárias de dióxido de carbono, além de perda do valor econômico dos alimentos produzidos (Gustavsson, 2011; Costa et al., 2014).

Cerca de um terço dos produtos hortícolas produzidos não são consumidos pela população mundial e essas perdas refletem de forma significativa na quantidade de produto ofertado e na formação de preços finais (Kader e Rolle, 2004). Em países em desenvolvimento mais de 40% das perdas de alimentos ocorrem nas etapas de pós-colheita e processamento. Nestes países, medidas de controle devem ser adotadas da perspectiva do produtor, por meio de técnicas pós-colheita adequadas, programas de conscientização, melhoria das instalações de armazenamento e cadeia do frio (Gustavsson et al., 2011). Os danos mecânicos são as principais causas de perdas na qualidade e quantidade de mercadorias hortícolas frescas em todos os sistemas de manipulação (Kader e Rolle, 2004).

A adoção de tecnologias que reduzam as perdas pós-colheita tem consequência direta na disponibilidade de alimentos de qualidade. Esta razão, por si só, já justifica a relevância do tema. Contudo, a sua importância se estende indiretamente a diversos setores como economia, educação e meio ambiente. Eliminar perdas qualitativas e quantitativas de frutas e hortaliças pode significar também maior rendimento financeiro ao produtor, menores preços ao consumidor, possibilidade de aumento nas exportações, investimentos maiores na produção, modernização da logística de transportes, investimento em treinamentos e pesquisas sobre o aprimoramento das cadeias produtivas, além da preservação do meio ambiente por meio da utilização racional de água, solo e insumos agrícolas. O controle do amadurecimento de frutas e hortaliças pela redução da ação do etileno configura uma das formas de minimizar perdas de produtos hortícolas (Gustavsson et al., 2011).

3.2. Etileno

O etileno (C_2H_4), é um dos mais simples hidrocarbonetos insaturados existentes, sendo um composto volátil de importância particular como hormônio vegetal. Este composto volátil é emitido por plantas superiores, acionando e controlando mecanismos fisiológicos (Abeles et al., 1992; Chitarra e Chitarra, 2005; Cappellin et al., 2014). Deste modo, o etileno regula aspectos como o crescimento, o desenvolvimento, a maturação e a senescência de plantas e seus órgãos. É elicitador de respostas fisiológicas, como geotropismo, abscisão, amadurecimento, senescência, dormência e florescimento (Bleecker e Kende, 2000; Chitarra e Chitarra, 2005). A produção de etileno varia de acordo com o produto hortícola, e pode ser classificada entre muito baixa até muito alta (Tab 1):

Tab 1. Classificação de frutas e hortaliças segundo a produção de etileno (Kader, 2002).

Classificação	Faixa de produção (20°C) $\mu\text{L C}_2\text{H}_4 \cdot \text{kg.h}^{-1}$	Produtos
Muito baixa	<0,1	Alcachofra, aspargo, couve-flor, cereja, frutas cítricas, uva, jujuba, morango, romã, batata
Baixa	0,1-1,0	Amora, abacaxi, abóbora, berinjela, framboesa, melancia, pepino, quiabo.
Moderada	1,0-10,0	Banana, figo, goiaba, melão, lichia, manga, tomate.
Alta	10,0-100,0	Abacate, ameixa, damasco, kiwi, maçã, mamão, pêra, pêssego,
Muito alta	>100,0	Atemóia, maracujá, sapoti

Frutos climatéricos, que incluem produtos hortícolas como mamões, bananas e tomates, são caracterizadas por um aumento da síntese de etileno no estágio verde maduro e por um aumento concomitante na respiração. O amadurecimento é uma sequência de eventos bioquímicos que resultam na redução da clorofila, formação de pigmentos, modificação de aromas e tecidos e eventual abscisão do fruto (Bleecker e Kende, 2000). O amadurecimento dos frutos e o amolecimento são os principais atributos que contribuem para a perecibilidade de produtos hortícolas (Kader e Rolle, 2004). Em frutas e hortaliças, a inviabilidade de consumo pode ocorrer poucos dias após a colheita devido ao excesso de amadurecimento (Bapat et al., 2010).

O etileno é biologicamente ativo em concentrações mínimas, que podem variar de uma parte por milhão (ppm ou $1\mu\text{L.L}^{-1}$) a uma parte por bilhão (ppb ou nL.L^{-1}) (Kader, 2002). Apesar dessas concentrações relativamente baixas, estudos em uma grande variedade de frutas e hortaliças demonstraram que qualquer nível de etileno é considerado deletério, diminuindo a vida pós-colheita proporcionalmente ao aumento de sua concentração (Wills e Warton, 2004). O envolvimento do etileno no amadurecimento pós-colheita é amplamente conhecido e o aumento na sua biossíntese até concentrações que estimulam esse processo marca a transição entre as fases de desenvolvimento e senescência dos produtos hortícolas (Chitarra e Chitarra, 2005) (Fig 1).

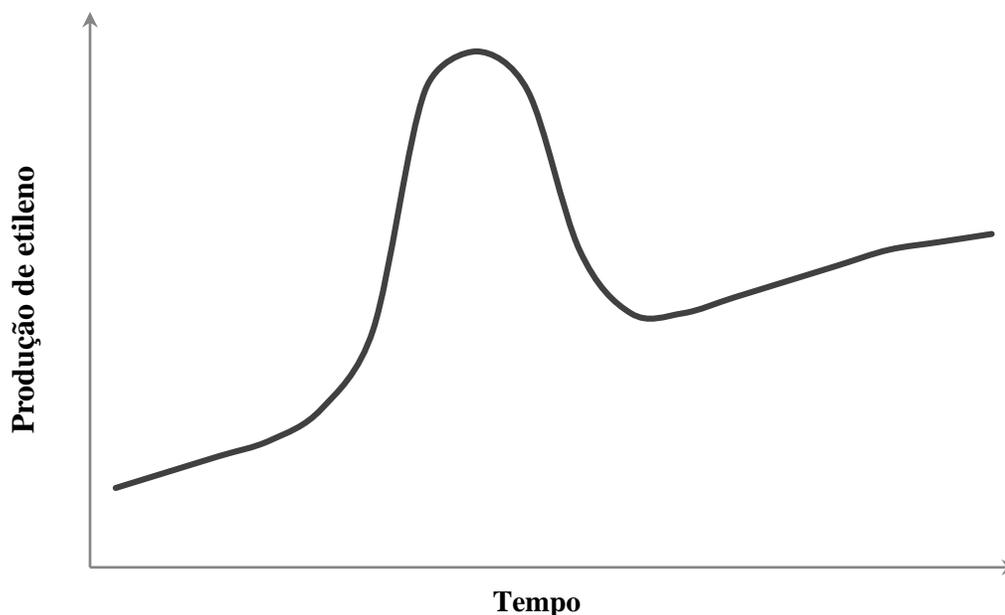


Fig 1. Produção de etileno ao longo do tempo para frutos climatéricos (Imagem adaptada de Jedermann et al., 2006).

O precursor chave do etileno em plantas superiores é a L-metionina, que se converte a S-adenosilmetionina (AdoMet ou SAM). A molécula SAM é clivada em duas partes, sendo uma reciclada, regenerando a L-metionina e a outra parte convertida a ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC). O ACC em condições aeróbias forma etileno, e portanto, a síntese de etileno é limitada ao suprimento de ACC (Bleecker e Kende, 2000; Chitarra e Chitarra, 2005). Ainda, estão envolvidas enzimas na biossíntese de etileno, que são a AdoMet sintetase, ACC sintase e ACC oxidase, que catalisam reações e regulam o amadurecimento dos frutos (Chitarra e Chitarra, 2005), conforme ilustrado na Fig 2.

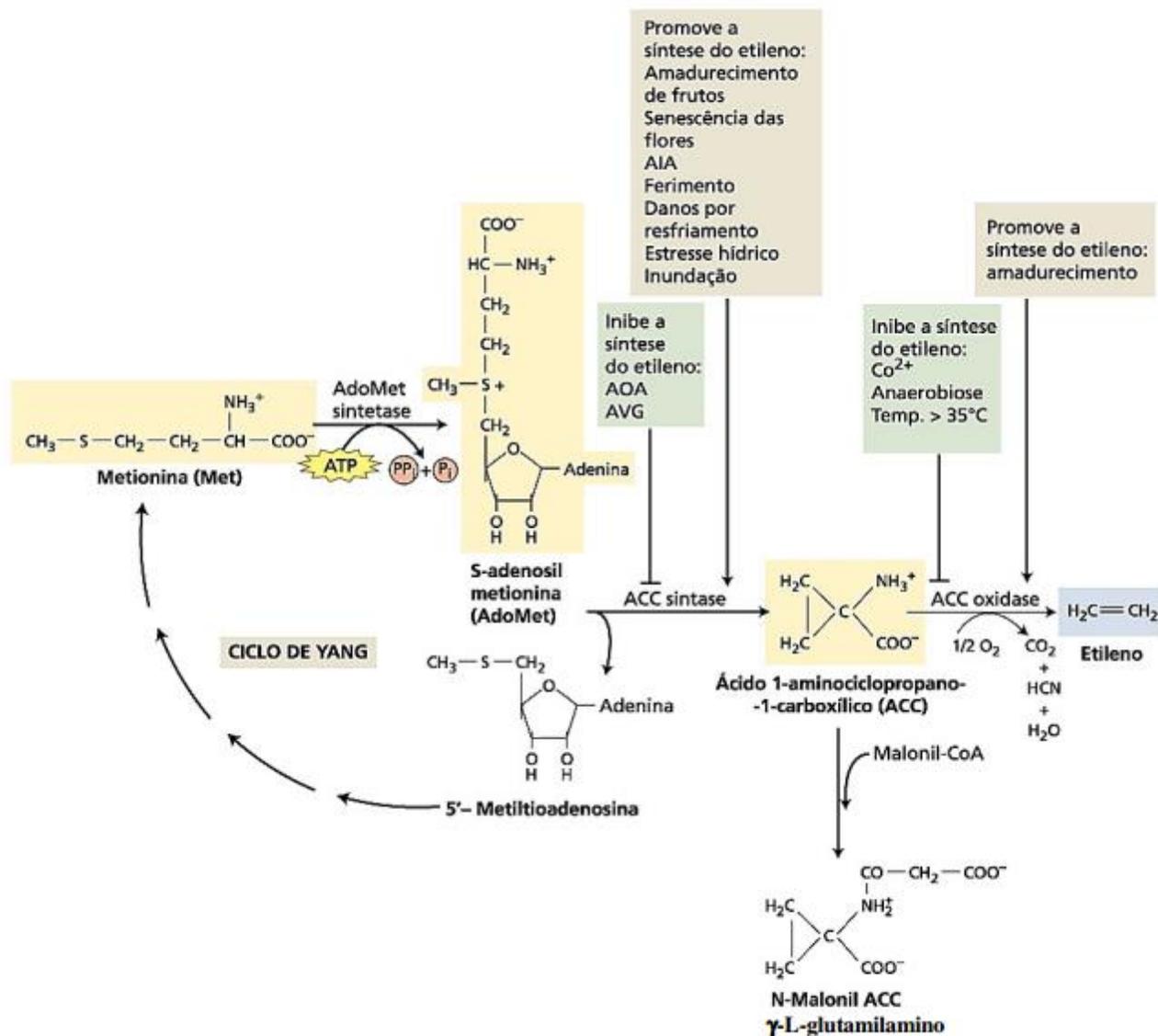


Fig 2. Rota biossintética de etileno e ciclo de Yang em plantas superiores (Imagem retirada de Taiz e Zeiger, 2004).

A redução e/ou eliminação do etileno no ambiente pode ser realizada por diversas tecnologias. Entre algumas técnicas encontram-se a utilização de inibidores da formação de enzimas ACC sintase, como a aminoetoxivinilglicina (AVG); a utilização de antagonistas que se ligam ao sítio ativo do etileno, como no caso do 1-metilciclopropeno (1-MCP); oxidação do etileno

por luz ultravioleta ou ozônio; regulação do metabolismo de atmosfera controlada/modificada; a utilização de removedores de etileno contendo oxidantes como o permanganato de potássio e a mais comum delas o controle por meio da refrigeração (Kader e Rolle, 2004) (Fig 3). Com a crescente consciência da necessidade de diminuir o consumo de energia tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental, reduzir a concentração de etileno utilizando tecnologias alternativas a energia elétrica é uma forma de garantir a manutenção da qualidade e oferta de alimentos (Wills et al., 2014).

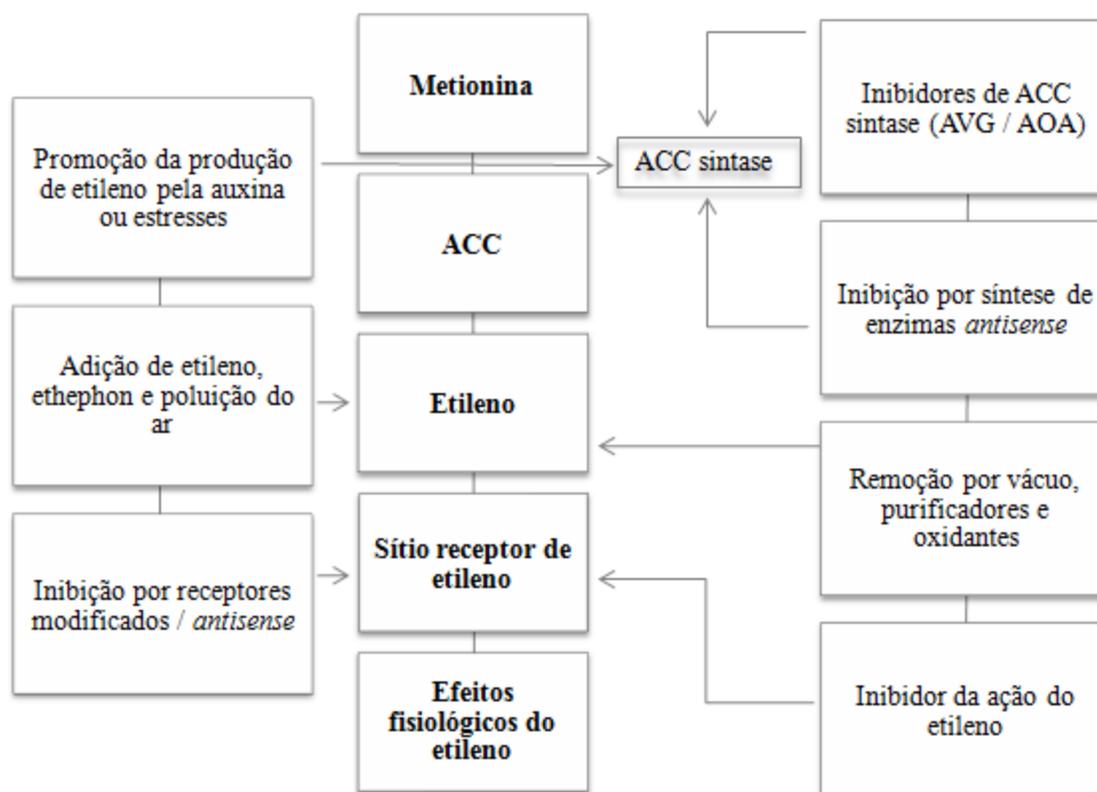


Fig 3. Modelo de algumas opções disponíveis para o controle do etileno durante a pós-colheita, promovendo ou inibindo sua produção e/ou ação (Imagem adaptada de Abeles et al., 1992).

Apesar de desenvolvidas e testadas em laboratório, nem todas alternativas apresentam viabilidade técnica e econômica para uso comercial (Chitarra e Chitarra, 2005). A oxidação do etileno com ozônio e a eliminação por luz ultravioleta, por exemplo, ainda não são utilizadas apesar de apresentarem resultados experimentais promissores (Chitarra e Chitarra, 2005). A onipresença

de etileno e sua baixa concentração limite para desencadeamento de atividades fisiológicas demonstram que, para todas as situações, reduzir a concentração de etileno na atmosfera de qualquer produto é benéfico para prolongar a vida pós-colheita. A gestão de etileno, portanto, oferece um método para prolongar a vida útil e a disponibilidade de produtos hortícolas (Wills et al., 2014).

3.2.1. Tomate como modelo de estudo para produção de etileno

O tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) é originário da parte ocidental da América Central e América do Sul, das regiões andinas do Peru, Bolívia e Equador (Klee e Giovannoni, 2011) (Fig 4). No século XV foi levado para o México, onde foi domesticado e introduzido na Europa. Foi trazido para o Brasil na época da colonização, mas seu cultivo só teve grande expansão depois do fluxo de imigrações nas regiões sudeste e sul. A partir de 1970 o cultivo do tomateiro expandiu sua fronteira para todos os estados (CEAGESP, 2003).

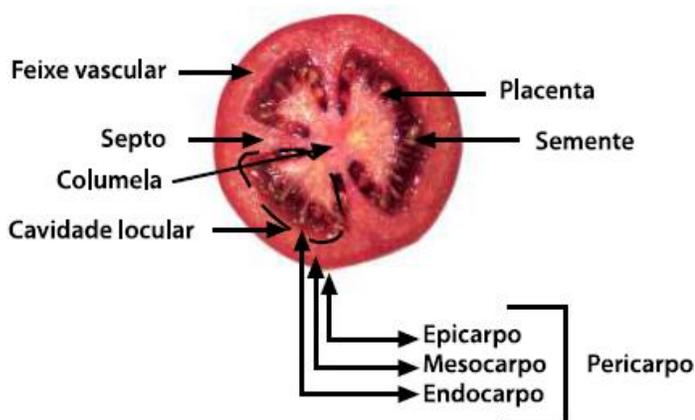


Fig 4. Seção transversal de um tomate multiloculado. Fonte: Imagem adaptada de CEAGESP (2003).

As fases mais importantes ao longo do amadurecimento do fruto são regulados pelo etileno e envolvem a degradação da clorofila simultaneamente a produção de carotenoides e flavonoides, modificação da textura por variações na turgescência e estrutura da parede celular; alterações nos açúcares, ácidos, e perfis voláteis que afetam a qualidade nutricional, sabor e aroma; e o aumento na susceptibilidade a patógenos oportunistas devido à vulnerabilidade da parede celular (Klee e Giovannoni, 2011; Gapper et al., 2013; Gómez et al., 2014).

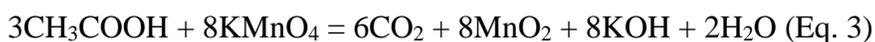
Sendo o etileno um hormônio importante na agricultura, o tomate tem sido utilizado como sistema modelo de referência para estudo por muitos anos, sabendo-se muito sobre sua regulação, síntese e controle como em nenhuma outra espécie de planta (Klee e Giovannoni, 2011; Gómez, et al., 2014). A produção de etileno no tomate pode ser classificada como moderada (1 a 10 ppm) ou alta (10 a 100 ppm), dependendo do fruto avaliado (Florkowski et al., 2009). Segundo Kader (2002) a concentração mínima para ação do etileno em tomates é de 0,5 ppm.

3.3. Removedores de etileno

Para produtos hortícolas sensíveis ao etileno o emprego de removedores de um método econômico para manter a qualidade após a colheita. Na maioria dos casos, a concentração de etileno deve ser mantida abaixo de 1 ppm. A remoção de etileno deve ser suficiente para manter os níveis abaixo do limiar de concentração do produto que desencadeiam o processo de amadurecimento (Kader, 2002)

A remoção do etileno pode ser realizada de modo físico por plataformas com propriedades de adsorção, como é o caso da sílica gel e outros materiais com alta área superficial, combinadas a métodos químicos, como oxidantes para remover etileno da atmosfera. Existe uma vasta gama de materiais que são capazes de absorver e/ou oxidar etileno em graus variáveis (Kader, 2002). Exemplos de oxidantes eficientes no controle do etileno incluem dicromato de potássio, pentóxido de iodo, nitrato de prata, permanganato de sódio e permanganato de potássio (Zagory, 1995).

A conversão catalítica e a oxidação do etileno por meio do permanganato de potássio apresentam aplicação no armazenamento, transporte e comercialização de frutas, hortaliças e flores (Chitarra e Chitarra, 2005). O etileno é inicialmente oxidado pelo KMnO_4 levando a formação de acetaldeído (CH_3CHO), na presença de água, sendo esse oxidado a ácido acético (CH_3COOH) que com KMnO_4 suficiente, será convertido em água (H_2O) e gás carbônico (CO_2) de acordo com as equações que se seguem (Zagory, 1995; Wills et al., 2014).



Com a combinação das equações 1 a 3 temos a equação 4:



Mesmo que a reação não prossiga até a etapa de produção de dióxido de carbono, muitos dos produtos intermediários formados tornam-se irreversivelmente ligados a plataforma ou reagem entre si, como no caso do hidróxido de potássio (KOH) formado na Eq. 1 e 2 (Sá et al., 2008). O KOH irá reagir com o ácido acético formado na Eq. 2 para produzir o sal de acetato de potássio (KCOOCH₃) através de uma reação de neutralização ácido-base simples. Isto é mostrado a seguir:



Combinando Eq. 1, 2, e 5, temos: 6.



Onde:

3CH₂CH₂ – etileno

12KMnO₄ – permanganato de potássio

12MnO₂ – óxido de manganês

12KOH – hidróxido de potássio

6CO₂ – gás carbônico

O permanganato de potássio é impregnado em plataformas porosas sólidas como óxidos de alumínio, óxidos de silício e minerais de argila. Sua capacidade de redução da concentração de etileno na atmosfera em produtos hortícolas foi demonstrada pela primeira vez por Forsyth et al. (1967) em maçãs. Atualmente, o KMnO₄ impregnado em alumina ou sílica é o absorvedor de etileno mais importante em uso no mundo (Liu et al., 2006). Sua eficiência já foi avaliada em frutas como banana (Wills et al., 2014), pinha (Chaves et al., 2007), mamão (Souza et al., 2009), manga (Jeronimo et al., 2007; Neves et al., 2008), pêssigo (Costa, 2008; Nava e Brackmann, 2001), nêspera (Campos et al., 2007), caqui (Ferri e Rombaldi, 2004), mirtilo (Brackmann et al., 2010), kiwi (Bal e Celik, 2010), lima ácida (Caron, 2009), jaboticaba (Pimenta et al., 2013) e damascos (Ishaq et al., 2009) e hortaliças como tomate (de Chiara et al., 2015), pimentão (Barros et al., 1994), repolho roxo e jiló (Brackmann et al., 2003).

Normalmente são comercializados em formas de “pellets” a granel ou em sachês. O permanganato de potássio após reação com o etileno apresenta uma modificação significativa na sua cor, passando de roxo para marrom, indicando a necessidade de trocas dos “pellets” (Chitarra e Chitarra, 2005). O uso de “pellets” de permanganato de potássio exige poucos investimentos, sendo aplicado em câmaras frigoríficas, transporte e contêineres. Em países desenvolvidos seu uso em embalagens para produtos que requerem alta qualidade também é disseminado (Chitarra e Chitarra, 2005).

O permanganato de potássio está disponível comercialmente em diversos países, e disponibilizado por muitos fabricantes (Wills et al., 2014). Contudo, a barreira para uma maior adoção comercial deste produto parece ser a falta de estudos que determinem a quantidade real de permanganato de potássio necessária para manter o etileno numa concentração suficientemente baixa para preservação da qualidade do produto desejado, num período conhecido e sob condições específicas de armazenamento (Wills et al., 2014). Algumas outras questões levantadas seriam a eficiência de remoção de etileno influenciada pela plataforma, temperatura, umidade e quantidade do removedor (Wills e Warton, 2004). Foi observado que a eficiência de remoção de etileno declina para 10% do etileno inicial, mesmo quando cerca de 50% de permanganato de potássio ainda está presente em alumina em condições de 90% de umidade (Wills e Warton, 2004). Enquanto o uso de produtos à base de permanganato de potássio representa uma opção relativamente simples e adequada para o armazenamento pós-colheita, pouca informação tem sido publicada, ainda mais quando se considera que este tipo de tecnologia pode favorecer a diminuição da utilização da refrigeração. Outro benefício desta utilização também engloba a eliminação da necessidade de retorno a sua origem, um item a ser considerado em tecnologias que utilizam dispositivos caros (Wills et al., 2014).

Embora existam estudos sobre a remoção de etileno pelo KMnO_4 , a maioria deles foram realizados com temperaturas baixas e / ou baixas concentrações de etileno, que não permitem uma avaliação significativa da interação entre plataforma, quantidade do removedor, etileno e temperatura. Além disso, a concentração de etileno, invariavelmente, não é controlada, mas apenas mensurada durante o armazenamento (Wills et al., 2014). Estes trabalhos com tratamentos preparados em laboratório ou com produtos comerciais contendo permanganato de potássio avaliam o efeito do removedor em relação somente a conservação da qualidade do produto e não relatam a eficiência do removedor de etileno em relação a concentração de permanganato de

potássio consumida em comparação a emissão de etileno ao longo deste período (Wills e Warton, 2004).

3.4. Sensores colorimétricos de etileno

Os sensores colorimétricos são desenvolvidos baseados na mudança da coloração de materiais constituintes de um dispositivo, geralmente de modo irreversível, em resposta à presença do elemento que se deseja detectar (Caprioli e Quercia, 2014). A utilização da cor para análises e desenvolvimento de materiais para a agricultura é uma ferramenta importante que possibilita a padronização de processos. Os parâmetros bem definidos e internacionalmente reconhecidos permitem a repetitividade das avaliações e reprodução exata do produto final desejado.

Sensores colorimétricos para o amadurecimento de frutas e hortaliças podem usar o etileno como parâmetro de qualidade e como agente indicador de maturação. Cabanillas-Galán et al. (2008) desenvolveram sensores a base de paládio (Pd) e platina (Pt) depositados em diversas plataformas, incluindo sílica e alumina. Após exposição ao etileno foi observado um escurecimento do material para castanho ou cinzento escuro, provavelmente devido à redução parcial do metal (Fig 5).

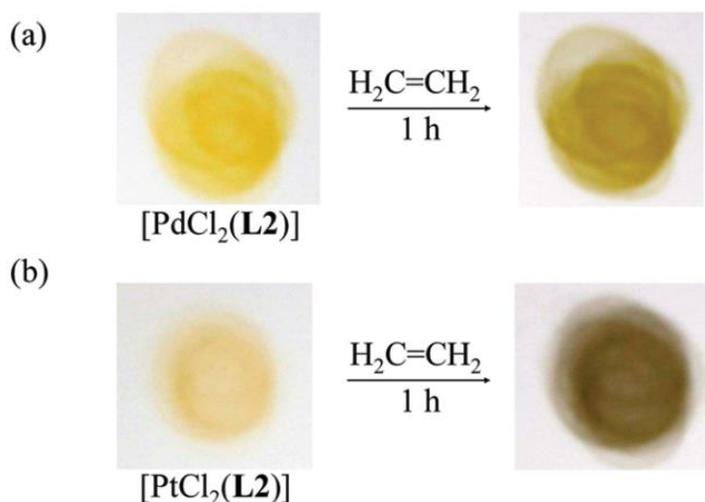


Fig 5. Sílica impregnada com (a) cloreto de paládio [PdCl₂] ou (b) cloreto de platina [PtCl₂] antes e após a exposição ao gás de etileno (Imagem adaptada de Cabanillas-Galán et al., 2008).

Lang e Hübert (2012) desenvolveram um sensor indicador de amadurecimento baseado nas alterações de cor de íons metálicos. Foram utilizados íons cromóforos de molibdênio (Mo) que em contato com o etileno modificaram seu espectro de cores do branco / amarelo claro para azul, em decorrência de uma redução parcial de Mo (VI) para Mo (V). A sensibilidade das reações de mudança de cor de molibdênio variou com a composição e pH da solução de molibdato de amônio usado. A coordenada b^* , a qual em colorimetria indica modificação da cor amarela para azul, e a luminosidade variaram continuamente com o aumento da emissão de etileno, sendo então um sensor com capacidade de reconhecimento da produção de etileno e grau de maturação. Os autores compararam os resultados obtidos com uma determinação direta das concentrações de etileno por cromatografia gasosa (GC-FID).

Um filme colorimétrico para detectar etileno foi desenvolvido por deposição de nanopartículas de SiO_2 e uma solução de sulfato de paládio com molibdato de amônio em papel de filtro. A cor do filme colorimétrico sem SiO_2 foi facilmente alterado de branco para azul quando exposto ao ambiente por uma notável aceleração do PdSO_4 na reação redox do molibdato de amônio. Neste estudo, foi diminuída com sucesso a mudança de cor do filme, indicando um controle em condições de ambiente quando depositadas nanopartículas de SiO_2 sobre papel de filtro. Quando este filme foi exposto ao etileno nas concentrações 50-150 ppm, os valores de coloração (L^* , a^* , e b^*) foram gradualmente diminuídas até 8 dias e, em seguida, mantidas (Kim e Shiratori, 2006).

Íons de permanganato modificam sua coloração de roxa para marrom na presença de etileno. Esta modificação na coloração pode apontar a necessidade de reposição de removedores de etileno em dispositivos desenvolvidos com nanopartículas de alumina para utilização em pós-colheita. Wills e Warton (2004) observaram que a cor de grânulos macerados de alumina, ao contrário de grânulos intactos, eram bons indicadores da quantidade restante (ou utilizada) de permanganato de potássio quando expostos ao etileno. Medições instrumentais da cor dos grânulos intactos e macerados apresentaram tendências semelhantes, como o aumento dos valores de b^* , L e ΔE , mas houve uma correlação muito mais significativa para grânulos macerados (Wills e Warton, 2004). Desta maneira, há indicação que a utilização de plataformas de tamanhos reduzidos em removedores de etileno a base de permanganato de potássio, além de conservar frutas e hortaliças por mais tempo e reduzir perdas, podem funcionar como sensores do amadurecimento.

3.4.1. Sistema de avaliação da coloração dos sensores

A cor é definida como a propriedade dos corpos em absorver e refletir luz, e tem como atributos principais o matiz, a luminosidade e a saturação. É o aspecto gerado pelas percepções do órgão visual em radiação eletromagnética visível de comprimento de onda entre ~380-400 a 740-750 nm, determinado basicamente pela fonte de luz e a superfície refletora (Pedrosa, 2003).

Os sensores colorimétricos são geralmente analisados de acordo com o sistema de cores Lab, onde são utilizados os parâmetros L^* , a^* e b^* . O sistema CIE $L^*a^*b^*$ é amplamente utilizado, tendo sido desenvolvido em 1976, e fornece uma diferenciação de cores mais precisa em relação a percepção humana (Abbot, 1999; Pathare et al., 2013). Ele define uma cor em coordenadas em três eixos perpendiculares: L^* eixo principal que varia do preto (valor = 0) ao branco (valor = 100); a^* que varia da cor verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos) e finalmente b^* que varia de azul (valores negativos) ao amarelo (valores positivos) (Fig 6). Os parâmetros a e b são coordenadas para melhor entendimento e podem ser transformadas em outros sistemas, de acordo com o interesse de estudo (Pathare, 2013).

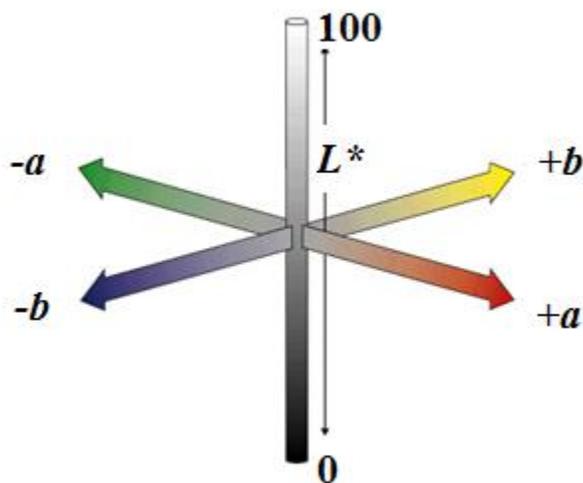


Fig 6. Espaço de cor CIE $L^* a^* b^*$.

A mudança de cor total (ΔE) pode ser calculada com equações desenvolvidas pela International Commission on Illumination (CIE). Desde 1976 as fórmulas de mudança de cor foram desenvolvidas e aprimoradas, sendo a última proposta denominada CIE 2000:

$$\Delta E_{00}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}}$$

Onde: L= luminosidade, C=cromaticidade e H= ângulo Hue.

K_L, K_C, K_H = valores positivos, parâmetro de escala de valores reais escolhido de acordo com a aplicação da fórmula.

S_L, S_C, S_H = Escalas dependentes de funções de luminosidade, cromaticidade e ângulo Hue.

R_T = Função de escala adicional dependente da cromaticidade e ângulo Hue.

$$\Delta L^* = L^*_{2} - L^*_s$$

$$\Delta C^* = C^*_{ab,2} - C^*_{ab,s}$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*_{ab})^2 - ((\Delta L^*)^2 + ((\Delta C^*)^2)}$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 - ((\Delta b^*)^2 + ((\Delta C^*)^2)}$$

$$\Delta H^* = \frac{2(a^*_2 b^*_s - a^*_s b^*_2)}{\sqrt{C^*_{ab,2} C^*_{ab,s} + a^*_2 a^*_s + b^*_2 b^*_s}}$$

s = amostra padrão

2 = amostra avaliada

Esta equação trata-se da mais adequada até o momento para representar diferenças visíveis de coloração, pois leva em conta compensações em cores neutras, luminosidade, cromaticidade e ângulo Hue.

3.5. Nanotecnologia

A nanotecnologia busca a preparação, o estudo do comportamento e a exploração das propriedades dos materiais em escala nanométrica, sendo um nanômetro a bilionésima parte de um metro (10^{-9} m) (Mattoso et al., 2005). As propriedades químicas e físicas das partículas em nano-escala fornecem funções que estão sendo exploradas nos setores da agricultura, medicina, biotecnologia, eletrônica, ciência dos materiais, energia, entre outros (Parisi et al., 2014).

Aplicações e oportunidades inovadoras na agricultura são de interesse em toda a cadeia, sendo estudadas nas etapas de produção, processamento, conservação e embalagens de alimentos (Gustavsson, 2011). Uma das principais características e desafios da nanotecnologia é a sua interdisciplinaridade, necessitando de profissionais de diversas formações e de aproximação de grupos de pesquisa (Bottero et al., 2015).

A nanociência e a nanotecnologia estão apoiadas sobre as propriedades dos materiais, as quais são fortemente dependentes de suas dimensões e composição (Zarbin, 2007). Todas as propriedades intrínsecas dos materiais, incluindo as propriedades óticas, elétricas, magnéticas, transporte e catalíticas manifestam-se de maneira diferenciada a partir de um determinado tamanho. Para um material de mesma composição, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas na forma de bastão com 5 nm de comprimento (Zarbin, 2007).

Muitos autores destacam que, para ser considerado nanotecnológico, não basta o dispositivo ter dimensões nanométricas: ele deve explorar propriedades diferenciadas associadas à nanoescala (Fernandes e Filgueiras, 2008). Em nanociência e nanotecnologia costuma-se arbitrar valores fronteira para as dimensões de um nanomaterial, por exemplo, até 100 nm. Contudo, só existe um nanomaterial se existir uma propriedade que se manifesta exclusivamente devido ao tamanho reduzido, e esta propriedade é diferente do material massivo (Zarbin, 2007).

A aplicação da nanotecnologia em pesquisa e desenvolvimento visando soluções em agricultura e meio ambiente está sendo amplamente buscada ao longo da última década (Parisi et al., 2014). As aplicações já em desenvolvimento incluem nanoformulações, nanosensores e nanobiosensores, nanodispositivos e nanopartículas para aplicação desde o plantio até a pós-colheita (Sekhon, 2014).

Os removedores de etileno à base de permanganato de potássio já existem como produtos comerciais, contudo, as plataformas onde são incorporadas nem sempre são alvo de estudos mais aprofundados. Plataformas nanométricas, como sílica e alumina apresentam, além da elevada permeabilidade a gases, uma área superficial extremamente elevada, a qual permitem uma remoção de etileno por permanganato de potássio potencialmente maior que os sistemas disponíveis, já que as plataformas comumente utilizadas não são nanométricas. Desta maneira, a

oxidação do etileno por plataformas de sílica e alumina nanoestruturadas impregnadas com permanganato de potássio podem ser mais eficientes, e ainda apresentarem a vantagem da modificação da cor como indicação de maturação. Este desempenho das nanopartículas pode estender o tempo de vida de pós-colheita de frutos, conservando seu aspecto físico e propriedades organolépticas por mais tempo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais para sínteses e análises descritas neste trabalho estão descritos a seguir:

Tab 2. Materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho:

Reagente	Fornecedor
Ácido nítrico (HNO₃)	Synth
Alumina	Sigma-Aldrich
Ethrel	Bayer
Hidróxido de amônio (NH₄OH)	Synth
Hidróxido de sódio	Synth
KMnO₄	Synth
Nano-alumina	Sigma-Aldrich
Nano-sílica	Sigma-Aldrich
Sílica	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma-Aldrich

Foram utilizados dois sachês removedores de etileno para caracterização dos removedores comerciais e um para comparação de testes de absorção e coloração. Eles foram denominados: Removedor A e Removedor B.

Os experimentos foram organizados em quatro etapas, que estão representadas na Fig 7.

4.2. Sequência metodológica e descrição dos experimentos:

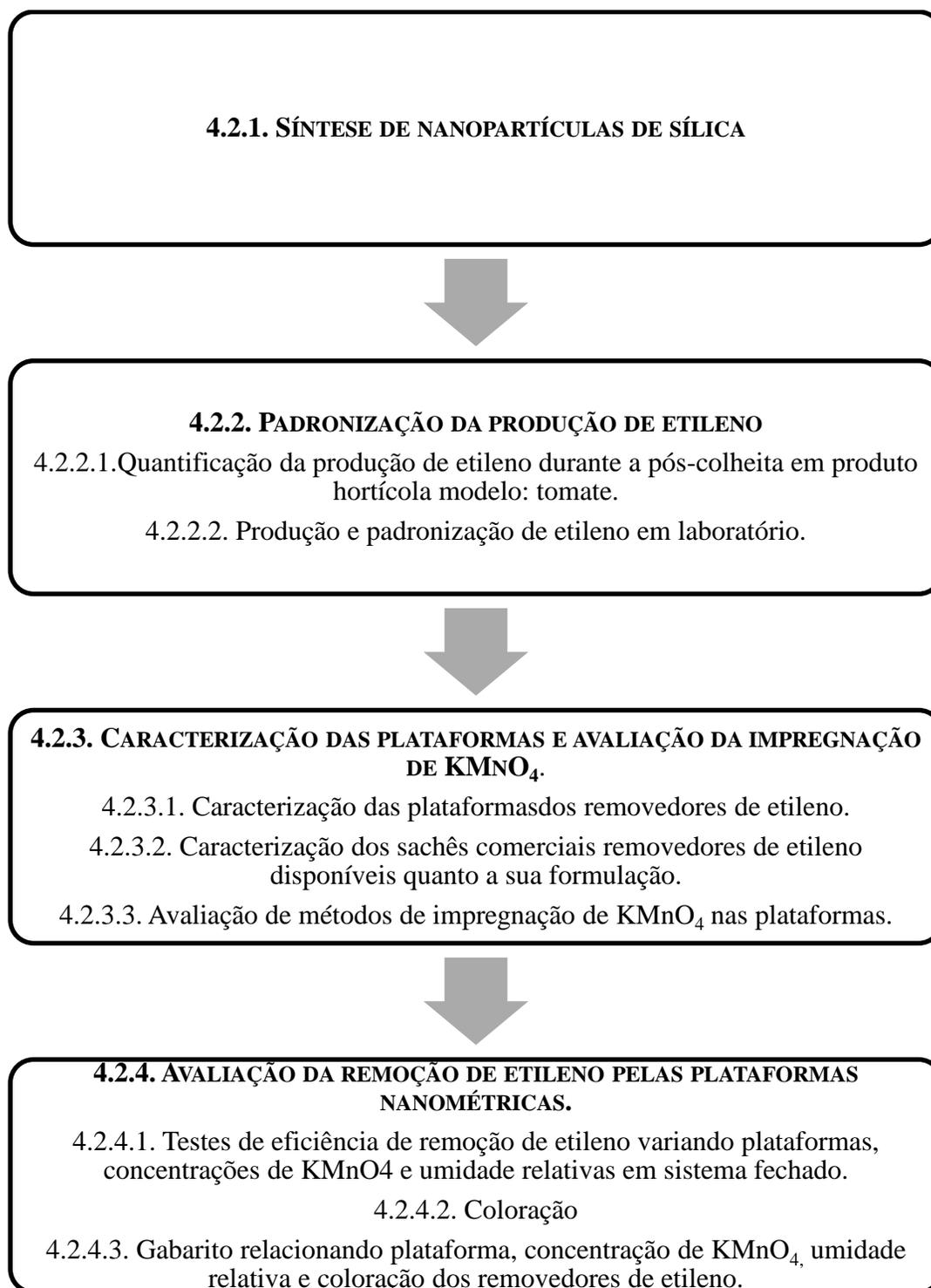


Fig 7. Sequência metodológica para desenvolvimento do removedor de etileno.

4.2.1. Síntese de nanopartículas de sílica.

Nanopartículas de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber (Stöber et al., 1968), com algumas modificações.

Inicialmente, em um béquer sob agitação foram adicionados 5,5 mL de TEOS + 19,25 mL de água destilada. Em um segundo béquer foram adicionados 147 mL de etanol e 19,25 mL de água destilada. O conteúdo do segundo béquer foi vagarosamente vertido ao primeiro (Fig 8). Em seguida, acrescentou-se NH_4OH gota a gota. A síntese foi preparada testando três níveis de NH_4OH : 11, 22 e 33 mL.

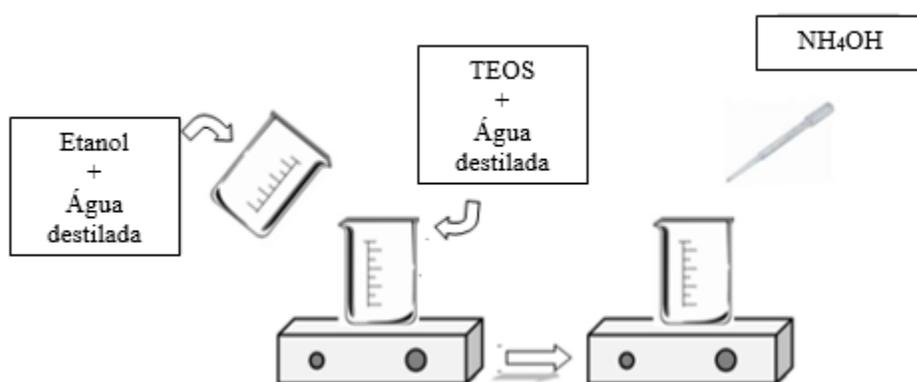


Fig 8. Síntese de nanopartículas de sílica.

Após uma hora de agitação, a solução tornou-se uma mistura heterogênea opalescente pela formação de nanopartículas de sílica. A mistura foi centrifugada, durante 15 minutos, em rotação de 10.000 rpm, para separação das nanopartículas. As nanopartículas foram lavadas e centrifugadas até que o pH da água de lavagem atingisse 7.

Após a síntese, a secagem das nanopartículas de sílica foi testada por dois métodos diferentes:

- Liofilização: as nanopartículas de sílica foram mantidas por 24h em um liofilizador - Liotop L202.
- Secagem em estufa: as nanopartículas de sílica sintetizadas foram mantidas à 100°C por 24h.

4.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).

As nanopartículas de sílica foram observadas com um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo JEOL (JSM 6701F). As amostras foram preparadas por meio de deposição de uma fina camada do material sintetizado em um porta-amostra, e recobertas com tinta carbono. As imagens foram analisadas com o programa ImageJ, versão 1.44, onde 100 partículas de cada amostra foram analisadas para obtenção do diâmetro médio e desvio padrão.

4.2.1.1. Tratamento com ácido nítrico (HNO₃).

Nanopartículas de sílica sintetizadas com 10 mL de NH₄OH e secas por liofilização foram submetidas a tratamento com HNO₃. Foi adicionado ácido nítrico em excesso, no mínimo 10x o volume da amostra nanopartículas de sílica, por 5 min. As nanopartículas foram novamente lavadas e centrifugadas até o pH 7 e secas em estufa.

4.2.2. Padronização da produção de etileno

Uma vez que a padronização em experimentos contendo material vegetal é um desafio, optou-se por utilizar um produto e realizar ensaios em laboratório. Escolheu-se o tomate como um produto hortícola modelo, por tratar-se de um fruto climatérico, que possui alta dependência e produção de etileno ao longo de seu amadurecimento (Chitarra e Chitarra, 2005).

4.2.2.1. Quantificação da produção de etileno durante a pós-colheita em produto hortícola modelo: tomate.

O material vegetal utilizado foi o tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) Tasti-Lee[®], produzido no estado da Flórida- USA. O experimento foi realizado no Horticultural Sciences Department, University of Florida – USA. Foram selecionados tomates que não apresentavam pragas, doenças ou qualquer tipo de defeito. A classificação para a colheita foi o estágio II de maturação, segundo a AMS (1991). Nesta classificação os tomates são divididos em I – verdes (completamente verdes), II – ‘breaker’ (menos de 10% de coloração vermelha), III – pintando (entre 10 e 30% de coloração vermelha), IV – pink (entre 30 e 60% vermelho), V – vermelho claro (60 a 90% vermelho) e VI – vermelho (totalmente vermelho) (Figs 9 e 10).

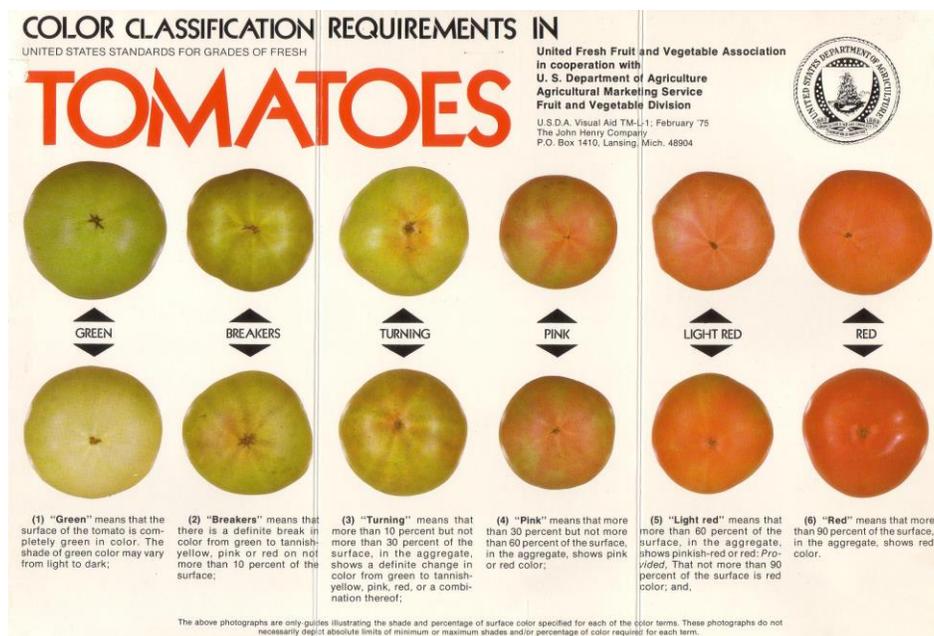


Fig 9. Classificação da coloração em tomates de mesa (Imagem reproduzida de AMS, 1991).

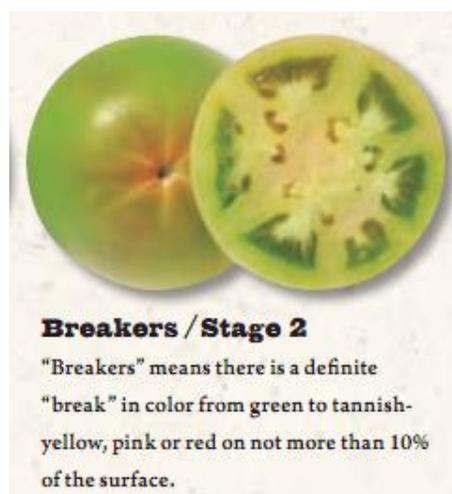


Fig 10. Estádio de maturação de referência para colheita de tomates (Imagem reproduzida de AMS, 1991).

Os mesmos tomates foram diariamente colocados em frascos de vidro de 500 mL e após 1 hora uma amostra de 1 mL foi retirada para análise de etileno através de um cromatógrafo à gás GC – Varian/Agilent CP3800 (Fig 11). O etileno foi detectado através de um detector PDHID e

coluna de 0,5m x 1/8" ultimetmetal Hayesep Q 80-100. Para a quantificação foram injetados padrões comerciais de 100 ppm como referência.



Fig 11. Tomate acondicionado em recipiente fechado por 1h para retirada de amostras para determinação de etileno.

Foram utilizados 10 tomates, com amostragens diárias, que contabilizaram 80 amostragens para o experimento. Ao longo do armazenamento de 8 dias os tomates foram mantidos em temperatura e umidade relativas controladas ($T=\pm 22^{\circ}\text{C}$, $\text{UR}=60\%$).

4.2.2.2. Produção e padronização de etileno em laboratório.

O etileno foi produzido segundo Calbo et al. (2010) com o auxílio de um reator como esquematizado na Fig 12:

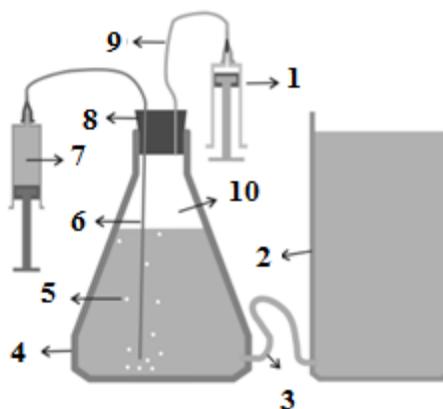


Fig 12. Produção do gás etileno a partir da degradação do ethepon (ácido 2-cloroetilfosfônico) em meio alcalino (Imagem retirada de Calbo et al., 2010).

O reator foi preparado ligando-se um erlenmeyer de 250 mL (Fig 12-4) a um frasco auxiliar de vidro de 500 ml (Fig 12-2) por um tubo de silicone (Fig 12-3) inserido em orifícios que foram perfurados na base dos recipientes (Calbo et al., 2010). A rolha encaixada no erlenmeyer (Fig 12-8) continha dois tubos capilares: um até o fundo do erlenmeyer (Fig 12-6) e um segundo ao nível da base da rolha (Fig 12-9). O primeiro capilar foi utilizado para a introdução do ethrel no reator por meio de uma seringa (Fig 12-7), enquanto o segundo tubo foi utilizado para a retirada do gás etileno (Fig 12-1) (Calbo et al., 2010).

Para a produção de etileno, adicionou-se 20 gramas de hidróxido de sódio em pastilhas e água até que o erlenmeyer estivesse cheio. A seguir, o erlenmeyer foi fechado com a rolha (Fig 12-8), com cuidado de não deixar bolhas de ar no topo. Para maior segurança, foi adicionada água no frasco auxiliar para que o etileno produzido fosse mantido sempre sob pressão positiva (Calbo et al., 2010). Com a seringa (Fig 12-7) foi injetado lentamente cerca de 10 mL de ethrel ao erlenmeyer (Fig 12-4). Dentro de um intervalo de tempo, 10 a 30 minutos, o etileno, formado como pequenas bolhas, se acumulou-se no topo do erlenmeyer (Fig 12-10). As alíquotas de etileno utilizadas neste experimento foram tomadas com a seringa (Fig 12-1) somente após 24h do início da preparação do gás, visando a estabilização da sua produção.

Amostras do etileno produzido foram injetadas em um cromatógrafo a gás Varian/Agilent CP3800. O etileno foi detectado em um detector PDHID e coluna de 0,5m x 1/8" ultimetal Hayesep Q 80-100. Para a quantificação foram injetados padrões comerciais de 100 ppm como referência.

4.2.3. Caracterização das plataformas e avaliação da impregnação de KMnO_4 .

4.2.3.1. Caracterização das plataformas dos removedores de etileno.

4.2.3.1.1. Método de adsorção/dessorção de N_2 – Brunauer, Emmett e Teller (BET).

O método de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é o procedimento padrão mais utilizado para a determinação da área superficial específica total de materiais. Medidas da área superficial específica, tamanho e volume de poros dos materiais foram realizadas. As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET foram feitas em um equipamento ASAP 2200.

4.2.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).

Os materiais nanoestruturados foram observados com o microscópio JEOL (JSM 6701F). As amostras foram preparadas por meio de deposição de uma fina camada dos materiais em um porta-amostra recoberto com tinta carbono. As imagens foram analisadas com o programa ImageJ, versão 1.44, onde 100 partículas de cada amostra foram dimensionadas para obtenção do diâmetro médio e desvio padrão.

4.2.3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura.

As características morfológicas das plataformas de sílica e alumina foram observadas a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JSM 6510. As plataformas foram fixadas nos porta-amostras (*stub*) para aquisição de imagens da superfície do material.

4.2.3.2. Caracterização dos sachês comerciais removedores de etileno.

4.2.3.2.1. Quantificação de KMnO_4 em sachês comerciais.

A concentração de KMnO_4 em dois sachês comerciais foi quantificada segundo a metodologia empregada por Wills e Warton (2004). Desta forma, 1g do material contido em cada sachê foi triturado e homogeneizado com o auxílio de um cadinho e pistilo. Em seguida acrescentou-se 100 mL de água destilada e manteve-se sob agitação por 15 minutos. Após agitação, a solução de permanganato de potássio foi filtrada e aferida a leitura em espectrofotômetro utilizando comprimento de onda em 528 nm. Uma curva padrão foi feita para comparação de resultados. A quantificação foi realizada em duplicata para ambos sachês.

4.2.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raio-X por energia dispersiva (EDS).

O material dos sachês comerciais foi observado por imagens de microscopia eletrônica de varredura. As plataformas foram fixadas nos porta-amostras (*stub*) para aquisição das imagens da superfície do material. O mapeamento por EDS (Energy Dispersive X-Ray) foi realizado para investigar a composição do material.

4.2.3.3. Avaliação de métodos de impregnação de KMnO_4 nas plataformas.

A impregnação do KMnO_4 nas plataformas de nano-alumina e nano-sílica foram realizadas por dois métodos, em $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ e $UR=60\pm 3\%$, a seguir descritos:

- 1) Imersão em solução saturada de KMnO_4 , como proposto por Wills e Warton (2004). Após a imersão na solução saturada, as plataformas foram centrifugadas e colocadas para secagem em temperatura controlada à $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ por 24h.
- 2) Com o auxílio de um cadinho e pistilo, promoveu-se a mistura da plataforma nanométrica com KMnO_4 até que a mistura atingisse uma coloração uniforme e não fosse observada modificações na coloração visualmente perceptíveis.

As amostras foram avaliadas utilizando-se colorímetro Minolta Chromameter CR-400 com acessório CR-A50, adequado para amostras em pó e granulares. Foram obtidos valores de L^* , a^* e b^* , onde L^* representa cores que variam de preto a branco (preto=0 ao branco=100); a^* (verde (-) ao vermelho (+)) e b^* (azul (-) ao amarelo (+)). A coloração final foi avaliada de acordo com a cromaticidade da amostra, que representa a intensidade da coloração, calculada pela equação: $C = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$ (Minolta, 1994).

4.2.4. Avaliação da remoção de etileno pelas plataformas nanométricas.

4.2.4.1. Testes de eficiência de remoção de etileno variando as plataformas, concentrações de KMnO_4 e umidade relativas em sistema fechado.

Variáveis do teste:

- Plataformas: sílica (Si), nano-sílica (nSi), nano-sílica sintetizada (nSi Sint.), alumina (Al), nano-alumina (nAl) e Removedor A.
- Concentrações de KMnO_4 : 0; 2,5; 5 e 10%.
- Umidade relativa: 45, 60, 75 e 90%.
- Análise de etileno: 1h e 24h após a injeção.

Desta forma, tivemos o seguinte delineamento:

(5) plataformas x (4) concentrações de KMnO_4 x (4) umidades relativas x (2) tempos de análises x (3) repetições, totalizando 480 amostras.

Para o sachê comercial, mantendo as umidades relativas e os tempos de análise, tivemos o seguinte delineamento: (1) plataforma x (1) concentração de KMnO_4 x (4) umidades relativas x (2) tempo de análises, (3) repetições, totalizando: 24 amostras.

As plataformas foram misturadas com o KMnO_4 com o auxílio de um almofariz/pistilo. Foram então pesadas em 0,3g para cada combinação de variável e colocadas em um frasco de penicilina de 25 mL, conforme ilustrado na Fig 13 (1).

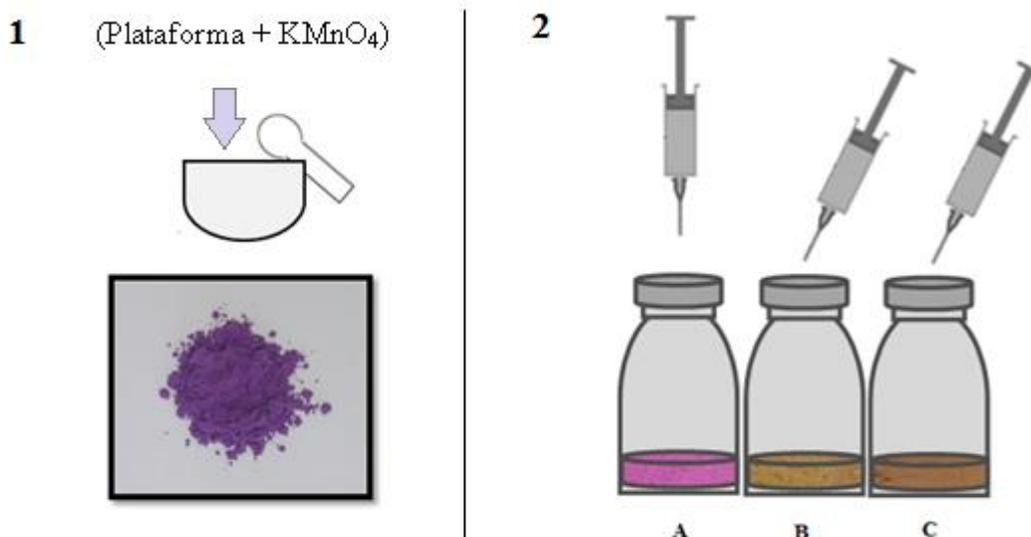


Fig 13. Impregnação das plataformas com KMnO_4 (1) e representação do teste de eficiência de remoção do etileno: 2 (A) inserção da plataforma impregnada no frasco e injeção de etileno; 2 (B) retirada de amostra para cromatografia gasosa 1h após a injeção; 2(C) retirada de amostra para cromatografia gasosa após 24 h da injeção.

Os frascos contendo as amostras foram deixados em exposição na umidade relativa desejada por, no mínimo, 1h. A umidade relativa foi monitorada com auxílio de termo higroômetros comerciais, como mostrado na Fig 14. A temperatura foi controlada em todos os testes em 25°C .



Fig 14. Termo higroômetro utilizado para monitorar temperatura e UR ao longo dos experimentos.

O frasco foi tampado e vedado com películas flexíveis de parafina. Para a injeção de etileno, foi utilizado 0,2 μL de etileno padronizado produzido em laboratório, equivalente a 7480 μL (ou ppm) (Fig 13-A). Após 1h da injeção do etileno padronizado foi realizada a primeira análise de etileno por cromatografia gasosa e novamente após 24h (Fig 13 – 2B e 2C). As amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás Varian/Agilent CP3800. O etileno foi detectado utilizando um detector PDHID e coluna de 0,5m x 1/8” ultimetal Hayesep Q 80-100. Para a quantificação foram injetados padrões comerciais como referência.

4.2.4.1. Coloração

Após a preparação do removedores e antes do fechamento dos frascos foi realizada a leitura da coloração utilizando-se o colorímetro Minolta Chromameter CR-400 com acessório CR-A50, adequado para amostras em pó e granulares. Foram obtidos valores de L^* , a^* e b^* .

Após 24 h a coloração foi aferida novamente. A partir dos valores de L^* , a^* e b^* obtidos nas duas leituras foi calculado a diferença de coloração ΔE (CIE2000), que se relaciona com a modificação da coloração amostras:

$$\Delta E_{00}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}}$$

4.2.4.2. Gabarito plataforma, concentração de KMnO_4 , umidade relativa e coloração dos removedores de etileno.

Ao final da aferição da eficiência de absorção e coloração foi confeccionado um gabarito relacionando plataforma, concentração de KMnO_4 , umidade relativa e coloração dos removedores. As cores foram nomeadas de acordo com a Web Colors (Sharma e Bala, 2002). Os removedores com melhor desempenho na eliminação do etileno e com ΔE elevados foram apontados como possíveis melhores removedores absorvedores de etileno para cada umidade relativa.

4.3. Análise estatística

A análise dos dados de absorção de etileno foi realizada através do ajuste de modelos de regressão Beta, utilizada para modelar variáveis contínuas no intervalo (0,1), com funções de ligação Logito, Cauchit e Log-Log. Para avaliar a importância relativa das variáveis independentes foi utilizado o proposto por Lindeman et al. (1980) descrito por Gromping (2006).

Para a avaliação do tamanho da partícula e coloração foi utilizada a análise de variância e o teste para comparações múltiplas de Duncan.

O nível de significância adotado para todas as análises foi de 5%. Os softwares utilizados foram o Statistica versão 7 e o R versão 3.1.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese de nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica sintetizadas com 11 mL de NH_4OH apresentaram diâmetro médio de 113 nm para as amostras secas em estufa e 99 nm para amostras secas por liofilização. Rahman e Padavettan (2012) também avaliaram métodos de secagem de nano-sílica obtida pelo método de Stöber, constatando que partículas liofilizadas tendiam a ser menores do que aquelas secas em estufa. A amplitude amostral foi de 21 nm para as nanopartículas de sílica secas em estufa e de 18 nm para as liofilizadas (Fig 15). A síntese de nanopartículas de sílica utiliza um método baseado na hidrólise e condensação de um alquil silicato em solução alcoólica na presença de água e amônia (pH 10-11) (Stöber et al., 1968). Esta reação resulta na formação de nanopartículas regulares, com uma distribuição de diâmetros muito estreita. Os sistemas coloidais formam nanoesferas de sílica, que apresentam elevada monodispersidade (Ferreira, 2004).

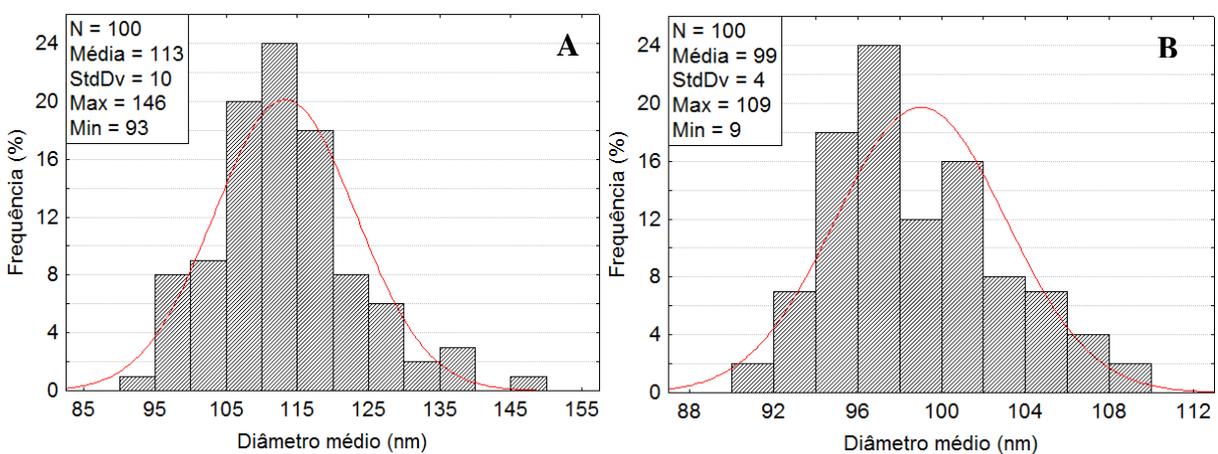


Fig 15. Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 11 mL de NH_4OH . Secagem em estufa: gráfico A. Secagem por liofilização: gráfico B.

Na Fig 16 é possível observar a aparência das nanopartículas de sílica sintetizadas com 11 mL de NH_4OH . O formato é esférico, com boa dispersão e sem aglomerações para ambas as secagens. Ibrahim et al. (2010) utilizando a mesma síntese também obtiveram partículas esféricas com distribuição homogênea de tamanho de partícula. A amônia é utilizada como catalisador da reação, e influencia a morfologia das partículas, sendo estas sempre esféricas na sua presença (Stöber et al., 1968).

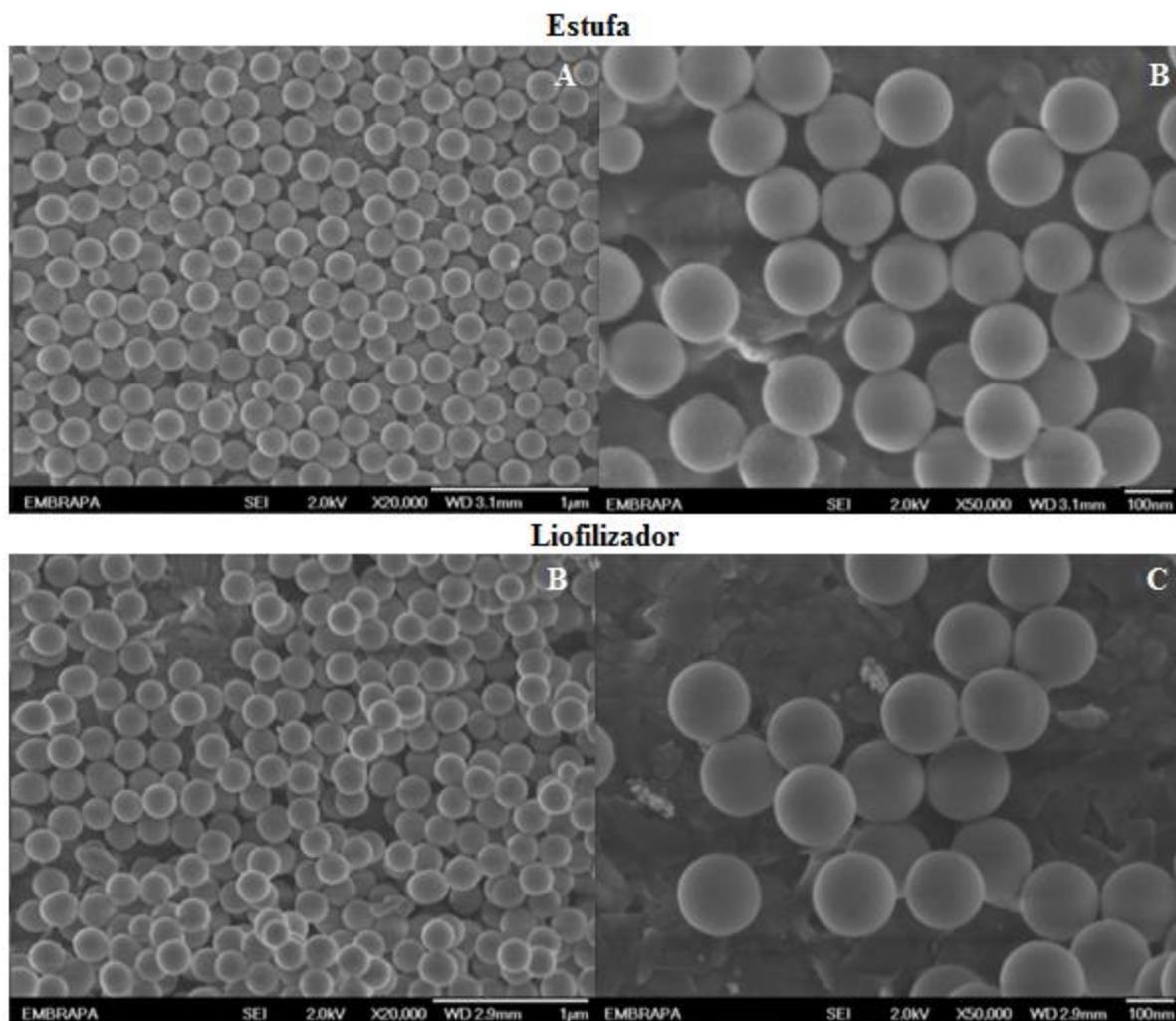


Fig 16. Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 11 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100 nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100 nm.

Stöber et al., (1968) verificaram que o diâmetro das esferas de sílica dependeu da concentração da amônia durante a síntese, enquanto que a variação da concentração do alquil-silicato não interferiu significativamente no diâmetro das partículas. Quando a síntese foi realizada com 22 mL de NH_4OH obteve-se nanopartículas de sílica com diâmetro médio de 94 nm para amostras secas em estufa e de 97 nm para amostras liofilizadas (Fig 17). Ferreira (2004) observou que o diâmetro médio das esferas aumentou com o acréscimo da concentração de amônia no meio reacional. Um aumento na concentração de amônia, sob condições experimentais constantes, também determinou a formação de partículas maiores para Stöber et al. (1968). Neste trabalho,

esta relação não foi observada. A amplitude amostral foi menor novamente para as nanopartículas de sílica liofilizadas.

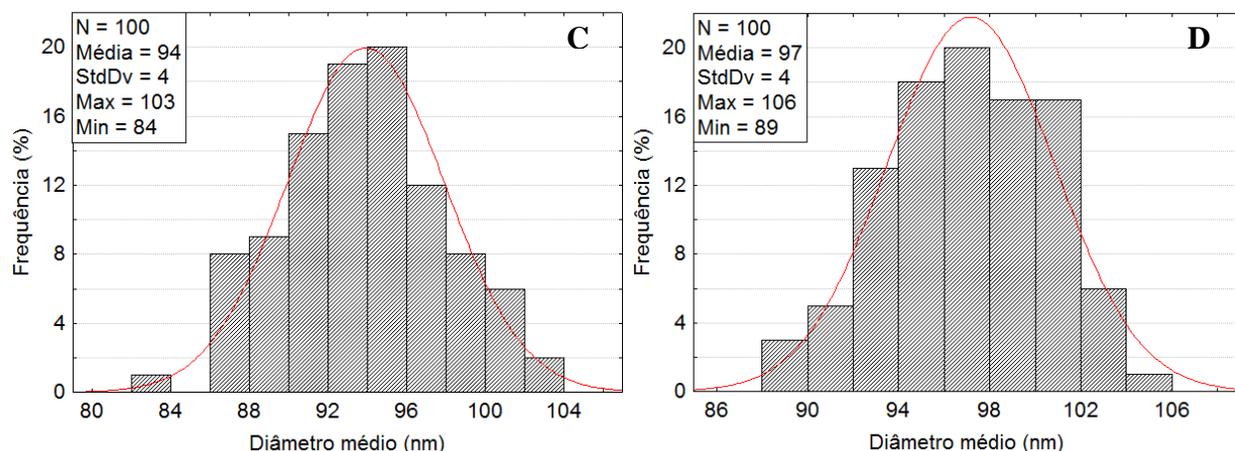


Fig 17. Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 22 mL de NH_4OH . Secagem em estufa: gráfico C. Secagem por liofilização: gráfico D.

Como mostra a Fig 18, embora as nanopartículas de sílica sintetizadas com 22 mL de NH_4OH tenham apresentado diâmetro médio menor do que as sintetizadas com 11 mL, elas não apresentaram características morfológicas desejáveis. As características das nanopartículas de sílica como composição, tamanho e forma são fortemente dependentes de fatores experimentais, tais como: condensação, concentração dos reagentes, pH, tipo de solvente e temperatura (Green et al., 2003; Pileni, 2003). A ocorrência de aglomerados observada indica que a proporção de reagentes utilizada nesta síntese deve ser ajustada para melhorar seu desempenho quanto a formação das partículas. A ocorrência de aglomerações é um fator importante de qualidade a ser controlado em processos de síntese. Partículas nanoestruturadas aglomeradas podem ser de interesse para fabricação de enchimentos, enquanto que nanopartículas não aglomeradas são necessárias quando se deseja produzir sistemas nanoestruturados de elevada área superficial (Mueller et al., 2004), o que é o caso do nosso trabalho, já que há maior área para adsorção do agente oxidante de etileno.

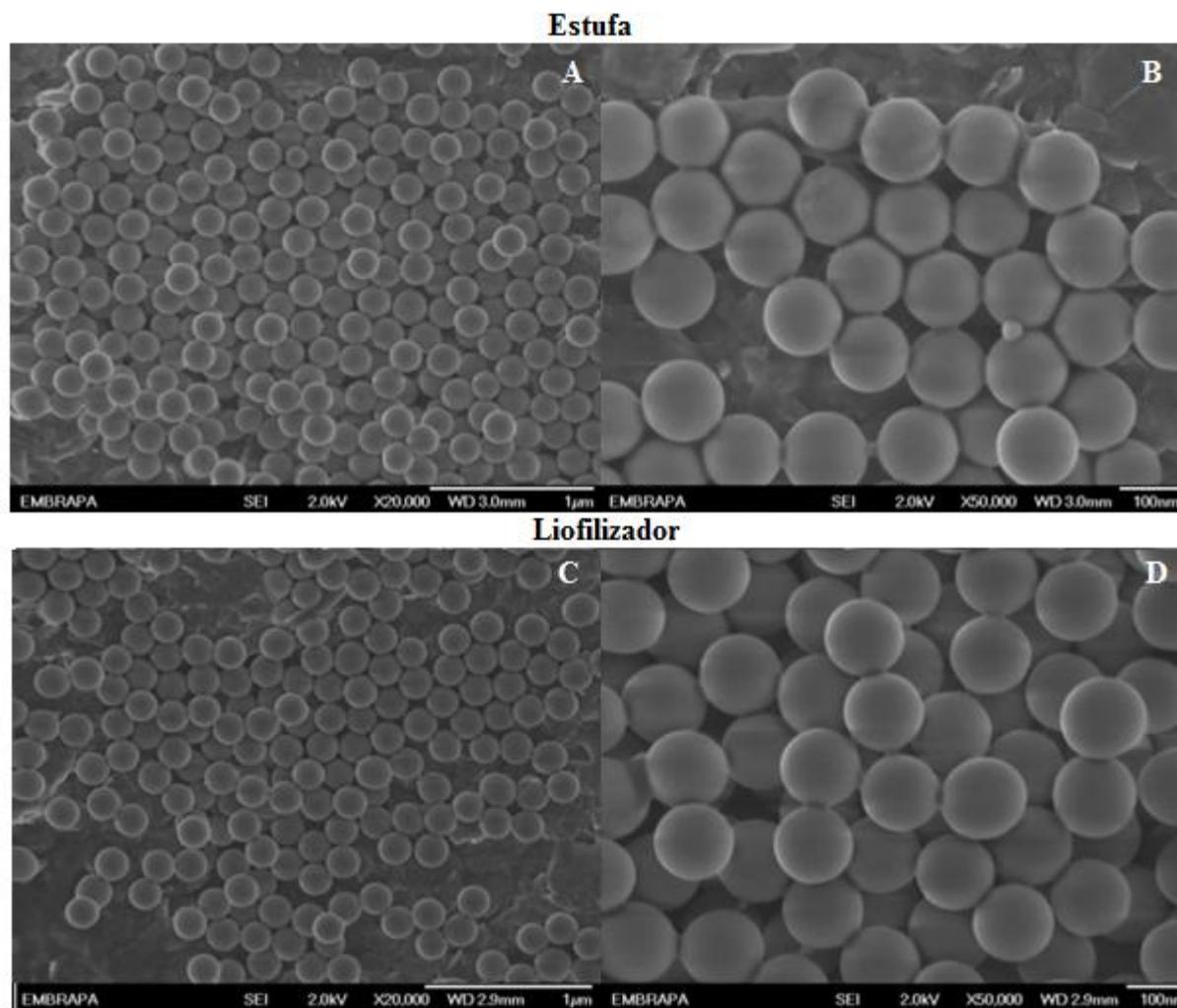


Fig 18. Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 22 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100 nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100 nm.

Na síntese contendo 33 mL de amônia o diâmetro médio das nanopartículas foi de 101 nm para amostras secas em estufa e 93 nm para amostras liofilizadas (Fig 19), com a maior amplitude amostral entre as três sínteses. Foi observada a formação de aglomerados apesar de menos evidentes em relação a síntese anterior (Fig 20).

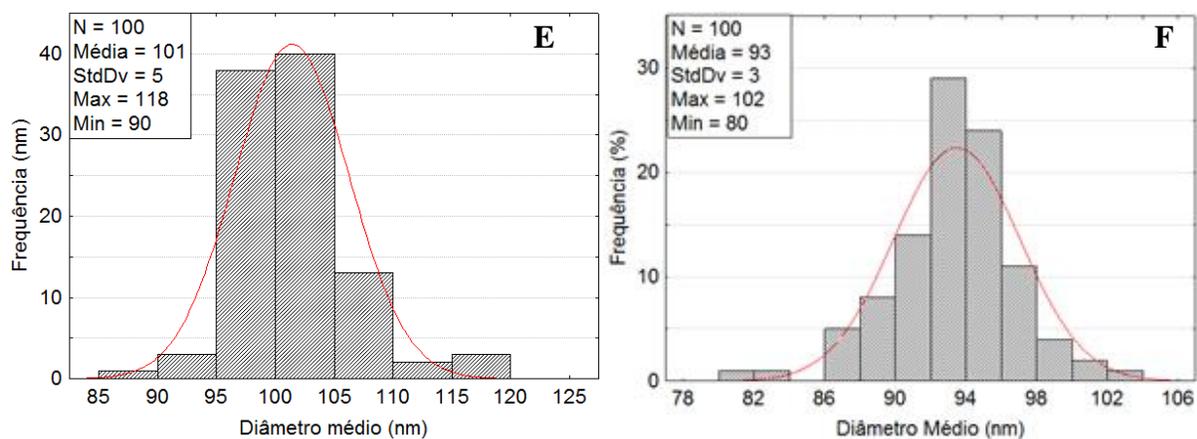


Fig 19. Distribuição da frequência e diâmetro médio de nanopartículas de sílica sintetizadas com 33 mL de NH_4OH . Secagem em estufa: gráfico E. Secagem por liofilização: gráfico F.

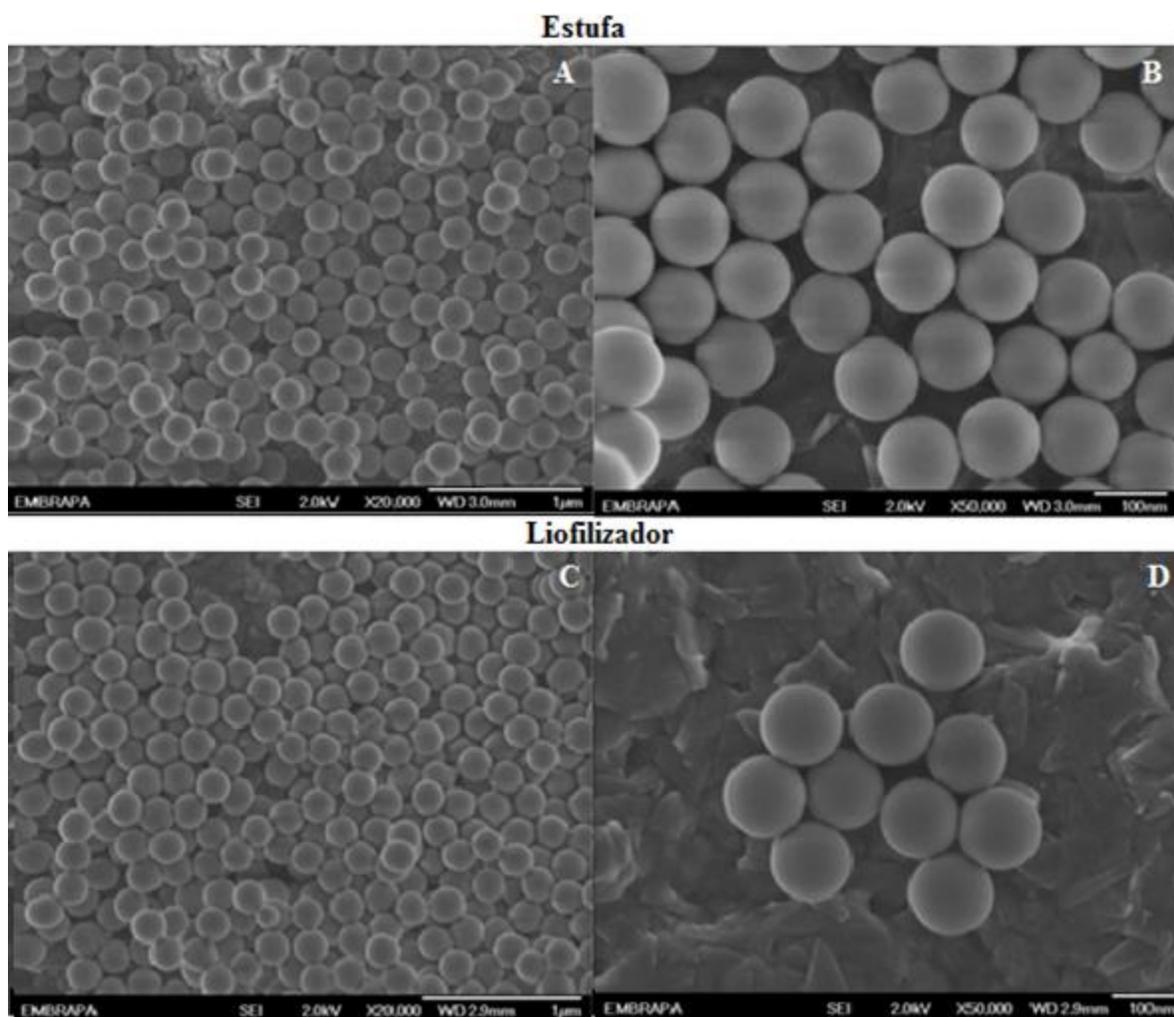


Fig 20. Micrografia eletrônica de varredura de nanopartículas de sílica monodispersas sintetizadas com 33 mL de NH_4OH . Secas em estufa (A) 20.000x - 1 μm e (B) 50.000x - 100 nm e liofilizadas (C) 20.000x - 1 μm e (D) 50.000x - 100 nm.

O controle da síntese de nanopartículas de sílica é essencial para que elas exibam as características desejadas para cada aplicação (Ibrahim et al., 2010). Nanopartículas de sílica são particularmente interessantes pois, além da fácil obtenção a partir de simples processos de síntese, elas apresentam alta estabilidade, porosidade, versatilidade química, biocompatibilidade (não são tóxicas ao organismo humano) e capacidade para armazenar e liberar gradualmente compostos químicos (Reis, 2011). Com as sínteses testadas variando a concentração de NH_4OH o diâmetro médio das partículas variou de acordo com a Fig 21.

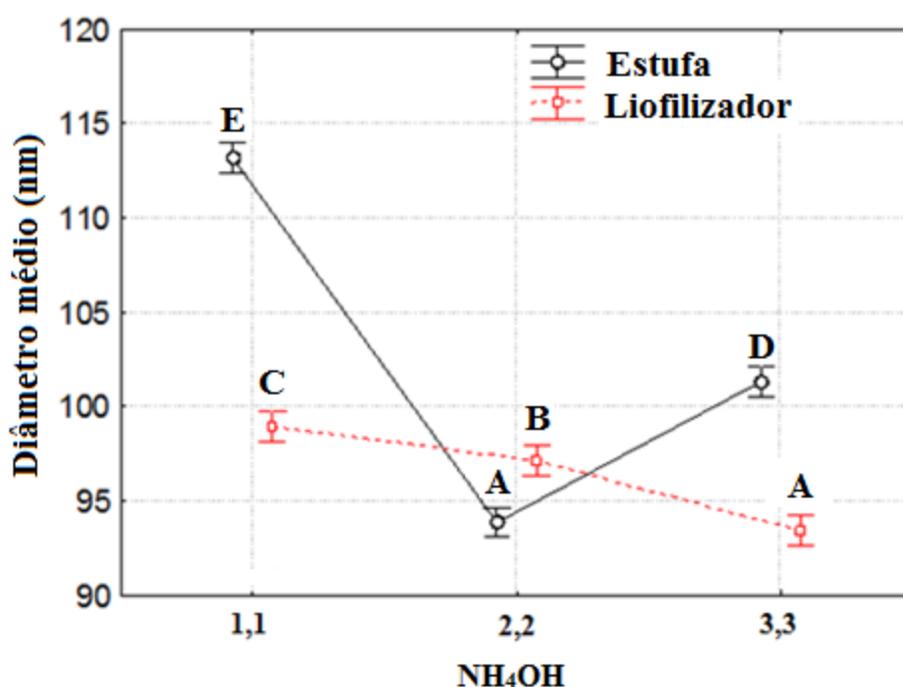


Fig 21. Diâmetro médio das partículas de nano-sílica em função da quantidade de NH_4OH (mL) utilizado na síntese e o método de secagem.

Portanto, para o desenvolvimento do removedor absorvedor de etileno foi selecionada a síntese que utilizou 1,1 mL de NH_4OH combinada a secagem por liofilização, que produziu nanopartículas de sílica em diâmetro médio de 99 nm monodispersas.

5.1.1. Tratamento com ácido nítrico (HNO_3).

Testes iniciais para a impregnação de permanganato de potássio nas nanopartículas de sílica sintetizadas indicaram a necessidade de mais uma etapa na sua produção. Um tratamento

com ácido nítrico foi necessário, pois quando misturadas com qualquer concentração de KMnO_4 as nanopartículas tornavam-se acinzentadas, indicando contaminação com resíduo de material orgânico oriundo da síntese, como pode ser visto na Fig 22-A. De acordo com Liu et al. (2006) a adoção de um processo ou método inadequado para sintetizar plataformas removedoras de etileno pode inviabilizar a obtenção de um sistema com elevado desempenho, mesmo quando o conteúdo de KMnO_4 é alto.

Quando as nanopartículas foram imersas em HNO_3 o ácido tornou-se amarelado, indicando que grupos orgânicos presentes nas nanopartículas de sílica sintetizadas haviam sido removidos, como pode ser visualizado na Fig 22-B. Após a centrifugação e lavagem das amostras foi possível a impregnação com KMnO_4 , como pode ser observado na Fig 22-C.

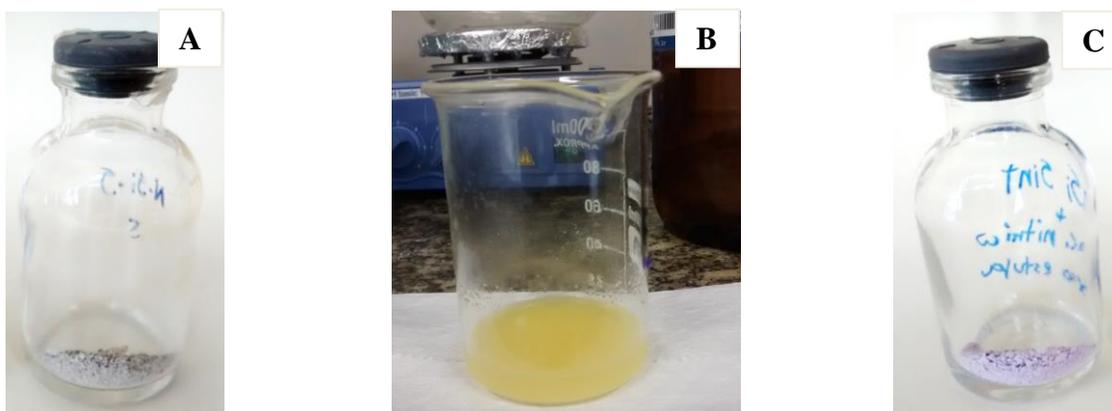


Fig 22. **A.** Tratamento da nano-sílica sintetizada (1g) com excesso de ácido nítrico. **B.** Nano-sílica sintetizada impregnada com 10% de KMnO_4 tratada com HNO_3 (à esquerda) e sem tratamento (à direita), após 5 min da impregnação.

5.2. Padronização da produção de etileno

5.2.1. Quantificação da produção de etileno durante a pós-colheita em produto hortícola modelo: tomate.

A coloração é um dos principais atributos de qualidade observados em tomates e é importante na decisão de compra dos consumidores (Baldwin et al., 2000; Yahia e Brecht, 2012). Os tomates completaram seu amadurecimento ao longo do período de armazenamento. De acordo com a classificação elaborada pela AMS (1991) a coloração exibida pelos tomates ao 7º dia de

armazenamento foi classificada como ‘Vermelho’, e portanto, o último estágio de maturação, sinalizando o final deste ciclo antes da senescência (Chitarra e Chitarra, 2005), como pode ser evidenciado na Fig 23.

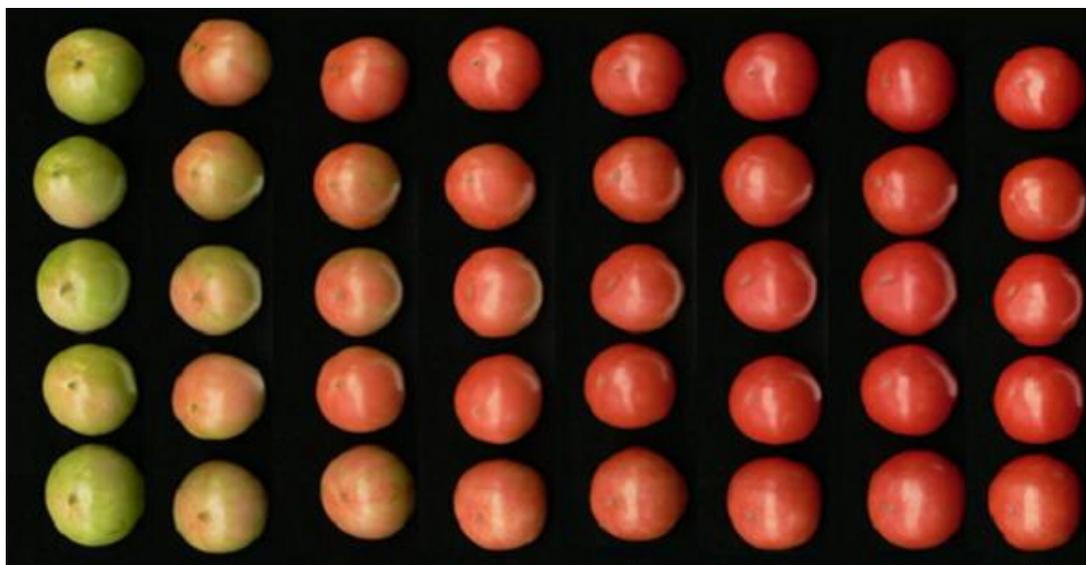


Fig 23. Aparência dos tomates ao longo de 7 dias de armazenamento pós-colheita (dia 0 à esquerda ao dia 7 à direita).

O pico de produção do etileno nos tomates Tasti-Lee® avaliados ocorreu no 3º dia de armazenamento (Fig 24). No início do amadurecimento de frutos climatéricos há um aumento acentuado na produção de etileno e na respiração, sendo considerados fatores que desencadeiam mudanças bioquímicas e fisiológicas, como alterações na coloração, aroma e *flavor* (Yahia e Brecht, 2012). A produção de etileno verificada variou entre 6,8 e 15,5 ($\mu\text{L C}_2\text{H}_4 \cdot \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$), e portanto, está de acordo com a classificação entre moderada e alta (Tab 1), como descrito por diversos autores (Kader, 2000; Brecht e Yahia, 2012; Florkowski et al., 2014).

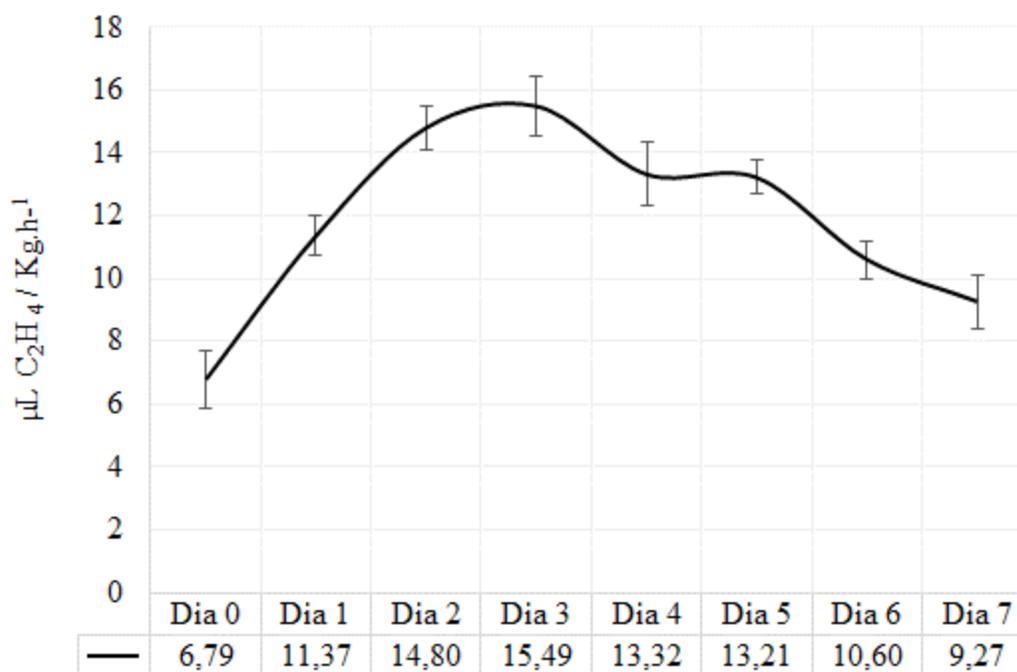


Fig 24. Produção de etileno em tomates ao longo de 7 dias de armazenamento pós-colheita ($\mu\text{L C}_2\text{H}_4 / \text{kg.h}^{-1}$) ($T=\pm 22^\circ\text{C}$, $\text{UR}=60\%$).

A quantidade de etileno aferida produzida pelos tomates (Fig 24) foi parâmetro de referência para produção de etileno neste trabalho e seus valores extrapolados para simular novos contextos. Assim, a estimativa de produção de etileno variando a quantidade em quilogramas (kg) e em unidades de tomates (165g por unidade) está representada a seguir na Tabela 3:

Tab 3. Total da produção de etileno em tomates Tasti-Lee® ao longo do armazenamento pós-colheita (dia 0 ao dia 7) ($T=\pm 22^\circ\text{C}$, $\text{UR}=60\%$).

kg	Tomates (165g)	Total ($\mu\text{L C}_2\text{H}_4$)
3,5	≈ 21	7967,5

Os padrões de produção de etileno nos produtos hortícolas podem ser diferenciados entre frutos climatéricos e não climatéricos, e ainda subdivididos entre aqueles com alta, moderada e baixa produção deste hormônio vegetal (Wongs-Aree e Noichinda, 2014). Apesar de haver comportamentos bem definidos na produção de etileno, experimentos que envolvem material vegetal estão sujeitos a uma inerente variabilidade dependente dos frutos (Chitarra e Chitarra, 2005). Fatores pré e pós-colheita influenciam fortemente a qualidade dos produtos hortícolas

alterando sua fisiologia em decorrência de modificações em temperatura, umidade, índice pluviométrico, fertilidade do solo, colheita, armazenamento, embalagens, entre outros (Kader, 2002). Portanto, aferir valores reais da produção de etileno e reproduzir em laboratório torna-se uma alternativa para controlar a concentração exata de etileno a ser utilizada em estudos pós-colheita, assim como eliminam o efeito de uma variável nos experimentos.

5.2.2. Produção e padronização de etileno em laboratório.

Neste trabalho, todas as avaliações de eficiência de remoção de etileno partiram de uma quantidade padronizada de 7480 μL deste gás. Esta quantidade foi padronizada de acordo com a produção obtida com o reator (Fig 25). Segundo a Tabela 3, este valor representa cerca de 3,5 kg de tomate (ou 21 unidades) amadurecendo ao longo de 7 dias de armazenamento a temperatura de ± 22 °C e umidade relativa de UR = 60%. O cromatograma do etileno representativo referente a 7480,00 $\mu\text{L mL}^{-1}$ produzido com o reator da Fig 25 está ilustrado na Fig. 26:



Fig 25. Reator para produção de etileno. À esquerda, indicado pela seta, o etileno produzido no erlenmeyer e aprisionado pela água do sistema.

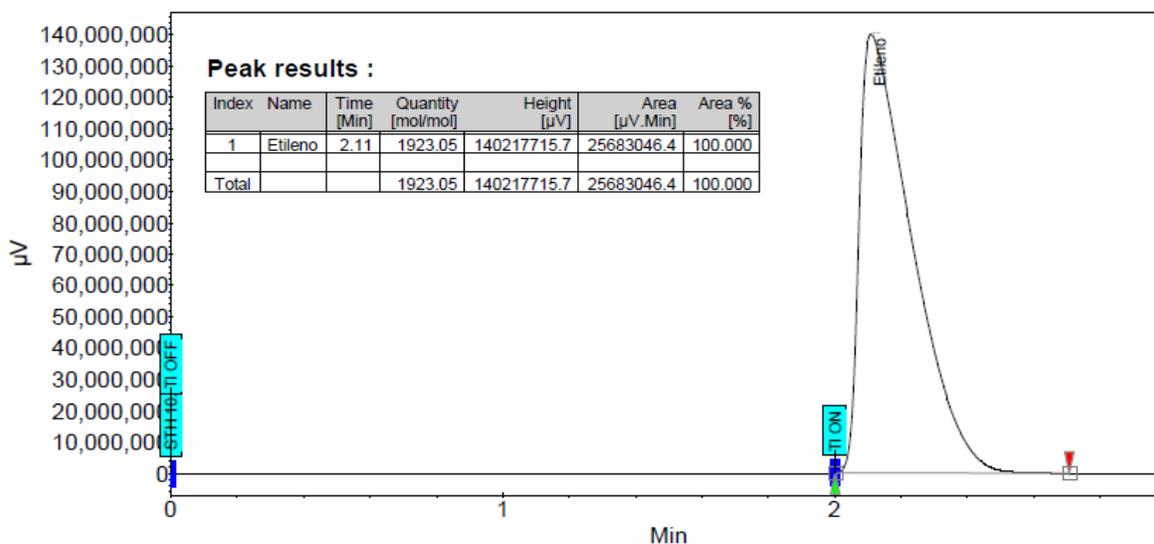


Fig 26. Produção de etileno em reator em laboratório.

A decomposição do ácido 2-cloroetilfosfônico (ethrel) em meio alcalino proporciona uma produção de etileno lenta, razão pela qual esta reação é útil para aplicações agrônômicas do etileno em campo, mediante a aplicação do ethrel como um regulador de crescimento, ou para estudos em pós-colheita (Calbo et al., 2010). A formação vagarosa do etileno torna o reator utilizado seguro, visto que fornece tempo para que a água retorne para o frasco em condição de quase equilíbrio, conforme o etileno é produzido (Fig 25). Adicionalmente, o ácido 2-cloroetilfosfônico tem baixa toxicidade e o etileno, aqui produzido em quantidades diminutas, é inócuo para o homem (Calbo et al., 2010).

Para avaliar a capacidade de absorção de qualquer substância removedora de etileno são necessárias medidas da depleção em sistema fechado, contendo a substância de interesse (Zagory, 1995). Além disso, é sugerido que os estudos sejam conduzidos em alta umidade relativa e em baixas temperaturas, reproduzindo condições comuns de armazenamento de produtos hortícolas (Zagory, 1995). Por outro lado, se a tecnologia for aplicada em produtos onde a refrigeração não é adequada ao longo da pós-colheita, deve-se realizar medidas em temperaturas mais elevadas. A eficiência de absorção é então calculada com mensurações em cromatografia a gás (Zagory, 1995).

5.3. Caracterização das plataformas e avaliação da impregnação de KMnO_4 .

5.3.1. Caracterização das plataformas dos removedores de etileno.

5.3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura.

O tamanho médio das partículas de sílica pode variar de 0,5 a 10 μm , segundo as especificações do fabricante, com prevalência de tamanhos entre 1-5 μm para ao menos 80% do produto (Sigma-Aldrich, 2015). A Fig 27 exhibe partículas de sílica, de conformação aglomerada e distribuição heterogênea.

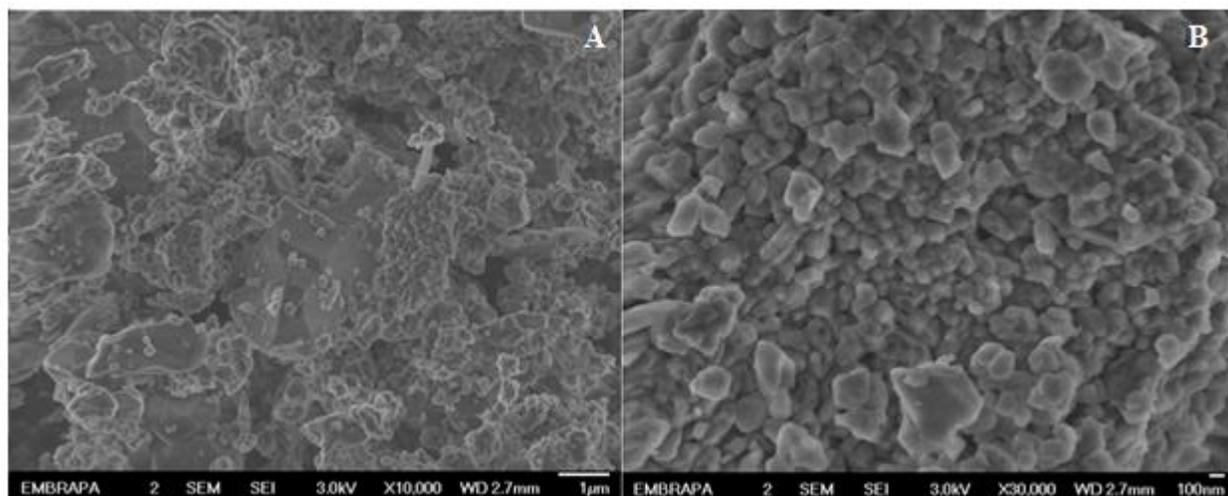


Fig 27. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de sílica. (A) 10.000x - 1 μm e (B) 30.000x - 100 nm.

As partículas de nano-sílica comercial são esféricas e apresentam diâmetro médio que varia entre 5 a 10 nm (Sigma-Aldrich, 2015), cuja micrografia está mostrada na Fig 28. Portanto, podem ser até 2.000 vezes menor do que a sílica apresentada na Fig 27. A microscopia eletrônica de varredura não permitiu a visualização nítida do seu formato, mas permite inferir que são partículas, no mínimo, menores que 10 nm. Como já discutido e mostrado no item 5.1., as nanopartículas de sílica sintetizadas apresentaram tamanho médio de 99 nm, com morfologia esférica e monodispersa, logo, sendo no mínimo, 10 vezes maiores do que a nano-sílica comercial.

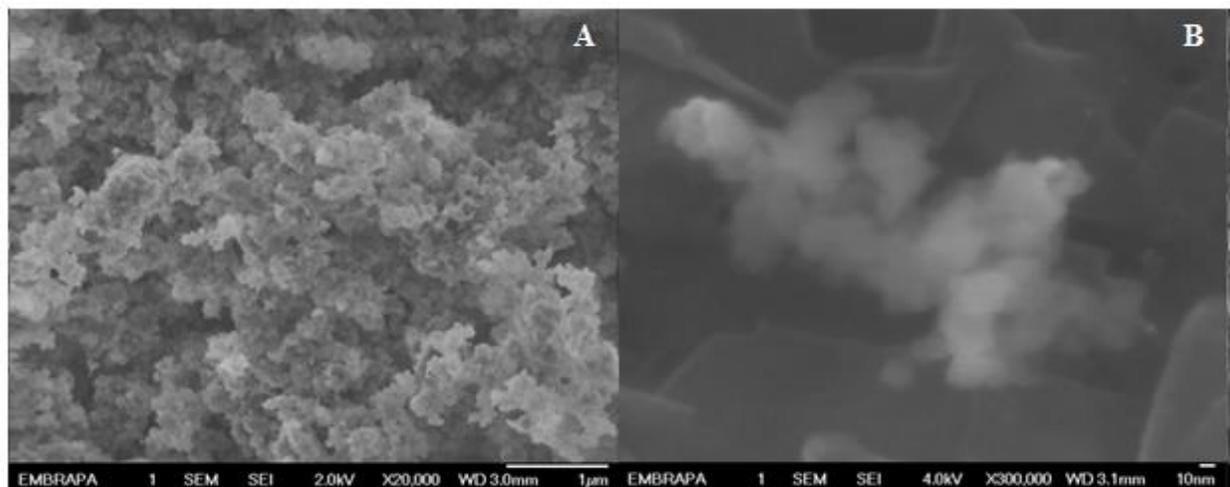


Fig 28. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de nano-sílica. (A) 20.000x - 1µm e (B) 300.000x - 10 nm.

Já para a alumina comercial, não é citado o tamanho das partículas pelo fabricante nas especificações do produto (Sigma-Aldrich, 2015). Pela micrografia das partículas de alumina nota-se que elas possuem morfologia lamelar, que podem ultrapassar 10µm, e distribuição heterogênea de tamanhos (Fig 29).

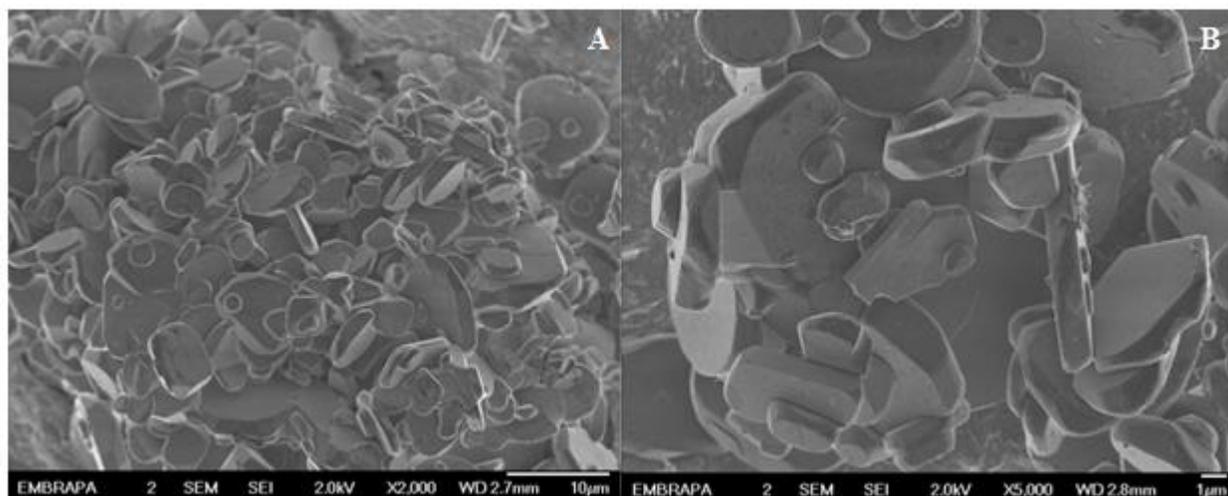


Fig 29. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de alumina comercial. (A) 2.000x - 10µm e (B) 5.000x - 1µm.

As micrografias de nano-aluminas também não permitiram uma visualização nítida das partículas, assim como a nano-sílica comercial, pois apresentam tamanho que estão no limite da resolução do equipamento utilizado. O tamanho especificado pelo fabricante é de 13nm, medido por microscopia eletrônica de transmissão (Fig 30).

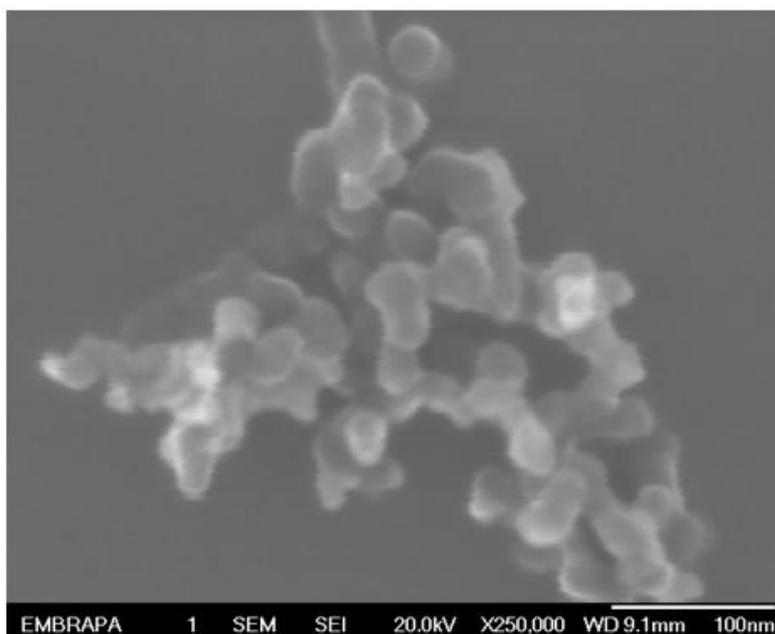


Fig 30. Micrografia eletrônica de varredura de partículas de nano-alumina. 250.000x – 100nm.

5.3.1.2. Adsorção/dessorção de N₂ – BET

A análise para superfície específica, volume total de poros e tamanho médio de poros para as plataformas nanoparticuladas estão mostradas na Tab 4. A superfície específica analisada das nanopartículas de sílica é de 549 m²/g, a mais alta entre as plataformas e um pouco abaixo do especificado pelo fabricante em 590-690 m²/g (Sigma-Aldrich, 2015). Contudo, a mensuração da área específica foi realizada com metodologias diferentes, o que deve ter influenciado no resultado. As nanopartículas de sílica sintetizada não possuem superfície específica tão elevada, mas apresentaram o valor mais alto entre o tamanho médio de poros (9 nm), o que pode permitir permeabilidade elevada ao interior do material. A nano-alumina apresentou superfície específica de 94 m²/ g, o que está de acordo com o especificado pelo fabricante entre 85 - 115 m²/ g, e tamanho médio de poros maior em relação a nano-sílica.

Tab 4. Resultados da análise BET para as nanopartículas de sílica, nano-sílica sintetizada e nano-alumina.

	Adsorção de nitrogênio líquido (Técnica BET)		
	<i>Nano-sílica</i>	<i>Nano-sílica sintetizada</i>	<i>Nano-alumina</i>
Superfície específica (m ² /g)	549,60	12,95	93,59
Volume total de poros (m ³ /g)	0,39	0,03	0,17
Tamanho médio dos poros (nm)	2,86	9,32	7,06

5.3.2. Caracterização dos sachês comerciais removedores de etileno.

5.3.2.1. Quantificação de KMnO₄ em sachês comerciais.

Na quantificação realizada neste trabalho utilizou-se sachês comerciais Removedor A e Removedor B. Na descrição dos produtos são informados os valores de 4-4,5% de KMnO₄ para Removedor A (BioXtend, 2015) e de 4% de KMnO₄ para o Removedor B (Purafil, 2015). Verificou-se, após leitura em duplicata, os valores $4,3 \pm 1,1$ g/100g de KMnO₄ para o sachê Removedor A e $3,9 \pm 0,9$ g/100g de KMnO₄ para o sachê Removedor B. Deste modo, os dois sachês apresentaram concentrações de acordo com o informado pelos fabricantes e que podem não diferir entre si quando avaliados os valores do desvio padrão.

Os valores obtidos estão pouco abaixo do descrito por Wills e Warton (2004), e pelas empresas que produzem os sachês, tendo como uma das prováveis causas a oxidação ocorrida durante o armazenamento do produto. A literatura cita sachês comerciais contendo as concentrações de $2,7 \pm 0,05$ g/100g (Ethylsorb); $4,07 \pm 0,04$ g/100g (CirculAire); $4,10 \pm 0,08$ (Purafil) e $5,97 \pm 1,43$ (Bloomfresh) (Wills e Warton, 2004).

Apesar da farta literatura relacionada a absorvedores de etileno baseados em KMnO₄, poucos reportam a quantidade de KMnO₄ utilizada para esta remoção (Wills e Warton, 2004). Assim, para os experimentos que seguem foram escolhidas as porcentagens de 2,5%; 5%; e 10% de KMnO₄ para impregnação nas plataformas para o desenvolvimento do removedor de etileno. Desta forma, a proposta foi trabalhar com parâmetros próximos aos comerciais avaliados neste item, reduzir à metade e dobrar a concentração padrão para verificar a eficiência na capacidade de absorção de etileno.

5.3.2.2. Caracterização das plataformas de sachês comerciais.

Na figura 31 é apresentado o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) das amostras de sachês comerciais dos Removedores A e B, o qual possibilitou a identificação dos elementos químicos presentes na composição avaliados neste trabalho. As composições de ambos sachês são similares, contendo os elementos C, F, O, Mn, Na, Al, P, Ag e K.

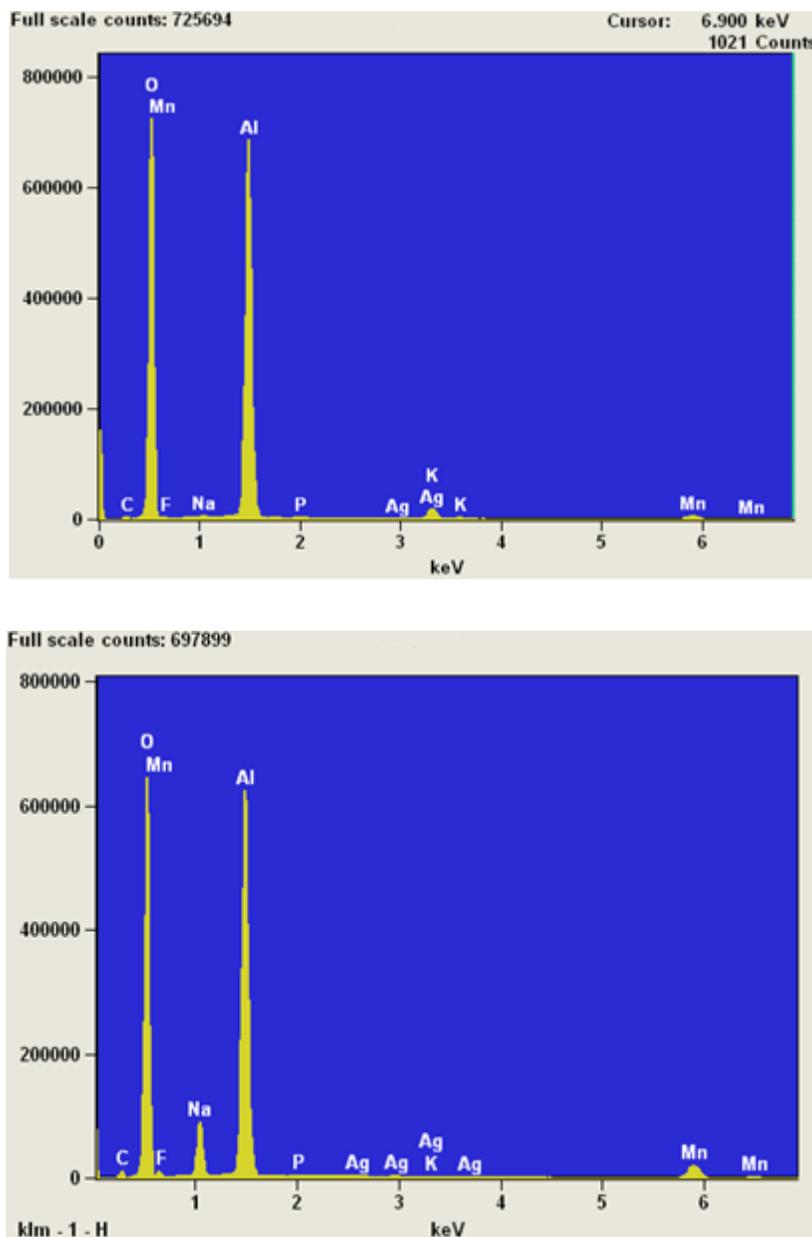


Fig 31. Espectro de energia dispersiva de raios X em amostra do Removedor A (acima) e Removedor B (abaixo).

Alguns adsorventes são combinados com catalisadores ou agentes químicos para modificar ou eliminar o etileno após adsorção. Essa é a característica principal dos sachês removedores de etileno, comumente utilizando o permanganato de potássio como agente oxidante, fato evidenciado pelo EDS. As formulações diferem em densidade e área de superfície de substrato e o carregamento do reagente (Zagory, 1995). Tipicamente, tais produtos contêm de 4 a 6% de KMnO_4 em um substrato inerte tal como, alumina, sílica gel, vermiculita, carvão ativado ou zeólitas (Abeles et al, 1992). Além do permanganato de potássio, o permanganato de sódio (NaMnO_4) pode ser utilizado como agente oxidante com vantagem significativa pois possui elevada solubilidade em água, o que permite a utilização de uma forma mais concentrada de permanganato no processo de fabricação e elimina a possibilidade de recristalização do KMnO_4 , como pode ocorrer em níveis elevados de impregnação (Purafil, 2015). A presença de prata (Ag) na formulação pode ser devido a sua ação antimicrobiana, que pode proteger o produto hortícola e o sachê de contaminações de bactérias e/ou fungos. O desempenho e a vida útil destes removedores depende da área superficial do substrato e o conteúdo de reagente (KMnO_4).

De acordo com a microscopia eletrônica de varredura executada em amostras provenientes dos sachês comerciais, observa-se que sua composição possui partículas de tamanhos heterogêneos aglomeradas para a formação de grânulos maiores, como ilustrado nas Figs 32 e 33.

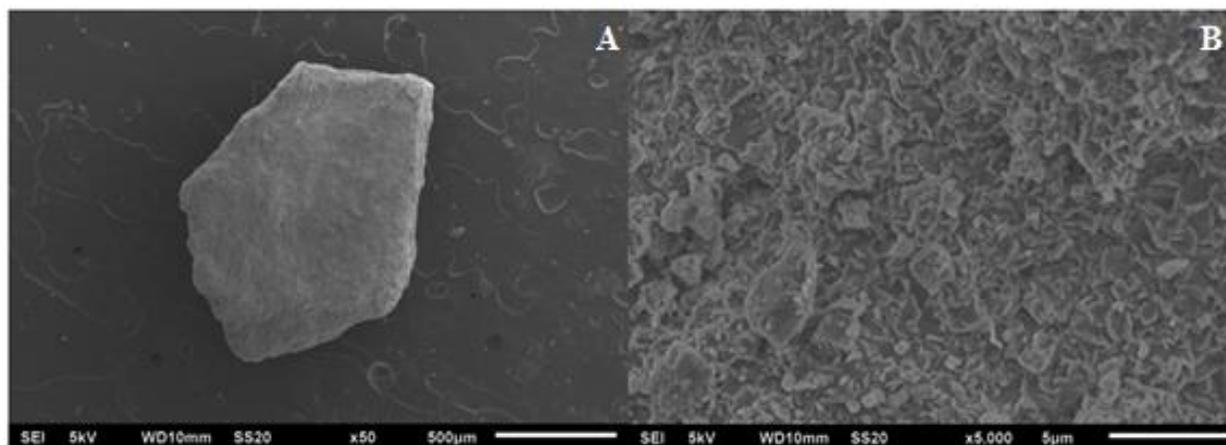


Fig 32. Micrografia eletrônica de varredura de amostras do sachê Removedor A. (A) 50x - 500µm. (B) 5.000x - 5µm.

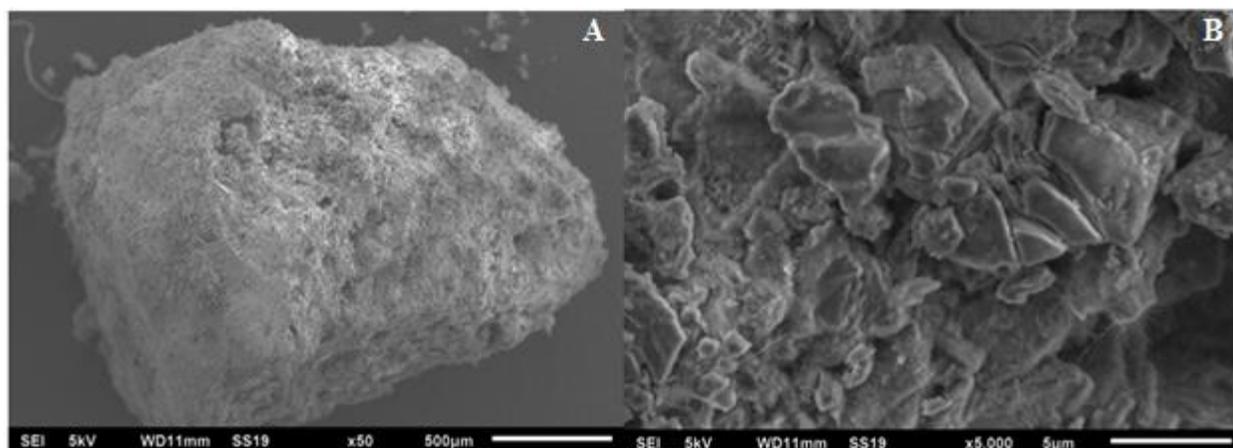


Fig 33. Micrografia eletrônica de varredura de amostras do sachê Removedor B. (A) 50x - 500µm e (B) 5.000x - 5µm.

5.3.3. Avaliação de métodos de impregnação de KMnO_4 nas plataformas.

A metodologia mais adequada para a impregnação de KMnO_4 nas plataformas foi determinada de acordo com a cromaticidade das amostras (Tab 5). Apesar de alguns autores não encontrarem correlação entre os parâmetros de cor (luminosidade, cromaticidade e ângulo hue) com a concentração de KMnO_4 , a cromaticidade pode ser um bom indicativo para o desenvolvimento de um removedor com mudanças na coloração, uma vez que representa a intensidade da cor (Wills e Warton, 2004).

Tab 5. Cromaticidade (C) das plataformas impregnadas com auxílio de cadinho e pistilo (seco) e em solução.

	KMnO_4	Si		Nano-Si		Nano-Si Sint.		Al		Nano-Al	
		C	Cor	C	Cor	C	Cor	C	Cor	C	Cor
Seco	0	3,25 A		0,56 A		0,87 A		1,02 A		2,12 A	
	2,5	3,76 C		6,89 C		2,96 C		12,49 E		12,03 BC	
	5	3,95 D		10,18 E		3,50 CD		13,20 F		12,72 BC	
	10	6,59 G		12,34 G		6,19 E		11,23 D		14,04 C	
Solução	0	3,24 A		0,56 A		0,86 A		0,66 A		1,02 A	
	2,5	3,69 B		1,64 B		2,13 B		7,14 B		8,42 B	
	5	4,25 E		7,02 D		3,17 CD		8,84 C		10,50 BC	
	10	5,78 F		11,59 F		4,71 D		10,80 D		12,37 BC	

*letras diferentes nas colunas apresentam diferença significativa a $p > 0,05\%$.

A cromaticidade representa a quantidade de pigmento presente em uma determinada área, desta forma, valores que tendem a 0 representam colorações mais acinzentadas, enquanto que valores crescentes representam cores mais saturadas. Para a visualização da modificação de cor, as amostras saturadas podem ser mais adequadas, e facilitar a associação com o amadurecimento de frutas e hortaliças. Quando uma cor apresenta alto índice de cromaticidade é comumente denominada de cor viva (Pedrosa, 2003). A quantidade de permanganato de potássio impregnada nas plataformas, e por sua vez a coloração, é dependente do método de impregnação utilizado (Wills e Warton, 2004). A cromaticidade foi significativamente diferente nas plataformas preparadas com KMnO_4 , com colorações ligeiramente mais intensas para as amostras que foram preparadas secas. Esse resultado pode ser devido ao tempo de secagem das amostras em solução, que pode ter facilitado uma sutil redução do KMnO_4 , uma vez que ficaram expostas mais tempo ao ambiente até a secagem. O KMnO_4 é uma agente oxidante forte e não seletivo, e portanto, pode ter interagido com moléculas presentes na atmosfera.

Para a execução deste trabalho a impregnação a seco, com o auxílio de cadinho e almofariz, foi escolhida como metodologia padrão. Além da cromaticidade, o processo de impregnação por solução não produziu coloração homogênea. O KMnO_4 apresenta baixa solubilidade em água e concentração máxima conseguida é de 8% (Spengler et al., 2001). Por isso seu uso pode ser limitado, e níveis superiores a estes podem causar redução na área de superfície, no volume de poros e disponibilidade do KMnO_4 na plataforma, devido ao processo de recristalização e a possibilidade da obstrução dos poros (Spengler et al., 2001).

5.4. Avaliação da remoção de etileno pelas plataformas nanométricas

5.4.1. Testes de eficiência de remoção de etileno variando plataformas, concentrações de KMnO_4 e umidade relativas em sistema fechado.

Neste trabalho, os testes realizados em sistemas fechados com diversos materiais utilizados como plataformas para a oxidação do etileno por permanganato de potássio, demonstraram comportamentos distintos, dependentes da concentração do KMnO_4 , da umidade relativa e do tempo de amostragem.

A amostragem realizada 1h após a injeção do etileno indicou que a sílica impregnada com KMnO_4 oxidou até 73% do etileno padrão injetado, quando exposta a 75% UR e 10% $[\text{KMnO}_4]$. Em 1h de avaliação, apenas essa condição foi classificada como de alta absorção, enquanto que

em todas as outras os índices foram regulares ou baixos. A oxidação foi favorecida com o aumento na concentração de KMnO_4 . A absorção de etileno relaciona-se com a quantidade de permanganato de potássio presente, logo, o incremento da absorção pode ser alcançado com a elevação da concentração de KMnO_4 (Wills e Warton, 2004). Em 24h foi possível a eliminação de 100% do etileno em todas as umidades relativas testadas, dependendo apenas do nível do permanganato de potássio. A remoção do etileno obtidas pela sílica impregnada com KMnO_4 são apresentadas na Tab 6:

Tab 6. Absorção de etileno (%) em sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	KMnO_4	Absorção de etileno (%)	
			1h	24h
45%	Si	0	○ 29	● 51
		2,5	○ 29	● 60
		5	○ 28	● 80
		10	● 52	● 100
60%	Si	0	○ 29	● 60
		2,5	● 50	● 81
		5	● 52	● 93
		10	● 55	● 100
75%	Si	0	○ 16	● 64
		2,5	● 54	● 100
		5	● 48	● 100
		10	● 73	● 100
90%	Si	0	○ 15	○ 35
		2,5	○ 37	● 99
		5	● 56	● 100
		10	● 67	● 100

● Alta
 ● Média
 ○ Baixa

Observou-se que a eficiência de absorção de etileno pela sílica é influenciada pela umidade relativa a qual foi exposta, sugerindo que o ajuste da quantidade de oxidante em uma embalagem pode suprimir esse efeito. O tempo de exposição de contato entre o etileno e as plataformas impregnadas favoreceu a absorção, o que pode ser interessante em armazenamentos prolongados onde a fruta ou hortaliça não seja extremamente sensível a presença de etileno (Kader, 2002). A superfície de resposta ajustada referente a sílica, $[\text{KMnO}_4]$, UR% e absorção de etileno (%) para 1h e 24 estão representadas na Fig 34.

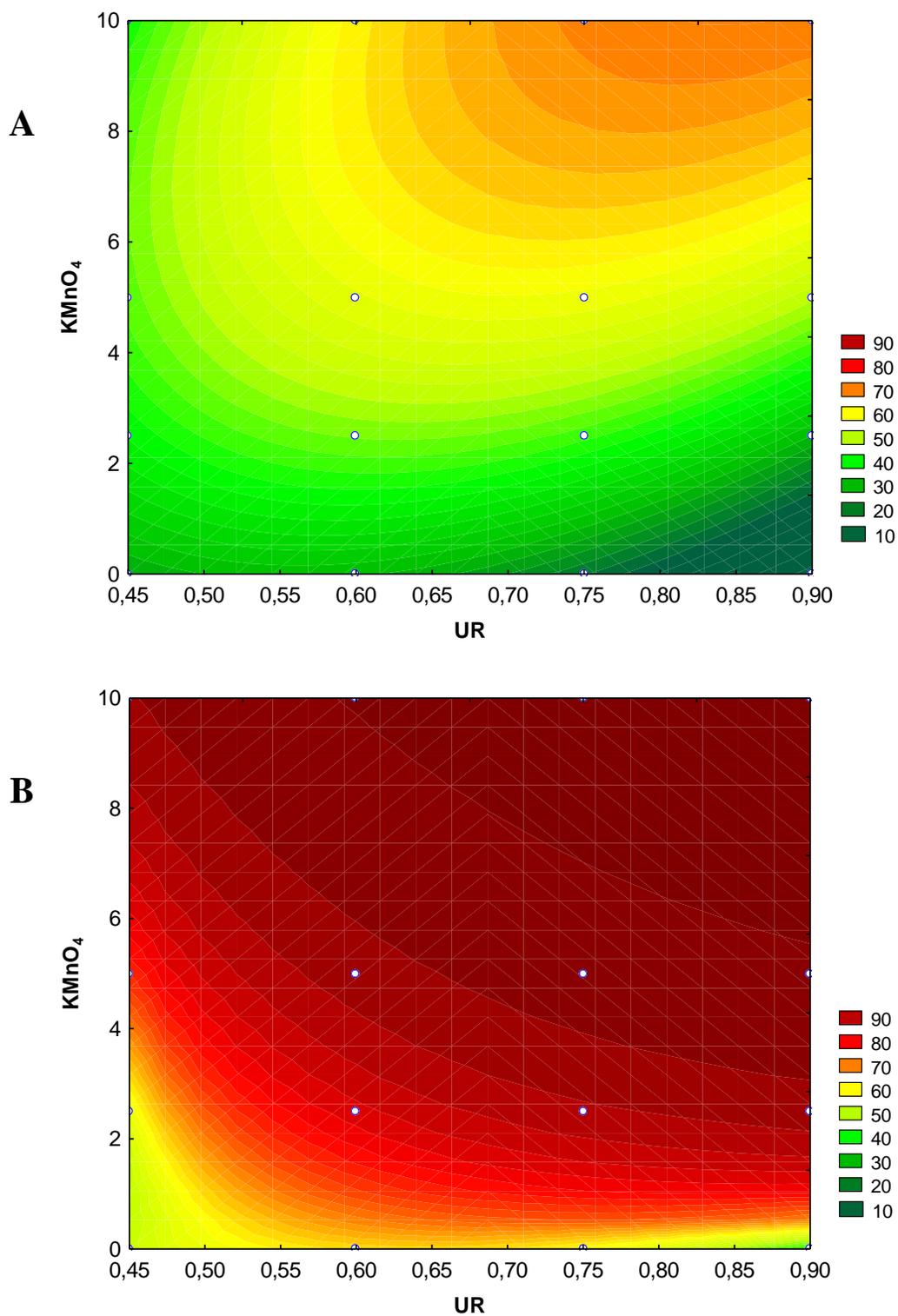


Fig 34. Absorção de etileno (%) em sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

A absorção de etileno avaliada em 1h em nanopartículas de sílica comercial alcançou 100% de oxidação deste gás (UR=75% e 10% [KMnO₄]) (Tab 7). Além deste resultado, foi verificada alta absorção em todas as umidades relativas, preferencialmente nas plataformas com 10% de KMnO₄. A eficiência de oxidação de etileno por removedores à base de KMnO₄ é fortemente influenciada pelas plataformas onde é o KMnO₄ impregnado. Tamanhos maiores de partículas propiciam taxas de remoção relativamente mais lenta e baixa (Liu et al., 2008). O montante de removedor de etileno a ser adicionado em cada embalagem deve levar em conta a necessidade particular de cada produto hortícola e a extensão desejada da vida pós-colheita (Wills e Warton, 2004). Para produtos com alta produção de etileno, como o tomate, ou altamente sensíveis a sua exposição, como é o caso de hortaliças folhosas, a remoção rápida representa a possibilidade de estender o tempo de comercialização e consumo (Kader, 2002). Em 24h as nanopartículas impregnadas com 5% [KMnO₄] também atingiram 100% de oxidação. No entanto, avaliando o desempenho da sílica e a nano-sílica comercial em 24h nota-se que as nanopartículas não proporcionaram aumento na absorção. A superfície de resposta ajustada referente a sílica, [KMnO₄], UR% e absorção de etileno (%) para 1h e 24 estão representadas na Fig 35.

Tab 7. Absorção de etileno (%) em nano-sílica impregnada com KMnO₄ em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	KMnO ₄	Absorção de etileno (%)			
			1h	24h		
45%	Nano-Si	0	○	9	○	37
		2,5	○	14	●	46
		5	●	47	●	88
		10	●	76	●	100
60%	Nano-Si	0	○	7	○	22
		2,5	●	38	●	61
		5	●	45	●	93
		10	●	97	●	100
75%	Nano-Si	0	○	28	○	37
		2,5	○	35	●	61
		5	●	70	●	97
		10	●	100	●	100
90%	Nano-Si	0	○	34	●	68
		2,5	●	49	●	69
		5	●	67	●	99
		10	●	96	●	100

● Alta
 ● Média
 ○ Baixa

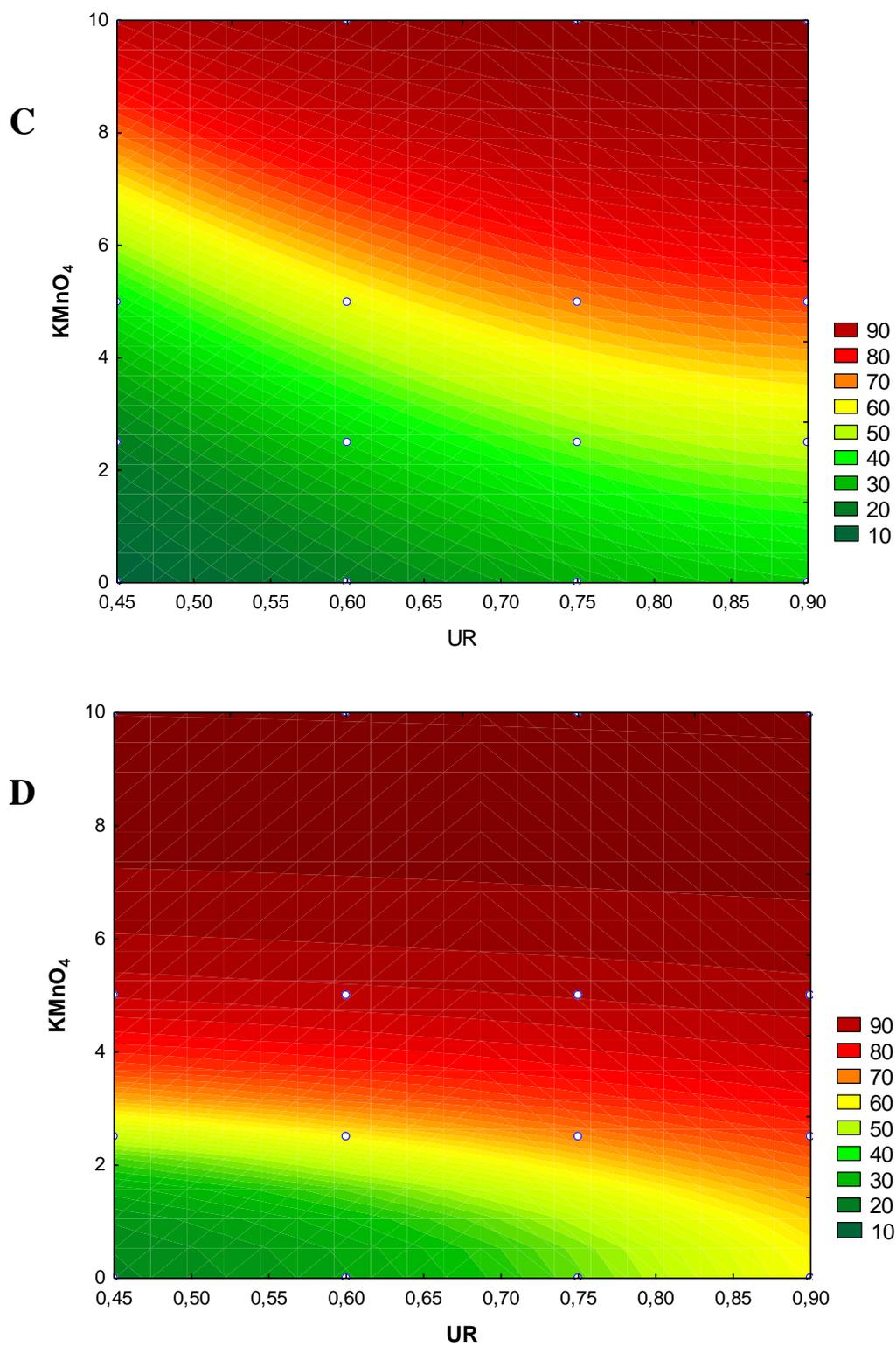


Fig 35. Absorção de etileno (%) em nano-sílica impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (C) e 24h (D) após a injeção de etileno.

A nano-sílica sintetizada exibiu alta absorção do etileno padrão em umidades relativas menores que 75% e concentração de KMnO_4 de 10% (Tab 8). Neste caso, as nano-sílicas (comercial e sintetizada), tiveram efeitos diferentes para oxidação de etileno frente a umidade relativa, sendo a nano-sílica sintetizada mais indicada para armazenamentos abaixo de 80% UR. Em 24h, assim como para as outras as plataformas já discutidas, a nano-sílica modificou a sua eficiência para um nível elevado para todas as umidades, preferencialmente em $[\text{KMnO}_4]$ acima de 5%. A superfície de resposta ajustada referente a nano-sílica sintetizada, $[\text{KMnO}_4]$, UR% e absorção de etileno (%) para 1h e 24 estão representadas na Fig 36.

Tab 8. Absorção de etileno (%) em nano-sílica sintetizada impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	KMnO_4	Absorção de etileno (%)			
			1h		24h	
45%	Nano-Si Sint.	0	○	18	●	48
		2,5	○	31	●	42
		5	●	49	●	80
		10	●	80	●	100
60%	Nano-Si Sint.	0	○	17	●	39
		2,5	○	29	●	93
		5	●	70	●	96
		10	●	98	●	100
75%	Nano-Si Sint.	0	●	37	●	47
		2,5	●	48	●	94
		5	●	50	●	100
		10	●	78	●	100
90%	Nano-Si Sint.	0	○	18	●	51
		2,5	○	29	●	50
		5	●	49	●	95
		10	●	58	●	96

● Alta
 ● Média
 ○ Baixa

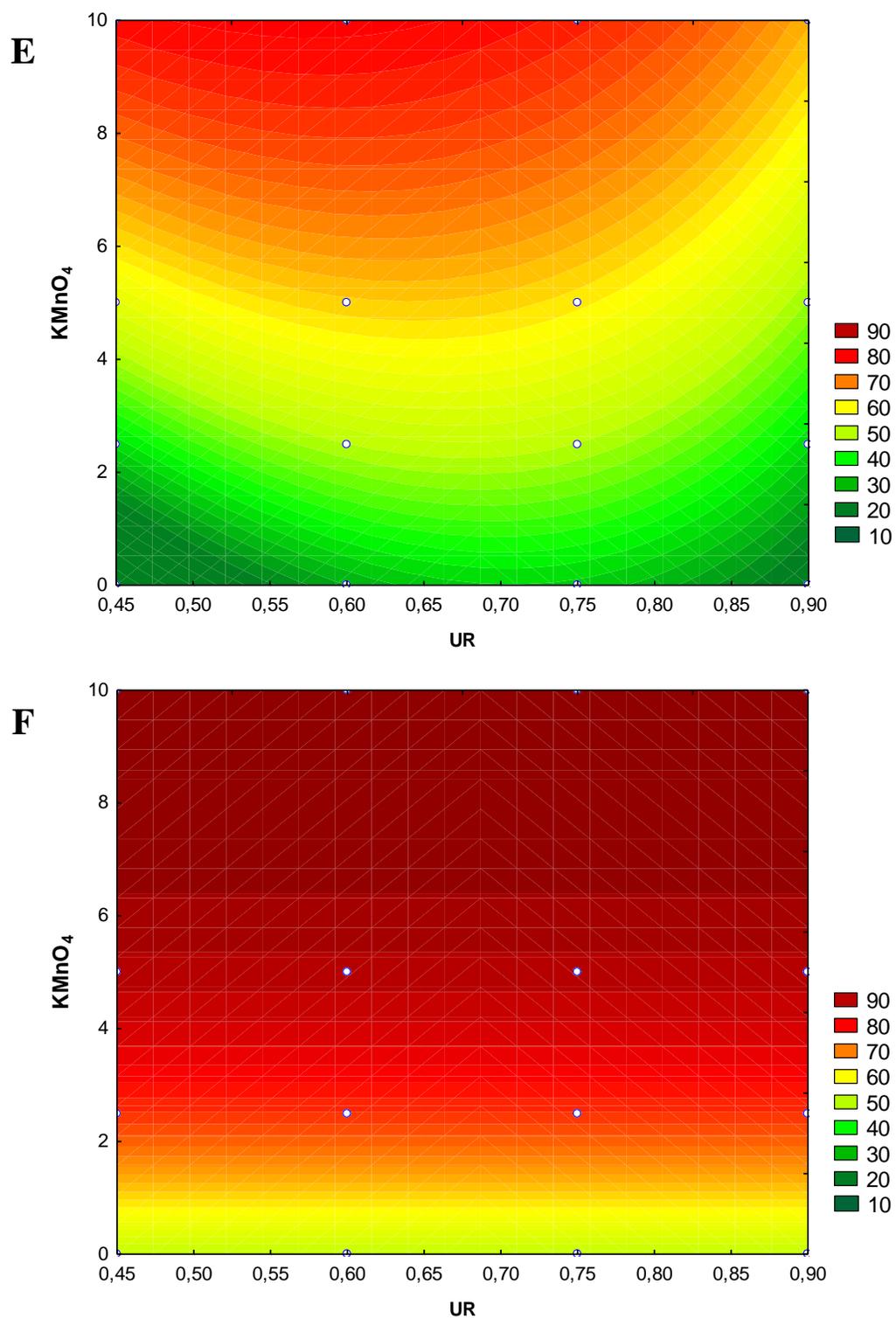


Fig 36. Absorção de etileno (%) em nano-sílica sintetizada impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (E) e 24h (F) após a injeção de etileno.

Já para a alumina, o máximo de absorção verificada em 1h foi de 50%, quando as plataformas foram expostas a umidade relativa de 90%, tendo sua absorção classificada entre regular ou baixa (Tab 9). A eficiência de absorção dessa plataforma micrométrica quando comparada a sílica, plataforma também micrométrica, (Tab 6), mostrou tendências divergentes. Pela Fig 36 é possível notar que a sílica melhora sua absorção quando a concentração do KMnO_4 é aumentada, e a partir daí tem a absorção apurada em função da umidade relativa. Todavia, a alumina apresenta melhora na oxidação quando exposta à umidade relativa acima de 75%, não apresentando variação significativa em relação a concentração de KMnO_4 . A superfície de resposta ajustada referente a alumina, $[\text{KMnO}_4]$, UR% e absorção de etileno (%) para 1h e 24h estão representadas na Fig 37.

Tab 9. Absorção de etileno (%) em alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	KMnO_4	Absorção de etileno (%)			
			1h		24h	
45%	Alumina	0	○	13	●	46
		2,5	○	28	●	80
		5	○	25	●	92
		10	○	23	●	96
60%	Alumina	0	○	8	○	20
		2,5	○	25	●	68
		5	○	30	●	94
		10	○	34	●	98
75%	Alumina	0	○	20	●	44
		2,5	●	39	●	88
		5	●	47	●	98
		10	●	44	●	98
90%	Alumina	0	●	50	●	67
		2,5	●	49	●	98
		5	●	48	●	100
		10	●	47	●	100

● Alta

● Média

○ Baixa

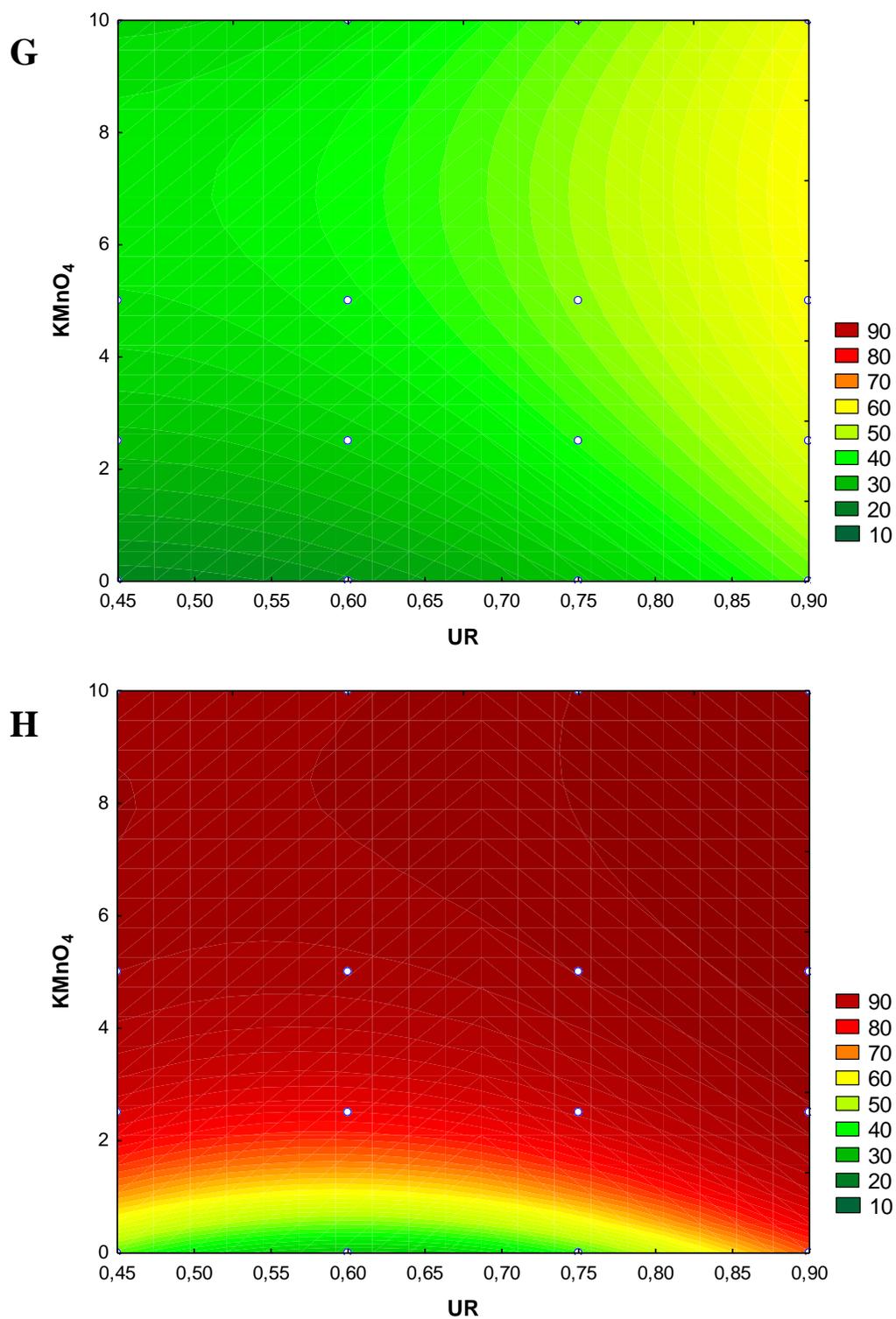


Fig 37. Absorção de etileno (%) em alumina impregnada com KMnO_4 em diversas umidades relativas 1h (G) e 24h (H) após a injeção de etileno.

Dentre as plataformas avaliadas, a nano-alumina demonstrou ser a mais eficiente, atingindo um amplo espectro de oxidação diante das variáveis observadas, e sendo capaz de promover altas absorções em 1h em todas as umidades relativas (Tab 10). O desempenho foi melhorado de acordo com o aumento na umidade relativa e com a concentração de $[KMnO_4]$. Em 24h, todas as plataformas com $KMnO_4$ atingiram classificação alta em todas as umidades relativas. Este desempenho indica a nano-alumina como a plataforma mais adequada para a oxidação do etileno, tanto para 1h quanto para 24h. A superfície de resposta ajustada referente a alumina, $[KMnO_4]$, UR% e absorção de etileno (%) para 1h e 24 estão representadas na Fig 38.

Tab 10. Absorção de etileno (%) em nano-alumina impregnada com $KMnO_4$ em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	$KMnO_4$	Absorção de etileno (%)	
			1h	24h
45%	Nano-alumina	0	○ 10	● 40
		2,5	● 51	● 97
		5	● 65	● 100
		10	● 96	● 100
60%	Nano-alumina	0	○ 10	○ 29
		2,5	● 47	● 93
		5	● 80	● 100
		10	● 100	● 100
75%	Nano-alumina	0	○ 21	● 53
		2,5	● 45	● 94
		5	● 82	● 100
		10	● 100	● 100
90%	Nano-alumina	0	● 50	● 52
		2,5	● 74	● 99
		5	● 84	● 100
		10	● 100	● 100

● Alta
 ● Média
 ○ Baixa

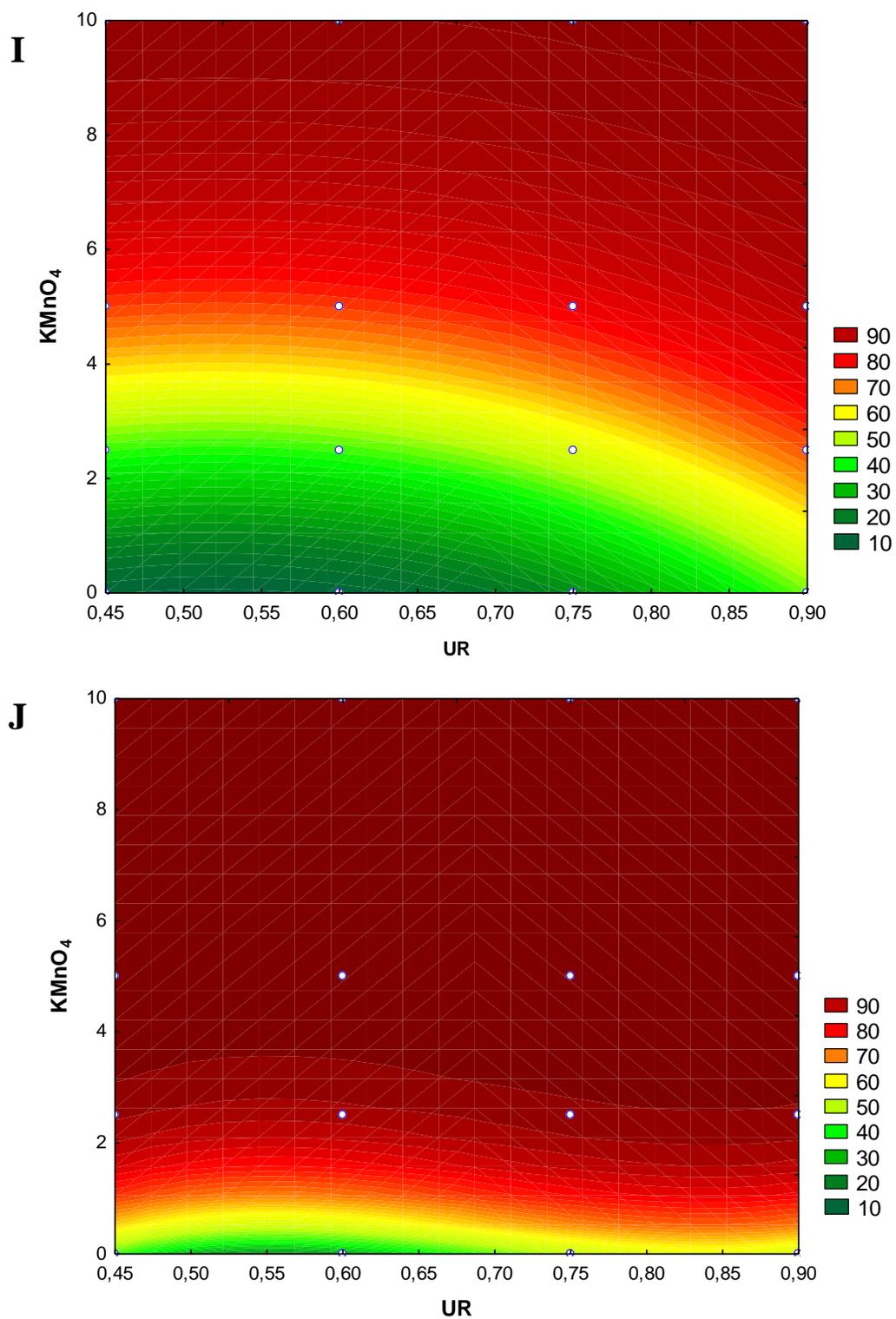


Fig 38. Absorção de etileno (%) em nano-alumina impregnada com KMnO₄ em diversas umidades relativas 1h (I) e 24h (J) após a injeção de etileno.

A alta absorção verificada nas plataformas nanométricas evidencia a importância do material utilizado como plataforma para removedores de etileno. Considerando que todas as variáveis foram controladas, o incremento na absorção deve-se majoritariamente ao aumento na área superficial do material nanométrico, e consecutiva maior adsorção do KMnO_4 e exposição a atmosfera com etileno. Wills e Warton (2004) verificaram que 44% do permanganato de potássio permaneceram em removedores preparados com alumina após 14 dias de exposição ao etileno, contudo, o poder de oxidação havia decrescido para apenas 10%. Esses autores sugeriram que a perda da eficiência ocorreu devido a impossibilidade do etileno adentrar em partes interiores da alumina em umidades relativas superiores a 70%, sendo possível apenas a oxidação do KMnO_4 presente na superfície da alumina. Ainda, foi sugerido que plataformas com alta permeabilidade ao etileno em altas umidades relativas poderiam melhorar a absorção (Wills e Warton, 2004).

Na tabela 11 são descritas as equações que definem a absorção de etileno para cada plataforma, dependendo da umidade relativa, concentração de KMnO_4 e tempo de amostragem. Com a utilização das nanopartículas como plataformas para impregnação do permanganato de potássio, com destaque para a nano-alumina, diminuiu-se a dependência da umidade relativa da atmosfera do produto hortícola no controle do etileno. Esta característica permite que apenas o ajuste na concentração do agente oxidante seja suficiente para promover a remoção do etileno de maneira eficiente. Neste trabalho foi verificado que a adoção de plataformas nanoparticuladas promove uma maior retirada de etileno em 1h, com melhor aproveitamento do poder oxidante do KMnO_4 . As importâncias relativas dos componentes do R^2 estão descritas no anexo III. Nele, concluiu-se que a variabilidade dos dados (R^2) pode ser 80% explicada pelos efeitos lineares e quadráticos do KMnO_4 para a sílica em 1h, enquanto que esse valor passa para 88% para nano-sílica e nano-sílica sintetizada também em 1h. Já para a alumina a umidade relativa explica 75% da variabilidade dos dados, sendo o KMnO_4 responsável por apenas 25%. Por sua vez, quando a nano-alumina é testada em 1h, a variabilidade dos dados passa a ser explicada em 93% pela concentração de KMnO_4 . Ainda na Tab 11 observa-se uma falta de ajuste em alguns modelos, como no caso da nano-Si em 24h que mostra R^2 de 0,42. Neste caso, o modelo não pode ser ajustado devido a variabilidade dos dados apresentada durante a experimentação.

Tab 11. Equação para absorção de etileno (z) dependente da umidade relativa (x), concentração de KMnO_4 (y) e tempo de amostragem.

	R²
Si 1h	
$z=100*\exp(-(\exp(-(-2,45+7,8*x-0,011*y-6,99*x^2-0,013*y^2+0,4*x*y))))$	0,64
Si 24h	
$z=100*((\text{ArcTan}(-4,97+17,15*x-2,72*y-13,42*x^2+0,089*y^2+5,75*x*y)/3,141593)+0,5)$	0,53
Nano-Si 1h	
$z=100*(\exp(-6,44+11,57*x+0,29*y-5,98*x^2+0,014*y^2)/(1+\exp(-6,44+11,57*x+0,29*y-5,98*x^2+0,014*y^2)));$	0,84
Nano-Si 24h	
$z=100*((\text{ArcTan}(-1,57+2,3*x^2+0,172*y^2)/3,141593)+0,5)$	0,42
Nano-Si Sint. 1h	
$z=100*\exp(-\exp(-(-4,8+13,19*x+0,37*y-9,32*x^2-0,25*x*y)))$	0,63
Nano-Si Sint. 24h	
$z=100*(\exp(-0,20+0,66*y-0,031*y^2)/(1+\exp(-0,20+0,66*y-0,031*y^2)))$	0,67
Al 1h	
$z=100*\exp(-(\exp(-(-0,045727-3,20497100*x+3,682178*x^2+0,16012200*y-0,011563*y^2))))$	0,75
Al 24h	
$z=100*\exp(-(\exp(-(-5,346227-18,557274*x+15,338524*x^2+0,637132*y-0,048937*y^2+0,320929*x*y))))$	0,93
Nano-Al 1h	
$z=100*\exp(-(\exp(-(-1,105428-7,238109*x+6,964069*x^2+0,323401*y+0,0132*y^2))))$	0,90
Nano-Al 24h	
$z=100*\exp(-(\exp(-(-21,78-102,4*x+1,54*y+153,6*x^2-0,1*y^2-73,46*x^3))))$	0,94

A baixa dependência da umidade relativa sobre a absorção de etileno, como demonstrada pela nano-alumina foi observada no sachê comercial removedor de etileno. Sua eficiência em remover o etileno foi alta, independente da umidade relativa testada (Tab 12 e Figs 39 e 40). A alta capacidade de remoção do Removedor A pode ser devido ao emprego do permanganato de sódio como agente oxidante (mais potente do que o permanganato de potássio), e de seu processo de impregnação na plataforma.

Tab 12. Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas 1h (A) e 24h (B) após a injeção de etileno.

UR	Matriz	KMnO ₄	Absorção de etileno (%)	
			1h	24h
45%	Removedor A	10	● 100	● 100
60%		10	● 100	● 100
75%		10	● 99	● 100
90%		10	● 99	● 100

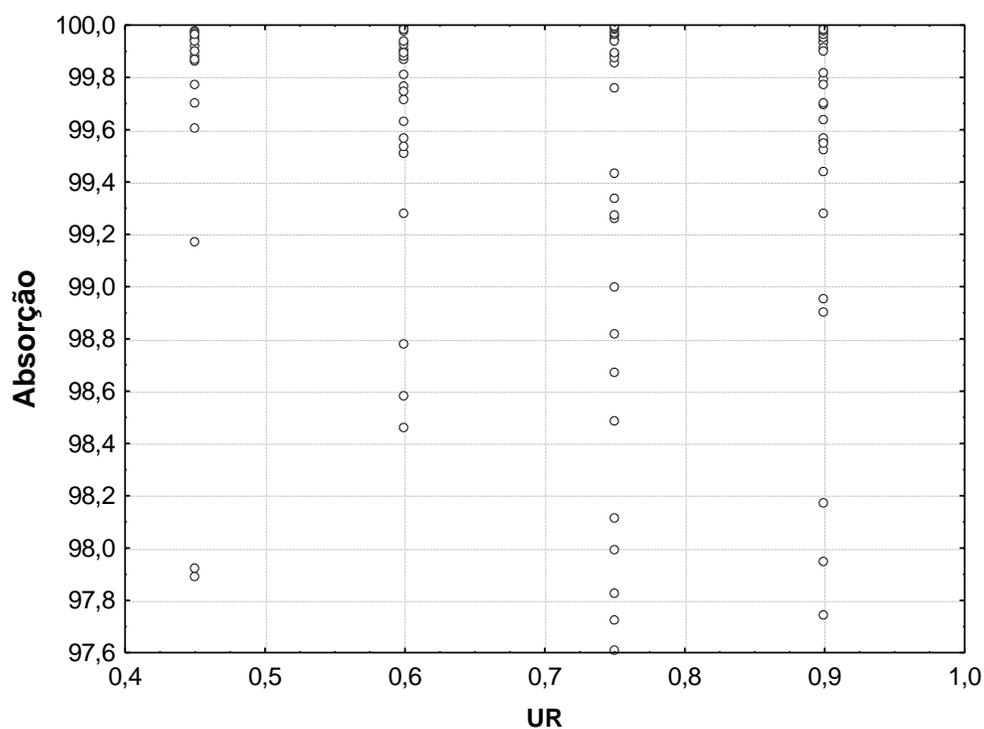


Fig 39. Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas para amostragem de 1h.

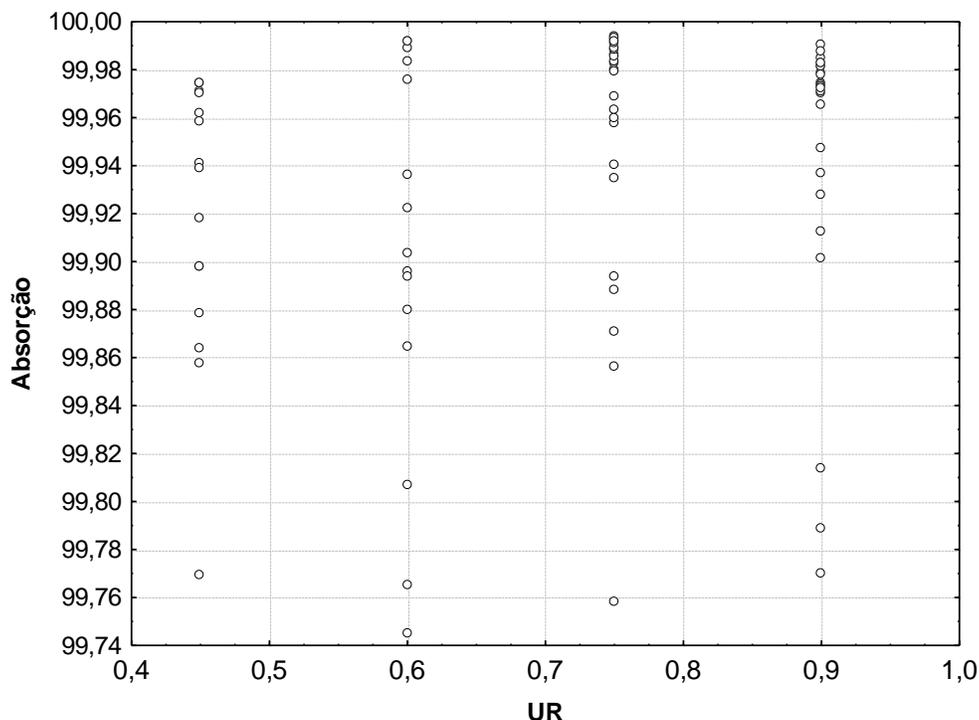


Fig 40. Absorção de etileno (%) pelo Removedor A em diversas umidades relativas para amostragem de 24h.

5.4.2. Coloração

A variação da coloração da sílica impregnada com KMnO_4 caracterizou-se pela diminuição dos valores de a^* e pelo incremento nos valores de b^* (Tab 13). De acordo com as coordenadas que representam a cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$, esse comportamento aponta que as amostras passaram a exibir menos vermelho em sua composição e adquiriram mais amarelo. Com isto, a coloração final observada variou entre bege claro e marrom claro. Na presença do etileno o KMnO_4 é reduzido, dando origem a MnO_2 , que possui coloração que varia entre preto e marrom (Wills e Warton, 2004). A proximidade dos valores de a^* ao 0 e valores positivos de b^* sugerem que o KMnO_4 pode ter sido praticamente todo reduzido em todas as amostras.

Tab 13. Coloração da sílica impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO_4 (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		ΔE CIE2000
			0h				24h				
Si	45%	0	100	0	3		100	0	4		0,86
		2,5	94	3	1		95	0	6		6,38
		5	89	5	-1		89	1	8		8,51
		10	82	9	-4		84	2	13		17,11
	60%	0	100	0	3		100	0	4		0,86
		2,5	92	4	0		90	1	6		7,14
		5	92	4	-1		89	1	6		8,00
		10	88	5	-3		84	1	9		12,40
	75%	0	100	0	3		100	1	4		1,65
		4	92	4	0		92	2	11		9,95
		5	92	4	-1		90	2	10		10,19
		10	88	5	-3		89	2	10		12,22
	90%	0	100	0	3		100	6	4		7,70
		2,5	93	3	0		88	1	10		9,71
		5	88	5	-2		84	2	12		13,10
		10	82	7	-4		83	2	12		15,36

A coloração da nano-sílica (0h) mostrou-se mais intensa em relação a sílica, fato que pode ser comparado pelos valores de a^* e b^* (Tab 14). O ΔE variou proporcionalmente com o conteúdo de KMnO_4 nas concentrações de 2,5 e 5%. Em 10% de KMnO_4 o ΔE deixa de ser proporcional devido a presença de pigmentos avermelhados, que o torna mais próximo a coloração inicial. A nano-sílica impregnada com 10% de KMnO_4 foi eficiente em remover 100% do etileno em todas as UR, e ainda há indicativo que poderia ter removido um montante maior visto que há excedentes de a^* após 24h.

Tab 14. Coloração da nano-sílica impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO_4 (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		ΔE CIE2000
			0h				24h				
Nano-Si	45%	0	100	0	0		100	0	0		0,00
		2,5	93	5	-3		93	0	5		10,07
		5	88	9	-5		88	0	8		16,14
		10	84	11	-7		80	6	9		14,06
	60%	0	100	0	0		100	0	0		0,00
		2,5	95	6	-3		91	0	5		11,14
		5	95	9	-4		87	1	6		14,40
		10	87	12	-6		82	7	7		11,73
	75%	0	100	0	0		100	0	0		0,00
		2,5	90	8	-4		91	0	6		13,61
		5	84	13	-7		85	1	9		19,05
		10	79	17	-10		76	10	8		14,03
	90%	0	100	0	0		100	0	0		0,00
		2,5	87	8	-2		92	0	5		12,45
		5	85	10	-5		87	0	6		15,55
		10	78	15	-6		78	6	7		13,03

Por sua vez, a nano-sílica sintetizada, após 24h de exposição ao etileno, permaneceu com colorações próximas ao rosado, e não ao bege/marrom como descrito nas plataformas anteriores (Tab 15). Os valores de a^* não seguem o padrão observado até aqui, e aumentaram em algumas amostras. Os valores de b^* variaram próximo a 0, que leva a composição de cores com azul (b^* negativo) e amarelo (b^* positivo) muito discretas. Este comportamento pode ser devido à presença de resíduos orgânicos na plataforma de nano-sílica sintetizada, que podem ter permanecido mesmo após tratamento com HNO_3 .

Tab 15. Coloração da nano-sílica sintetizada impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO_4 (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		ΔE CIE2000
			0h				24h				
Nano-Si Sint.	45%	0	100	0	1		100	0	1		0,00
		2,5	100	3	-1		98	0	2		13,61
		5	94	4	-2		92	6	3		19,05
		10	92	5	-2		98	8	2		14,03
	60%	0	100	0	1		100	0	1		0,00
		2,5	97	3	-1		98	3	3		5,24
		5	94	4	-2		97	6	3		4,99
		10	90	5	-2		97	9	1		5,81
	75%	0	100	0	1		100	0	1		0,00
		2,5	95	3	-1		98	4	3		3,72
		5	92	4	-2		97	7	3		5,15
		10	90	5	-2		97	10	1		6,40
	90%	0	100	0	1		100	0	1		0,00
		2,5	95	3	-1		98	5	3		4,16
		5	92	4	-2		97	8	3		6,12
		10	90	5	-2		97	10	1		7,00

A coloração da alumina impregnada com KMnO_4 apresenta a luminosidade mais baixa entre todas as plataformas, que está ligado a colorações com contribuição de cor preta (Tab 16). Essa coloração escurecida da alumina pode estar ligada ao seu tamanho, especificamente à sua área superficial menor e no modo como a KMnO_4 interage com essa partícula. Por ter uma área superficial menor, pode haver acúmulo do agente oxidante na superfície, ao contrário do que ocorre com plataformas de áreas superficiais extensas e porosas, onde o agente oxidante deve cobrir regiões externas e internas das partículas.

Tab 16. Coloração da alumina impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO_4 (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		$\Delta\text{CIE 2000}$
			0h				24h				
Alumina	45%	0	76	0	0		76	0	0		0,00
		2,5	52	16	-9		50	6	21		25,11
		5	46	19	-11		43	8	16		22,35
		10	39	19	-11		37	9	12		18,55
	60%	0	52	1	1		52	0	1		1,46
		2,5	35	11	-5		33	4	15		18,55
		5	31	12	-5		30	6	11		14,54
		10	27	11	-5		27	6	7		10,96
	75%	0	76	0	0		77	0	0		0,72
		2,5	49	21	-12		49	7	18		25,20
		5	40	24	-14		41	9	10		19,29
		10	35	22	-13		37	9	7		16,18
	90%	0	47	0	0		46	0	0		0,97
		2,5	42	14	-8		42	4	13		19,92
		5	33	16	-10		36	6	6		14,62
		10	31	14	-9		32	5	4		12,50

A coloração da nano-alumina variou entre tons de rosa/lilás à cinza/bege, e rosado para as amostras com resíduo de KMnO_4 (Tab 17). Em 24h horas observou-se que a remoção de etileno foi de 97, 93, 94 e 99% nas UR de 45, 60, 75 e 90% quando a nano-alumina foi impregnada com 2,5% de KMnO_4 . A partir de concentrações maiores, a absorção foi de 100% e o valor de a^* cresceu. A medida que a UR aumentou, o resíduo de a^* também cresceu. Desta forma, pode-se inferir que a concentração de 2,5% de KMnO_4 esgotou o agente oxidante ao remover todo o etileno

presente, enquanto que as outras concentrações ainda possuíam o agente oxidante, com melhor desempenho em UR de 90%.

Tab 17. Coloração da nano-alumina impregnada em diversas porcentagens de KMnO_4 , exposta ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO_4 (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		$\Delta\text{CIE 2000}$
			0h				24h				
Nano-Al	45%	0	100	-1	-3		97	-1	-3		1,74
		2,5	99	8	-9		91	0	2		13,74
		5	98	10	-10		90	1	4		15,66
		10	95	8	-10		90	4	4		12,09
	60%	0	100	0	-2		98	-1	-3		2,02
		2,5	99	9	-8		92	1	3		13,32
		5	97	9	-8		92	2	5		13,61
		10	94	10	-9		91	5	3		10,43
	75%	0	100	-1	-3		97	0	-3		2,24
		2,5	100	7	-2		98	0	1		9,09
		5	98	10	-10		90	2	3		13,85
		10	95	10	-12		88	5	3		12,68
	90%	0	100	-1	-3		97	-1	-5		2,43
		2,5	98	17	-11		89	1	6		20,95
		5	95	17	-12		88	4	7		18,54
		10	89	16	-13		87	10	3		11,51

Embora o Removedor A demonstre ser altamente eficiente na remoção do etileno, a sua variação de cor não permite que essa remoção seja visualizada (Tab 18). A coloração variou até no máximo 2,29, o que condiz com variações das plataformas até aqui utilizadas sem adição de KMnO_4 . Alguns autores citam o valor de 1 como a diferença perceptível ao olho humano, enquanto

que outros afirmam que a distinção entre cores pode ser perceptível somente partir de 2,3 (CIE, 2015).

Tab 18. Coloração do Removedor A exposto ao etileno, no tempo 0 e 24h, em UR de 45, 60, 75 e 90%.

	UR	KMnO ₄ (%)	L	a*	b*		L	a*	b*		ΔCIE 2000
			0h				24h				
BioXtend ®	45%	10	32	13	-2		34	11	-2		2,29
	60%	10	28	5	3		29	5	4		1,16
	75%	10	28	5	3		29	6	4		1,50
	90%	10	28	8	0		28	8	1		0,81

5.4.3. Gabarito relacionando plataformas, concentrações de KMnO₄, umidades relativas e coloração dos removedores de etileno.

Nas tabelas 19, 20, 21, 22, 23 e 24 são apresentadas as cores das plataformas testadas nas diversas concentrações de KMnO₄ e umidades relativas, com as respectivas absorções de etileno obtidas. Nelas, são apresentadas as cores com seus nomes, de acordo com a Web Colors. A percepção humana sobre as cores as tornam de caráter altamente subjetivo e pessoal, fazendo com que a sensação da cor seja única após complexas operações de recebimento registrado pela retina e processamento de estímulos recebidos pelo cérebro (Camargos e Gonzalez, 2001). A subjetividade da cor é minimizada quando utilizamos padrões, como o espaço de cor CIE L*a*b*, utilizado neste trabalho. Convertendo os valores do espaço CIE L*a*b* para o espaço RGB, mais utilizado em televisores, computadores, câmeras digitais, é possível atribuir nomes as cores, pela lista Web Colors. Os nomes podem indicar que há distinção de cores, mas também podem apresentar variação entre o mesmo nome visto que uma cor pode ser determinada em mais de uma combinação dos três parâmetros de cores. Nem todas as cores são nomeadas, por isso, elas são classificadas com as mais próximas quando não estão presentes na lista.

Tab 19. Coloração da sílica, de acordo com as variações de UR (%), KMnO₄ (%) e absorção de etileno-C₂H₄ (%).

	UR	KMnO ₄ (%)	Coloração		Absorção C ₂ H ₄ (%)	
			0h	24h	1h	24h
Si	45%	0	<i>Ivory</i>	<i>Ivory</i>	○ 29	● 51
		2,5	<i>Soft Peach</i>	<i>Quarter Pearl Lusta</i>	○ 29	● 60
		5	<i>Chablis</i>	<i>Cararra</i>	○ 28	● 80
		10	<i>Twilight</i>	<i>Spanish White</i>	● 52	● 100
	60%	0	<i>Ivory</i>	<i>Ivory</i>	○ 29	● 60
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Spring Wood</i>	● 50	● 81
		5	<i>Whisper</i>	<i>Spring Wood</i>	● 52	● 93
		10	<i>Thistle</i>	<i>Blanc</i>	● 55	● 100
	75%	0	<i>Ivory</i>	<i>Ivory</i>	○ 16	● 64
		4	<i>Whisper</i>	<i>Almond</i>	● 54	● 100
		5	<i>Whisper</i>	<i>Almond</i>	● 48	● 100
		10	<i>Thistle</i>	<i>Solitaire</i>	● 73	● 100
	90%	0	<i>Ivory</i>	<i>Ivory</i>	○ 15	● 35
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Half Spanish White</i>	● 37	● 99
		5	<i>Prim</i>	<i>Spanish White</i>	● 56	● 100
		10	<i>Thistle</i>	<i>Spanish White</i>	● 67	● 100

Tab 20. Coloração da nano-sílica, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).

	UR	KMnO_4 (%)	Coloração		Absorção C_2H_4 (%)	
			0h	24h	1h	24h
Nano-Si	45%	0	White	White	○ 0	● 37
		2,5	Amour	Alabaster	○ 14	● 46
		5	Prim	Albecent White	● 47	● 88
		10	Thistle	Wafer	● 76	● 100
	60%	0	White	White	○ 7	○ 22
		2,5	Cherub	Narvik	● 38	● 61
		5	Lavender Blush	Merino	● 45	● 93
		10	Pale Rose	Dawn Pink	● 97	● 100
	75%	0	White	White	○ 28	● 37
		2,5	Amour	Pampas	● 35	● 61
		5	French Lilac	Pearl Bush	● 70	● 97
		10	French Lilac	Clam Shell	● 100	● 100
	90%	0	White	White	● 34	● 69
		2,5	Prim	Desert Storm	● 49	● 69
		5	Prim	Merino	● 67	● 99
		10	Twilight	Wafer	● 96	● 100

Tab 21. Coloração da nano-sílica sintetizada, de acordo com as variações de UR (%), KMnO_4 (%) e absorção de etileno- C_2H_4 (%).

	UR	KMnO_4 (%)	Coloração		Absorção C_2H_4 (%)	
			0h	24h	1h	24h
Nano-Si Sint.	45%	0	<i>Floral White</i>	<i>Floral White</i>	○ 18	● 48
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Wan White</i>	○ 31	○ 42
		5	<i>Thistle</i>	<i>Swiss Coffee</i>	● 49	● 80
		10	<i>Prim</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 80	● 100
	60%	0	<i>Floral White</i>	<i>Floral White</i>	○ 17	○ 39
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Ebb</i>	○ 29	● 93
		5	<i>Thistle</i>	<i>Swiss Coffee</i>	● 70	● 96
		10	<i>Prim</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 98	● 100
	75%	0	<i>Floral White</i>	<i>Floral White</i>	○ 37	● 47
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Bon Jour</i>	● 48	● 94
		5	<i>Thistle</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 50	● 100
		10	<i>Prim</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 78	● 100
	90%	0	<i>Floral White</i>	<i>Floral White</i>	○ 18	● 51
		2,5	<i>Whisper</i>	<i>Ebb</i>	○ 29	● 50
		5	<i>Thistle</i>	<i>Maverick</i>	● 49	● 95
		10	<i>Prim</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 58	● 96

Tab 22. Coloração da alumina, de acordo com as variações de UR (%), KMnO₄ (%) e absorção de etileno-C₂H₄ (%).

	UR	KMnO ₄ (%)	Coloração		Absorção C ₂ H ₄ (%)	
			0h	24h	1h	24h
Alumina	45%	0	White	White	○ 13	● 46
		2,5	Mountbatten Pink	Leather	○ 28	● 80
		5	Trendy Pink	Shadow	○ 25	● 92
		10	Trendy Pink	Quincy	○ 23	● 96
	60%	0	White	White	○ 8	○ 20
		2,5	Liver	Brown Derby	○ 25	● 68
		5	Purple Taupe	Brown Derby	○ 30	● 94
		10	Loulou	Paco	○ 34	● 98
	75%	0	White	White	○ 20	● 44
		2,5	Strikemaster	Beaver	● 39	● 88
		5	Trendy Pink	Domino	● 47	● 98
		10	Finn	Congo Brown	● 44	● 98
	90%	0	White	White	● 50	● 67
		2,5	Old Lavender	Domino	● 49	● 98
		5	Purple Taupe	Saddle	● 48	● 100
		10	Purple Taupe	Woody Brown	● 47	● 100

Tab 23. Coloração da nano-alumina, de acordo com as variações de UR (%), KMnO₄ (%) e absorção de etileno-C₂H₄ (%).

	UR	KMnO ₄ (%)	Coloração		Absorção C ₂ H ₄ (%)	
			0h	24h	1h	24h
Nano-Al	45%	0	<i>Azure</i>	<i>Azure</i>	○ 10	● 40
		2,5	<i>Blue Chalk</i>	<i>Concrete</i>	● 51	● 97
		5	<i>Prelude</i>	<i>Quill Gray</i>	● 65	● 100
		10	<i>Blue Haze</i>	<i>Cold Turkey</i>	● 96	● 100
	60%	0	<i>Azure</i>	<i>Azure</i>	○ 10	○ 29
		2,5	<i>Magnolia</i>	<i>Gallery</i>	● 47	● 93
		5	<i>Quartz</i>	<i>Westar</i>	● 80	● 100
		10	<i>Blue Chalk</i>	<i>Swiss Coffe</i>	● 100	● 100
	75%	0	<i>Azure</i>	<i>Azure</i>	○ 21	● 53
		2,5	<i>Soft Peach</i>	<i>Porcelain</i>	● 45	● 94
		5	<i>Prelude</i>	<i>Alto</i>	● 82	● 100
		10	<i>Moon Raker</i>	<i>Pink Swan</i>	● 100	● 100
	90%	0	<i>Azure</i>	<i>Azure</i>	● 50	● 52
		2,5	<i>French Lilac</i>	<i>Spring Wood</i>	● 74	● 99
		5	<i>Blue Clahk</i>	<i>Dawn Pink</i>	● 84	● 100
		10	<i>Lilac</i>	<i>Pink Flare</i>	● 100	● 100

Tab 24. Coloração do Removedor A, com variações de UR (%) e absorção de etileno (%).

	UR	KMnO ₄ (%)	Coloração		Absorção C ₂ H ₄ (%)	
			0h	24h	1h	24h
BioXtend®	45%	10	<i>Finn</i>	<i>Don Juan</i>	● 100	● 100
	60%	10	<i>Crater Brown</i>	<i>Crater Brown</i>	● 100	● 100
	75%	10	<i>Crater Brown</i>	<i>Crater Brown</i>	● 99	● 100
	90%	10	<i>Woody Brown</i>	<i>Crater Brown</i>	● 99	● 100

Deste modo, combinando a diferença de coloração obtida com a eficiência de absorção em 1h, temos as combinações da Tab 25 como as que aliam alta absorção e modificação de coloração (ΔE) mais evidente:

Tab 25. Plataformas com melhor eficiência de remoção de etileno e alta diferença de coloração (ΔE).

UR	Matriz	KMnO ₄ (%)	0h	24h	ΔE CIE2000	Absorção de etileno (%)	
						1h	24h
45	Nano-Si Sint.	10			14,03	● 80	● 100
	Nano-alumina	10			12,09	● 96	● 100
60	Nano-Si	10			11,73	● 97	● 100
	Nano-alumina	10			10,43	● 100	● 100
75	Nano-Si	10			14,03	● 100	● 100
	Nano-alumina	5			13,85	● 82	● 100
	Nano-alumina	10			12,68	● 100	● 100
90	Nano-Si	10			13,03	● 96	● 100
	Nano-alumina	5			18,54	● 84	● 100
	Nano-alumina	10			11,51	● 100	● 100

6. CONCLUSÕES

A nano-sílica sintetizada com 1,1 mL de amônia e seca por liofilização apresentou morfologia mais adequada em relação a quantidades superiores.

As nanopartículas de sílica, sílica sintetizada e alumina apresentaram desempenho superior na absorção de etileno quando a remoção foi avaliada em 1h. Isto indica a utilização de nanopartículas tem potencial para a remoção de etileno em produtos hortícolas que necessitam de rápida eliminação deste hormônio vegetal.

Dentre as nanopartículas testadas, a nanopartícula de alumina foi a mais eficiente, sendo capaz de eliminar todo o montante de etileno injetado (condizente a 3,5 kg de tomates em 0-7 dias de armazenamento) em apenas 1h numa variedade maior de condições de UR e concentração de KMnO_4 .

A coloração pode ser indicativa da oxidação do etileno nas plataformas testadas, e pode ser avaliada com os gabaritos apresentados. De acordo com a maior diferença de coloração e melhor desempenho de absorção de etileno, as combinações mais indicadas foram:

Para **45%** UR: 1. Nano-sílica sintetizada + 10% de KMnO_4

2. Nano-alumina + 10% de KMnO_4 .

Para **60%** UR: 1. Nano-sílica + 10% de KMnO_4 .

2. Nano-alumina + 10% de KMnO_4 .

Para **75%** e **90%** UR: 1. Nano-sílica + 10% de KMnO_4 .

2. Nano-alumina + 5 % de KMnO_4 .

3. Nano-alumina + 10% de KMnO_4 .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ajustar síntese de nanopartículas de sílica com diâmetros menores, maior porosidade e livre de resíduos orgânicos.
- Combinar plataformas micrométricas e nanométricas para aperfeiçoar a remoção de etileno e a indicação dessa remoção.
- Avaliar a eficiência dos removedores de etileno em temperaturas diferentes.
- Avaliar a eficiência dos removedores de etileno diretamente nas embalagens de frutas e hortaliças.
- Ajustar um removedor de etileno ideal para cada produto hortícola.
- Avaliar a remoção de outros compostos voláteis produzidos após a colheita.
- Avaliar a capacidade de remoção de outros compostos voláteis não relacionados a fisiologia pós-colheita de frutos e hortaliças.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbot, J.A., 1999. Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharv Biol Technol* 15, 207–225.
- Abeles, F.B., Morgan, P.W., Saltveit, M.E., 1992. Ethylene in Plant Biology, Ethylene in Plant Biology. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-091628-6.50015-1
- Bal, E., Celik, S., 2010. The effects of postharvest treatments os salicylic acid na potassium permanganate on the storage of kiwifruit. *Bulg. J. Agric. Sci.* 16, 576–584.
- Baldwin, E. a., Scott, J.W., Shewmaker, C.K., Schuch, W., 2000. Flavor trivia and tomato aroma: Biochemistry and possible mechanisms for control of important aroma components. *HortScience* 35, 1013–1022.
- Barros, J.C.S.M. De, Goes, Á. De, Minam, K., 1994. Condições de conservação pós-colelita de frutos de pimentão. *Sci. Agric.* 51, 363–368.
- BioXtend, 2015. BioX Granule [WWW Document]. 2015. URL <http://www.bioxend.com/products/downloads> (accessed 2.1.15).
- Bleecker, a B., Kende, H., 2000. Ethylene: a gaseous signal molecule in plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* 16, 1–18. doi:10.1146/annurev.cellbio.16.1.1
- Bottero, J.-Y., Auffan, M., Borschnek, D., Chaurand, P., Labille, J., Levard, C., Masion, A., Tella, M., Rose, J., Wiesner, M.R., 2015. Nanotechnology, global development in the frame of environmental risk forecasting. A necessity of interdisciplinary researches. *Comptes Rendus Geosci.* doi:10.1016/j.crte.2014.10.004
- Brackmann, A., Trevisan, J.N., Martins, G.A.K., Freitas, T., Mello, A.M., 2003. Etileno, 1-metilciclopropeno e qualidade de repolho cv. wakaba armazenado em ambiente refrigerado. *Rev. Bras. Agrociência* 9, 403–405.
- Brackmann, A., Weber, A., Fabiano, R., Giehl, H., Eisermann, A.C., 2010. Armazenamento de mirtilo “ Bluegem ” em atmosfera controlada e refrigerada com absorção e inibição do etileno. *Rev. Ceres* 57, 6–11.
- Cabanillas-Galán, P., Farmer, L., Hagan, T., Nieuwenhuyzen, M., James, S.L., Lagunas, M.C., 2008. A new approach for the detection of ethylene using silica-supported palladium complexes. *Inorg. Chem.* 47, 9035–9041.
- Calbo, A.G., Spricigo, P.C., Ferreira, M.D., 2010. Diluições em cilindros pressurizados para aplicações biológicas: CO2 e etileno.
- Camargos, J.A.A., Gonzalez, J.C., 2001. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. *Bras. Florest.* 20, 30–41.

- Campos, J.T. De, Hasegawa, P.N., Purgatto, E., Lajolo, F., Cordenunsi, B.R., 2007. Qualidade pós-colheita de nêspas submetidas ao armazenamento sob baixa temperatura e atmosfera modificada 27, 401–407.
- Cappellin, L., Makhoul, S., Schuhfried, E., Romano, A., Sanchez Del Pulgar, J., Aprea, E., Farneti, B., Costa, F., Gasperi, F., Biasioli, F., 2014. Ethylene: Absolute real-time high-sensitivity detection with PTR/SRI-MS. the example of fruits, leaves and bacteria. *Int. J. Mass Spectrom.* 365-366, 33–41. doi:10.1016/j.ijms.2013.12.004
- Caprioli, F., Quercia, L., 2014. Ethylene detection methods in post-harvest technology: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* 203, 187–196. doi:10.1016/j.snb.2014.06.109
- Caron, V.C., 2009. Conservação refrigerada de lima ácida “ Tahiti ” em combinação com atmosfera modificada , ácido giberélico e permanganato de potássio Piracicaba. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “ Luiz de Queiroz .”
- CEAGESP, 2003. brasileiro para modernização da horticultura. Normas de classificação do tomate: Centro de Qualidade em Horticultura.
- Chaves, M. a., Bonomo, R.C.F., Silva, a. a. L., Santos, L.S., Carvalho, B.M. a., Souza, T.S., Gomes, G.M.S., Soares, R.D., 2007. Use of Potassium Permanganate in the Sugar Apple Post-Harvest Preservation. *Cienc. y Tecnol. Aliment.* 5, 346–351. doi:10.1080/11358120709487711
- Chen, H., Yada, R., 2011. Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development. *Trends Food Sci. Technol.* 22, 585–594. doi:10.1016/j.tifs.2011.09.004
- Chitarra, M. I. F. Chitarra, A.B., 2005. Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio. UFLA, Lavras.
- Costa, C.C., Guilhoto, J.J.M., Burnquist, H.L., 2014. Impactos econômicos de reduções nas perdas pós-colheita de produtos agrícolas no Brasil, in: *Anais Congresso Da SOBER*. Sober, Goiânia, p. 7.
- Costa, S.M., 2008. Conservação frigorificada de pêssegos “tropic beauty” irradiados com e sem a utilização de permanganato de potássio sérgio marques costa. Universidade Estadual Paulista “Juli de Mesquita Filho.”
- Dasgupta, N., Ranjan, S., Mundekkad, D., Ramalingam, C., Shanker, R., Kumar, A., 2015. Nanotechnology in agro-food: From field to plate. *Food Res. Int.* 69, 381–400. doi:10.1016/j.foodres.2015.01.005
- De Chiara, M.L.V., Pal, S., Licciulli, A., Amodio, M.L., Colelli, G., 2015. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. *Biosyst. Eng.* 132, 61–70. doi:10.1016/j.biosystemseng.2015.02.008

- Fernandes, M.F.M., Filgueiras, C.A.L., 2008. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). *Quim. Nova* 31, 2205–2213. doi:10.1590/S0100-40422008000800050
- Ferri, V.C., Rombaldi, C.V., 2004. Resfriamento rápido e armazenamento de caquis em condições de atmosfera refrigerada e modificada. *Rev. Bras. Frutic.* 26, 36–39.
- Florkowski, W.J., Shewfelt, R.L., Brueckner, B., 2009. *Challenges in Postharvest Handling*, Second Edi. ed, Postharvest Handling. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-374112-7.00022-6
- Forsyth, F.R., Eaves, C.A., Lockhard, C.L., 1967. Controlling ethylene levels in the atmosphere of small containers of apples. *Can. J. Plant Sci.* 47, 717–718.
- Gapper, N.E., McQuinn, R.P., Giovannoni, J.J., 2013. Molecular and genetic regulation of fruit ripening. *Plant Mol. Biol.* 82, 575–591. doi:10.1007/s11103-013-0050-3
- Gómez, M.D., Vera-Sirera, F., Pérez-Amador, M. a., 2014. Molecular programme of senescence in dry and fleshy fruits. *J. Exp. Bot.* 65, 4515–4526. doi:10.1093/jxb/eru093
- Green, D.L., Lin, J.S., Lam, Y.F., Hu, M.Z.C., Schaefer, D.W., Harris, M.T., 2003. Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 346–358. doi:10.1016/S0021-9797(03)00610-6
- Gromping, U., 2006. Relative importance for linear regression in R: the package relaimpo. *J. Stat. Softw.* 17, 27.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Van Otterdijk, R., Meybeck, A., 2011. *Global Food Losses and Food Waste: Extent Causes and Prevention*. Food and Agriculture Organization., Rome, Italy.
- Ibrahim, I. a. M., Zikry, a. a. F., Sharaf, M. a., 2010. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica. *J. Am. Sci.* 6, 985–989.
- Ishaq, S., Rathore, H.A., Masud, T., Ali, S., 2009. Influence of Post Harvest Calcium Chloride Application, Ethylene Absorbent and Modified Atmosphere on Quality Characteristics and Shelf Life of Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Fruit During Storage. *Pakistan J. Nutr.* 8, 861–865.
- Jedermann, R., Behrens, C., Westphal, D., Lang, W., 2006. Applying autonomous sensor systems in logistics-Combining sensor networks, RFIDs and software agents. *Sensors Actuators, A Phys.* 132, 370–375.
- Jeronimo, E.M., Brunini, M.A., Arruda, M.C. De, Cristina, J., Cruz, S., Fischer, I.H., José, G., Gava, D.C., 2007. Conservação pós-colheita de mangas “ Tommy Atkins ” armazenadas sob atmosfera modificada Post harvest conservation of mangos “ Tommy Atkins ” stored under modified atmosphere. *Semin. Ciencias Agrar.* 28, 417–426.

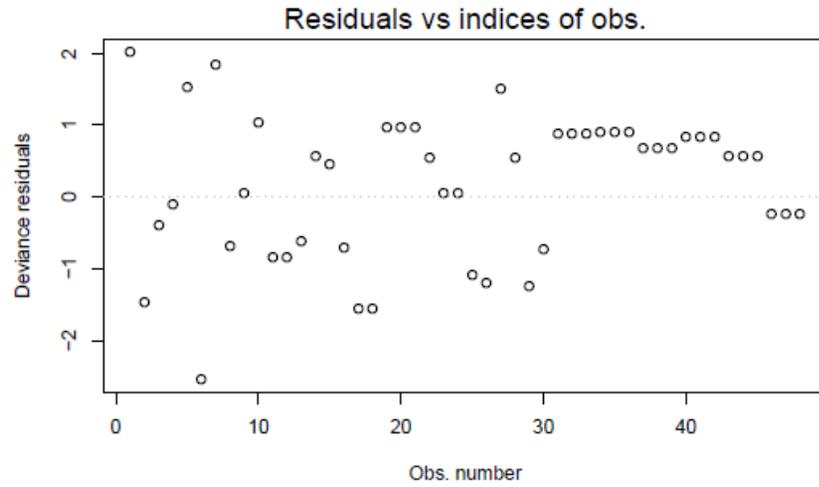
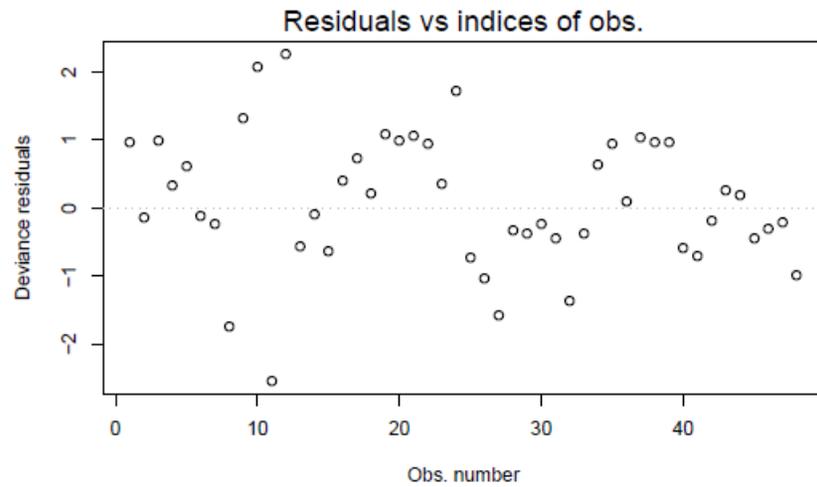
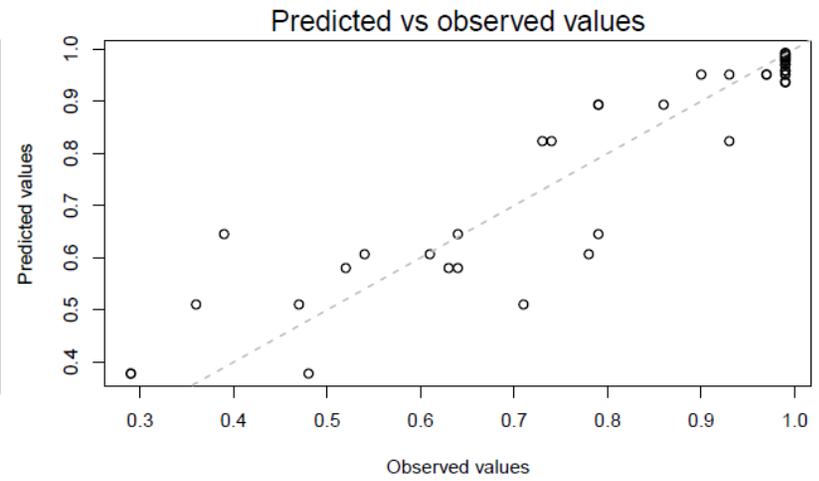
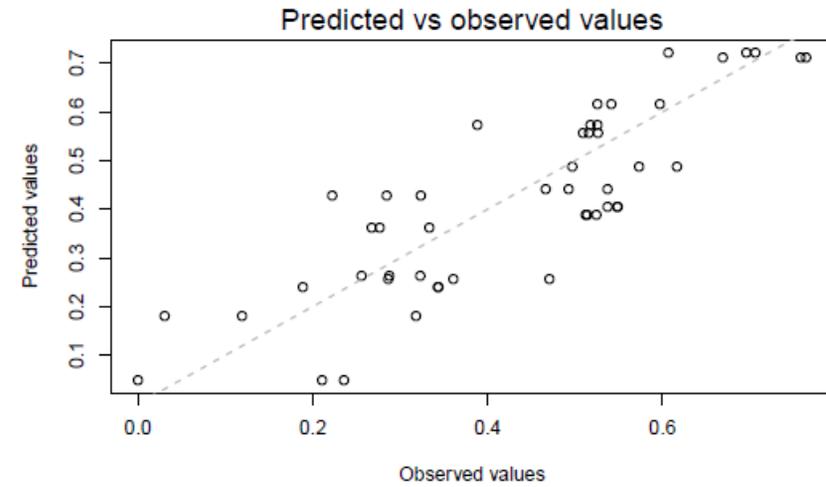
- Kader, A., 2002. Postharvest technology of horticultural crops, 3rd Editio. ed. UC Davis.
- Kader, A., Rolle, R.S., 2004. The role of postharvest management in assuring the quality and safety of horticultural produce. FAO, Rome, Italy.
- Kim, J.H., Shiratori, S., 2006. Fabrication of Color Changeable Film to Detect Ethylene Gas. *J. Appl. Phys.* 45, 4274.
- Klee, H.J., Giovannoni, J.J., 2011. Genetics and Control of Tomato Fruit Ripening and Quality Attributes. *Annu. Rev. Genet.* 45, 41–59. doi:10.1146/annurev-genet-110410-132507
- Lang, C., Hübert, T., 2012. A Colour Ripeness Indicator for Apples. *Food Bioprocess Technol.* 5, 3244–3249.
- Lindeman, R.H., Merenda, P.F., Gold, R.Z., 1980. Introduction to bivariate and multivariate analysis. Glenview, IL, Scott.
- Liu, Z., Cho, M., Baeg, J., Lee, C.W., 2006. Removal of Ethylene over $\text{KMnO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Appl. Phys.* 100, 2064–2066.
- Mattoso, L.H.C., Medeiros, E.S., Martin Neto, L., 2005. A revolução nanotecnológica e o potencial para o agronegócio. *Política Agrícola* 14, 38–46.
- Minolta, 1994. Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Minolta Corporation.
- Mueller, R., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E., Vital, A., Beaucage, G., Burtscher, P., 2004. Non-agglomerated dry silica nanoparticles. *Powder Technol.* 140, 40–48. doi:10.1016/j.powtec.2004.01.004
- Nava, G.A., Brackmann, A., 2001. Efeito da remoção de etileno e sistemas de armazenamento sobre a qualidade de pêssegos Chiripá. *Rev. Bras. Agrociência* 7, 153–158.
- Neves, L.C., Benedette, R.M., Xavier, V., Silva, D.A., Andre, M., Prill, D.E.S., Roberto, S.R., Vieites, R.L., 2008. Qualidade pós-colheita de mangas, não refrigeradas, e submetidas ao controle da ação do etileno. *Rev. Bras. Frutic.* 30, 94–100.
- Parisi, C., Vigani, M., Rodríguez-Cerezo, E., 2014. Agricultural Nanotechnologies: What are the current possibilities? *Nano Today*. doi:10.1016/j.nantod.2014.09.009
- Pathare, P.B., Opara, U.L., Al-Said, F.A.J., 2013. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technol.*
- Pedrosa, I., 2003. O universo da cor. Senac, Rio de Janeiro.

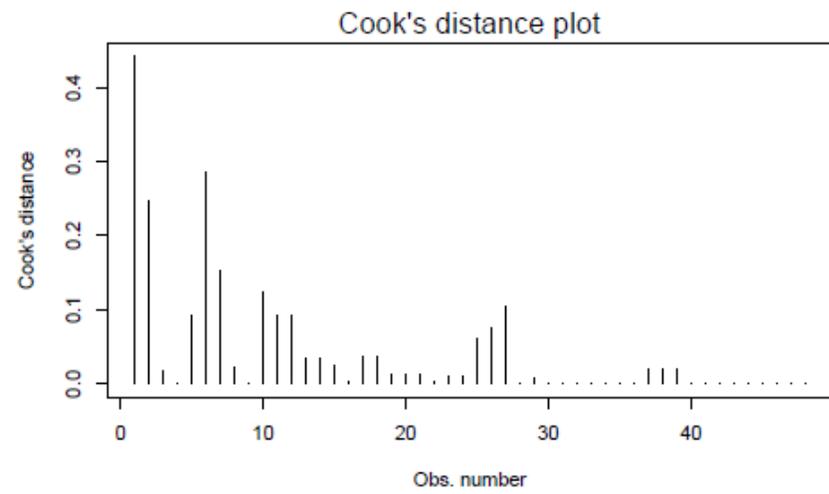
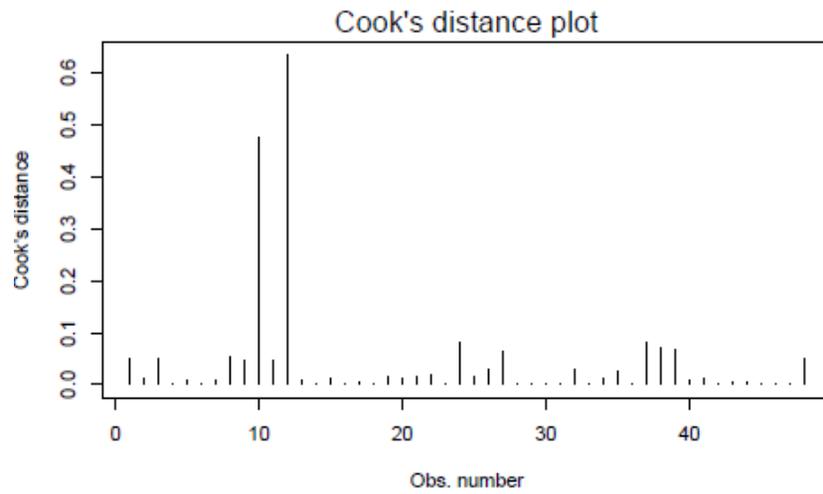
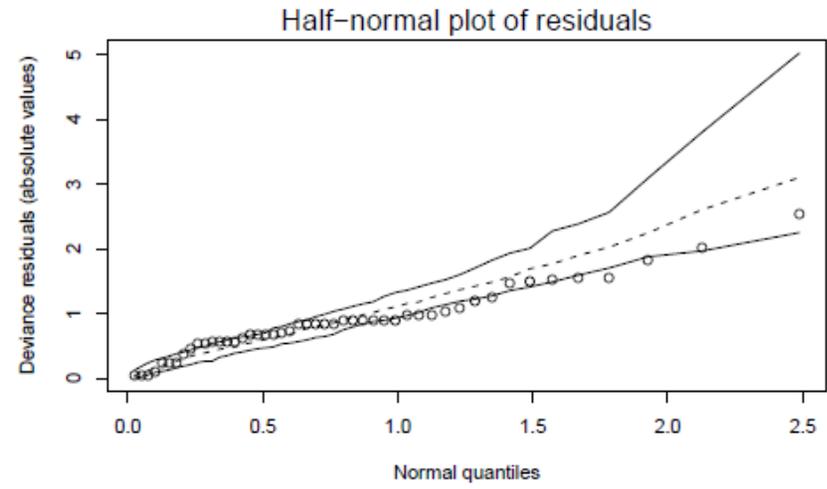
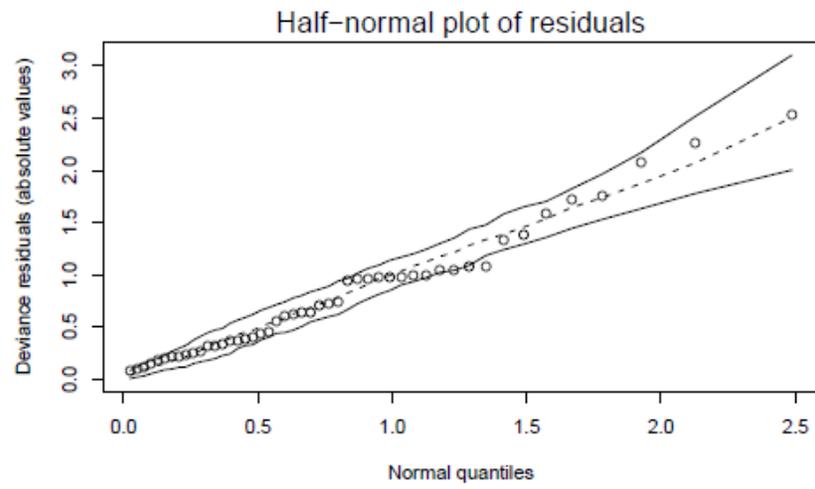
- Pileni, M.-P., 2003. Nanocrystals: fabrication, organization and collective properties. *Comptes Rendus Chim.* 6, 965–978. doi:10.1016/j.crci.2003.07.007
- Pimenta, T., Emílio, J., Neto, B., Pereira, R.A., Castro, I.A. De, Chagas, E.A., Lajolo, F.M., Cordenunsi, B.R., 2013. Effect of thinning on flower and fruit and of edible coatings on postharvest quality of jaboticaba fruit stored at low temperature 33, 424–433.
- Purafil, 2015. Sodium permanganate vs. potassium permanganate [WWW Document]. 2015. URL <http://www.purafil.com/wp-content/uploads/2015/01/Purafil-Select-CP-Blend-Media-Bulletin.pdf> (accessed 12.28.14).
- Rahman, I.A., Padavettan, V., 2012. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. *J. Nanomater.* 2012. doi:10.1155/2012/132424
- Sá, C.R.L., Silva, E.O., Terao, D., Saraiva, A.C.M., 2008. Métodos de controle do etileno na qualidade e conservação pós-colheita de frutas.
- Sharma, G., Bala, R., 2002. *Digital Color Imaging Handbook*. CRC Press.
- Souza, M.S. De, Azevedo, I.G. De, Corrêa, S.F., Silva, M.G. Da, Pereira, M.G., Oliveira, J.G. De, 2009. Resposta da aplicação do 1-MCP em frutos de mamoeiro “Golden” em diferentes estádios de maturação. *Rev. Bras. Frutic.* 31, 693–700. doi:10.1590/S0100-29452009000300011
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5
- Taiz, L., Zeiger, E., 2004. *Fisiologia vegetal*, Porto Alegre Artmed. doi:10.1016/0307-4412(76)90121-7
- USDA Agricultural Marketing Service, A.M.S., 1991. United States standards for grades of fresh tomatoes.
- Wills, R.B.H., Harris, D.R., Spohr, L.J., Golding, J.B., 2014. Reduction of energy usage during storage and transport of bananas by management of exogenous ethylene levels. *Postharvest Biol. Technol.* 89, 7–10. doi:10.1016/j.postharvbio.2013.11.002
- Wills, R.B.H., Warton, M.A., 2004. Efficiency of Potassium Permanganate Impregnated into Alumina Beads to Reduce Atmospheric Ethylene 129, 433–438.
- Wongs-Aree, C., Noichinda, S., 2014. *Postharvest Handling*, Postharvest Handling. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-408137-6.00010-7
- Zagory, D., 1995. Ethylene-removing packaging, in: Rooney, M.L. (Ed.), *Active Food Packaging*. Blackie Academic and Professional, London, pp. 38–54.

Zarbin, A.J.G., 2007. Química de (nano)materiais. *Quim. Nova* 30, 1469–1479.
doi:10.1590/S0100-40422007000600016

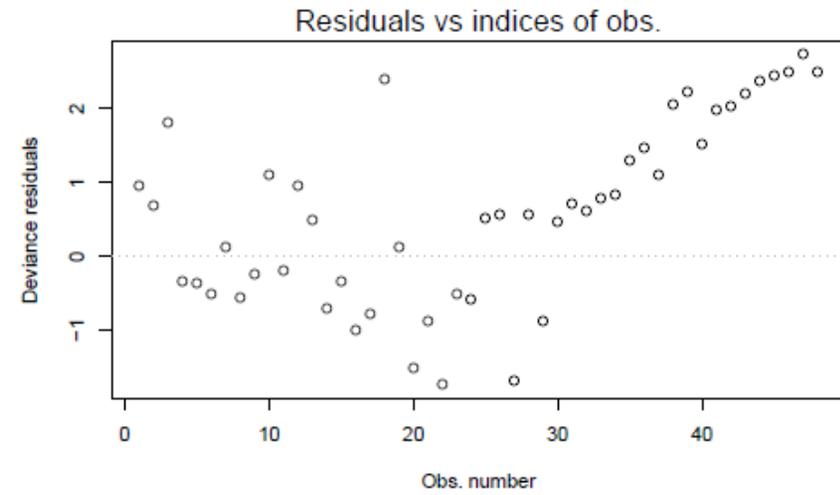
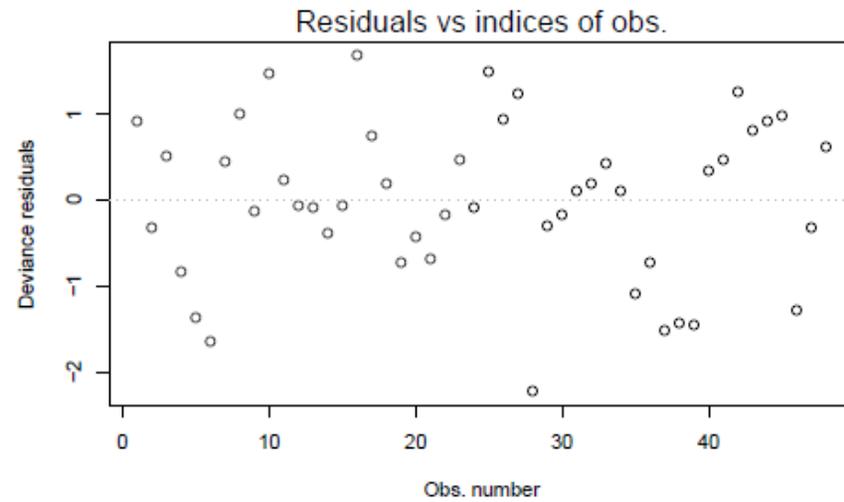
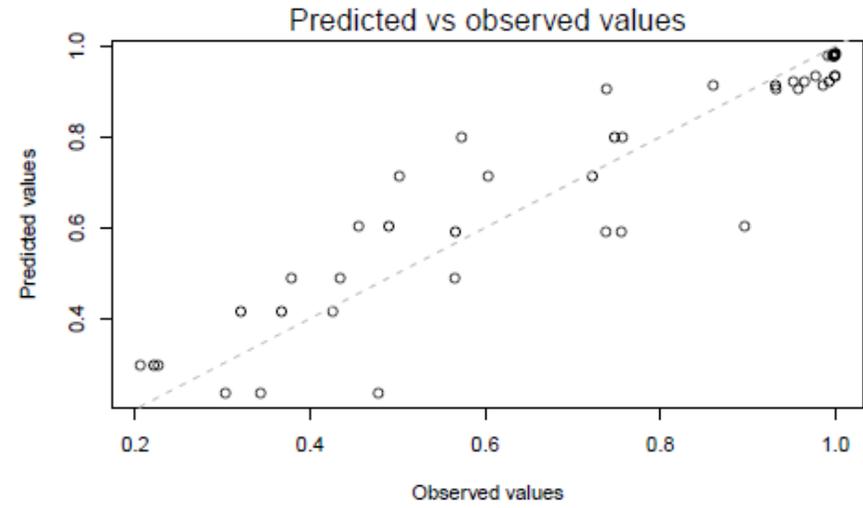
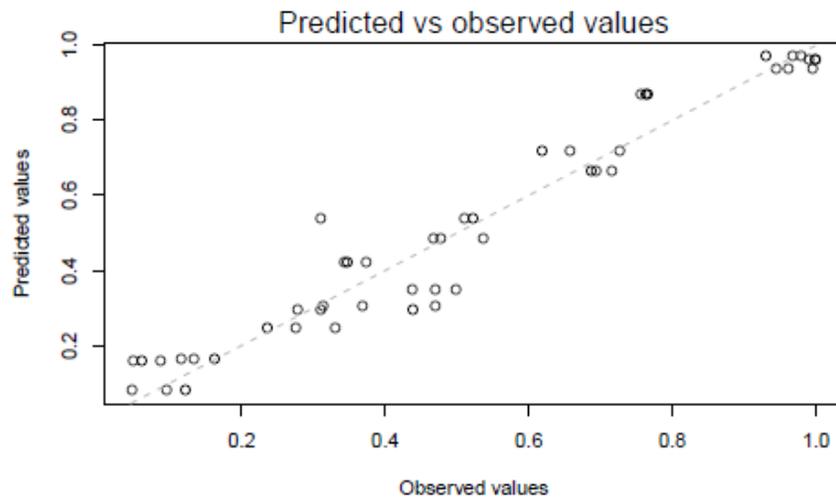
ANEXO I

1. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em sílica em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).

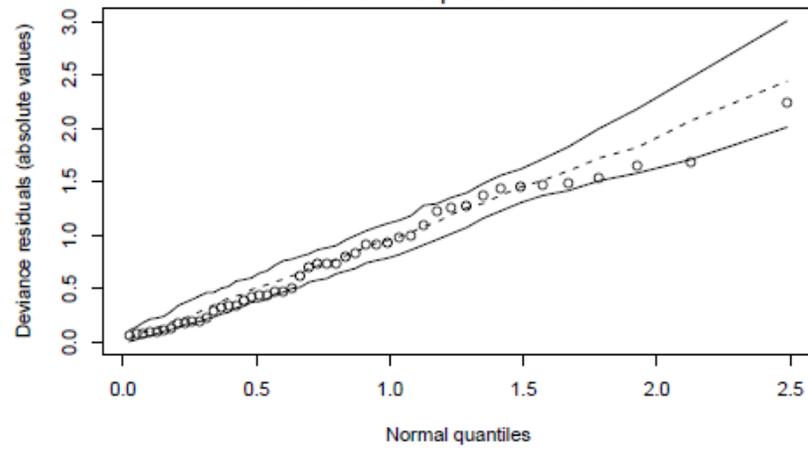




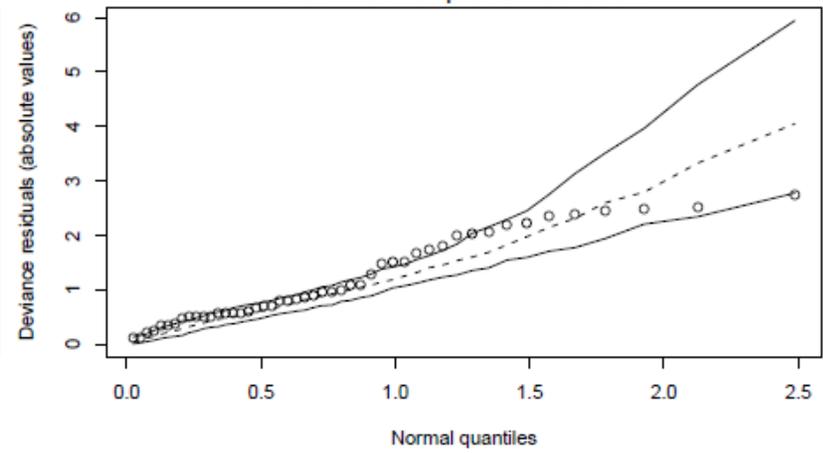
2. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em nano-sílica em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).



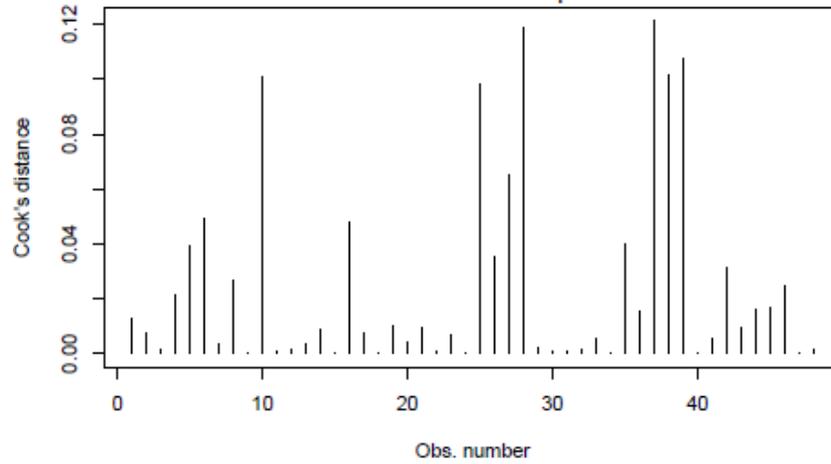
Half-normal plot of residuals



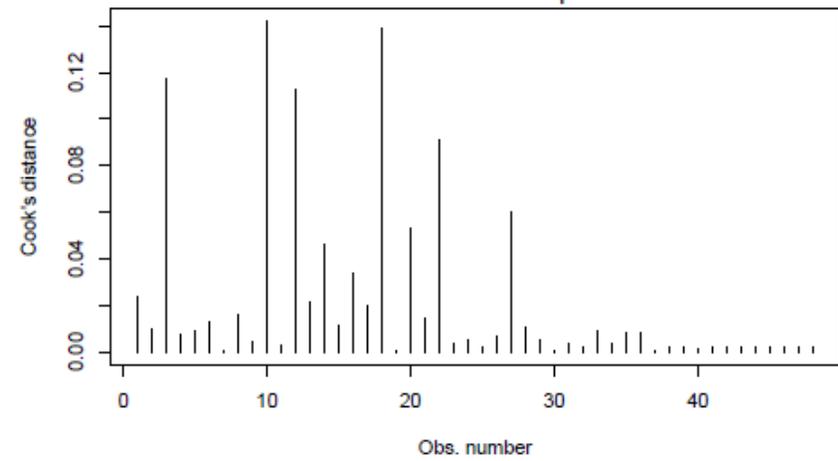
Half-normal plot of residuals



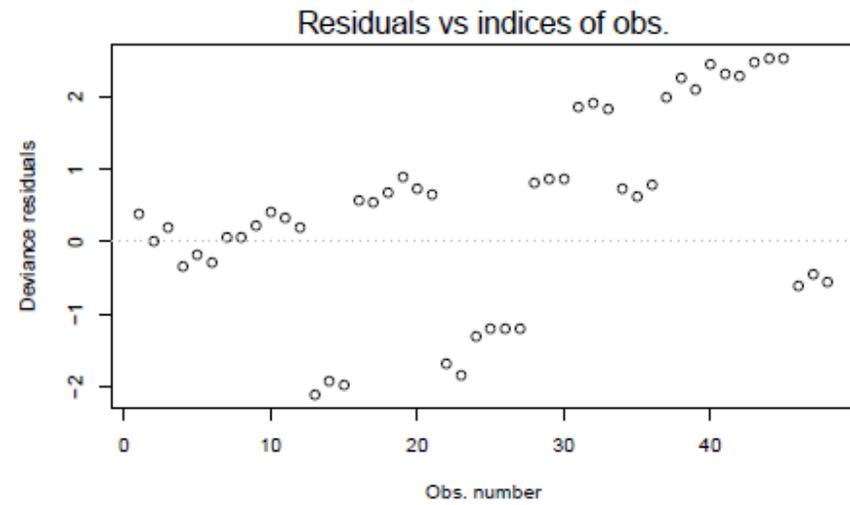
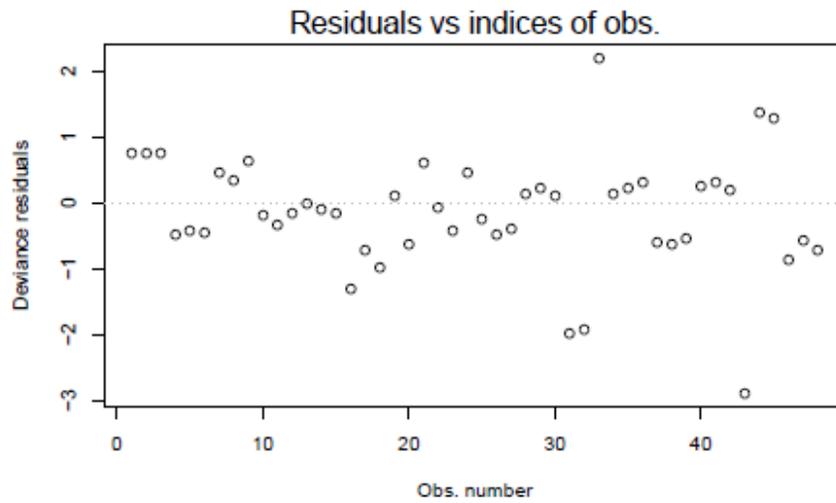
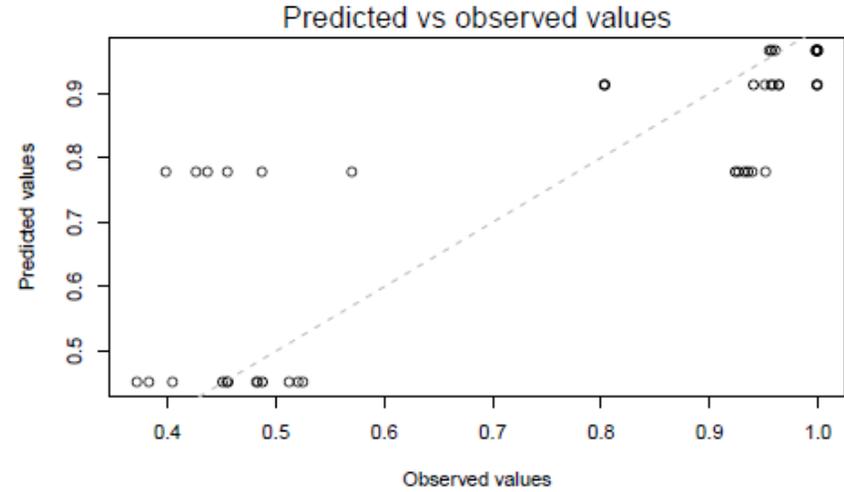
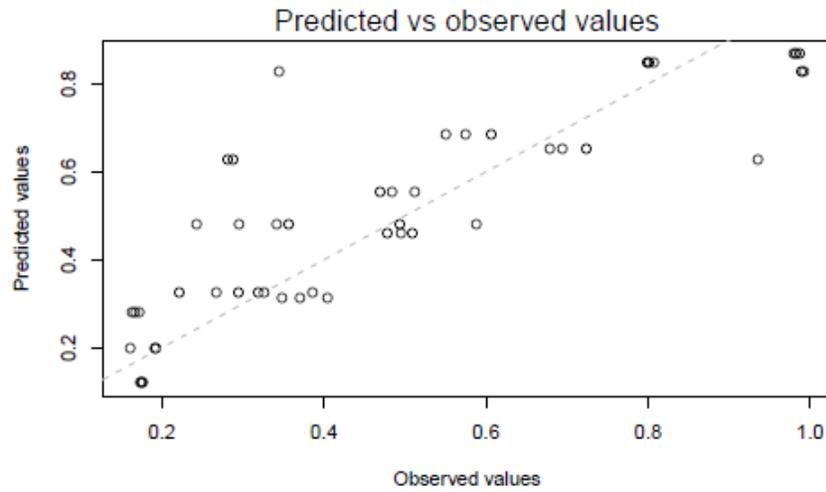
Cook's distance plot

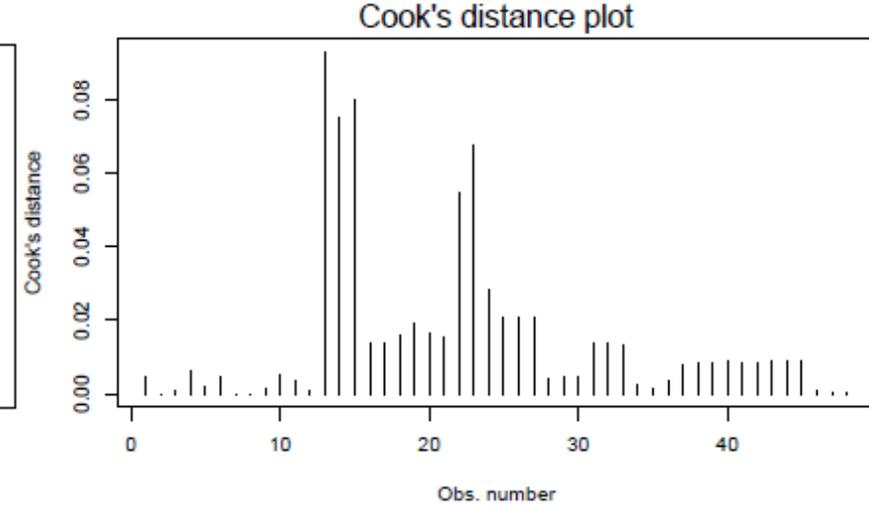
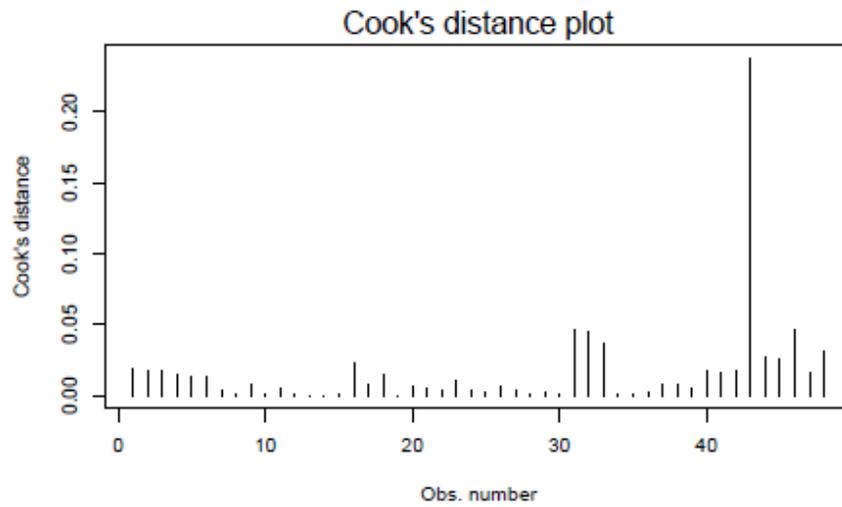
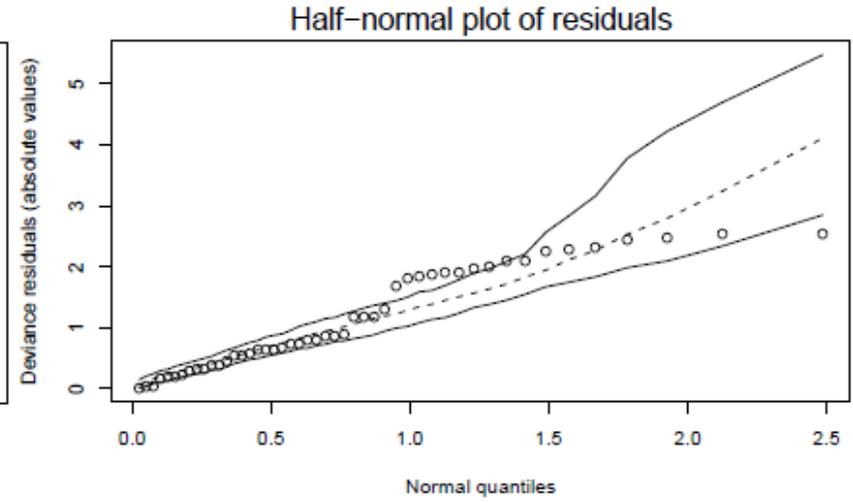
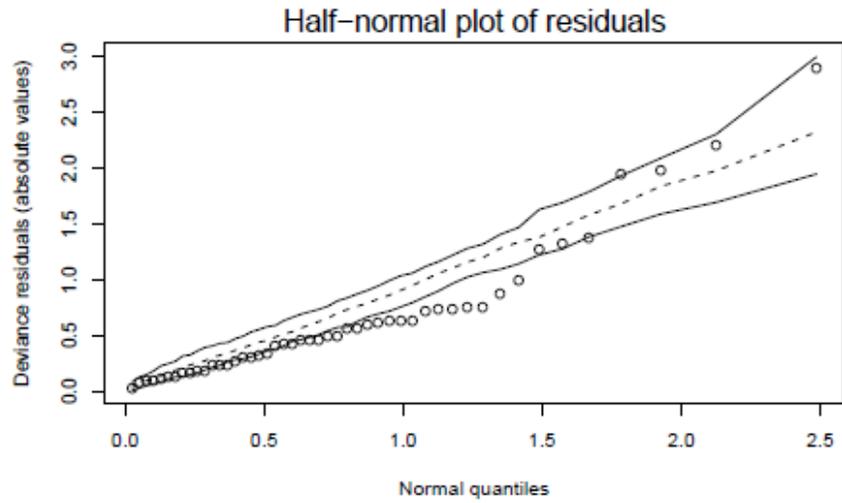


Cook's distance plot

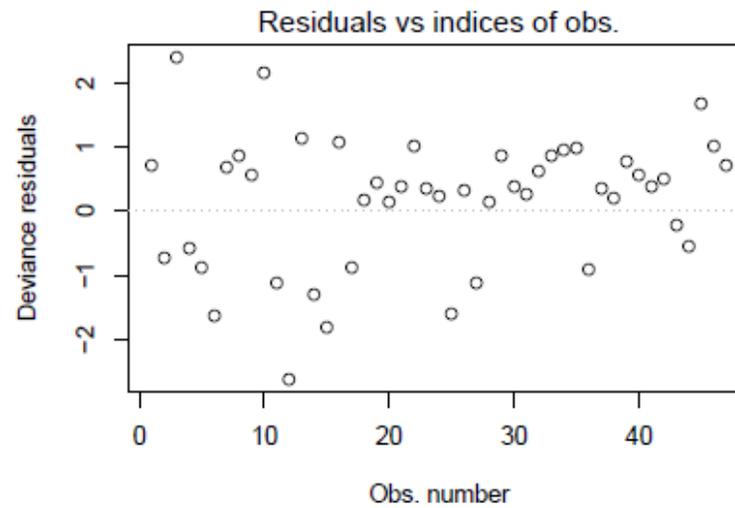
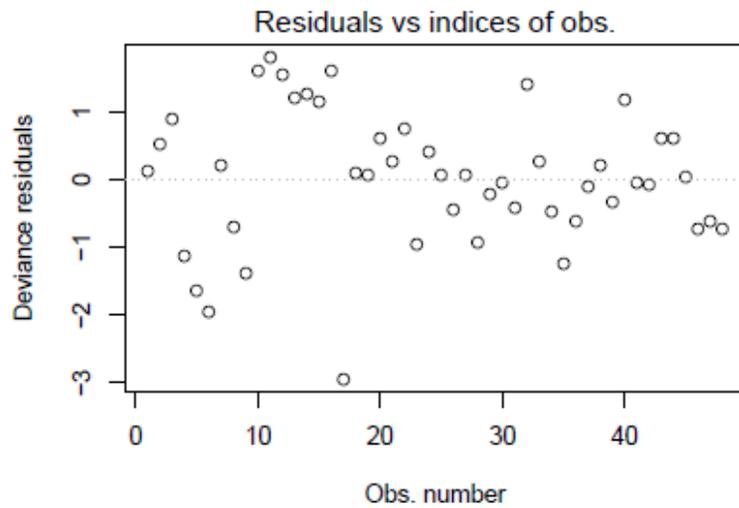
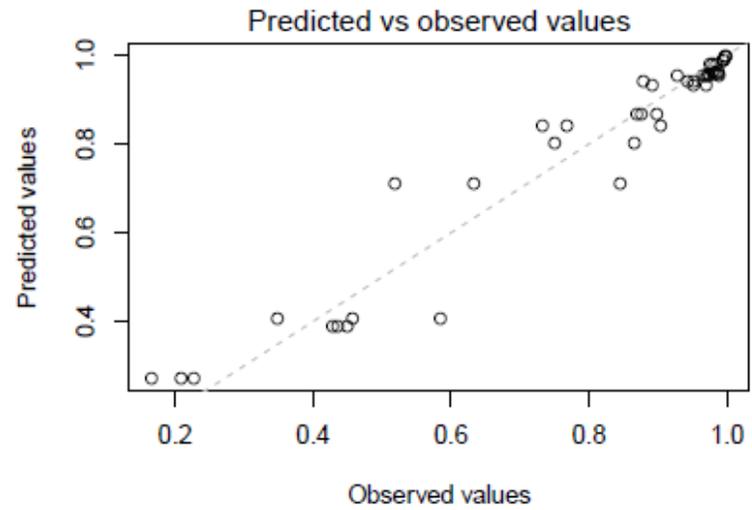
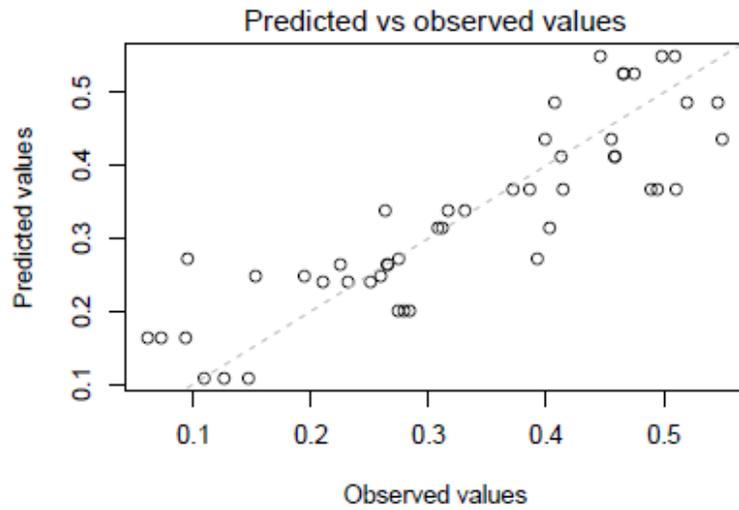


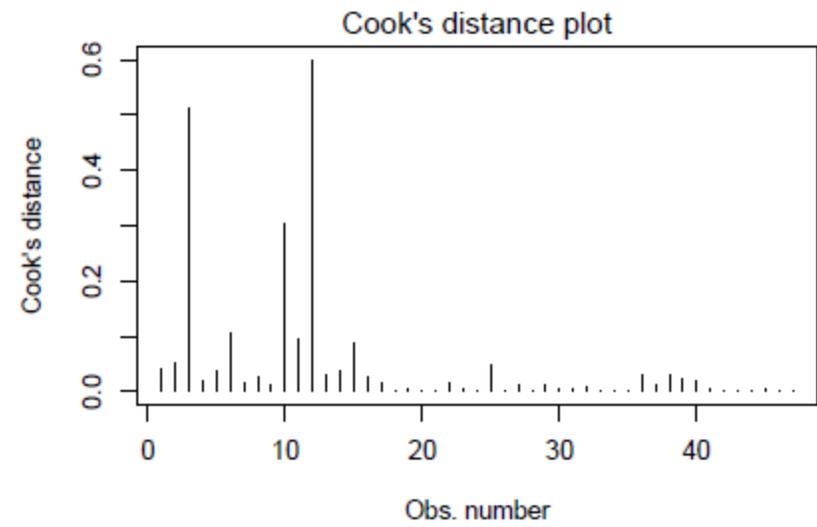
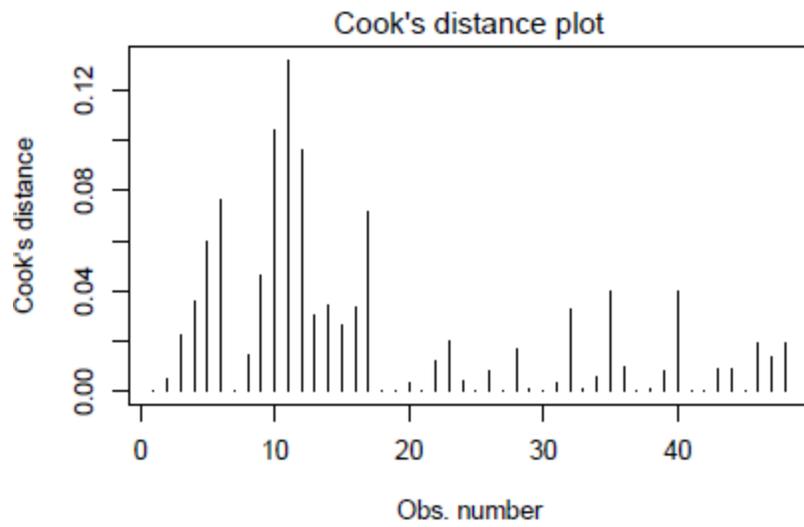
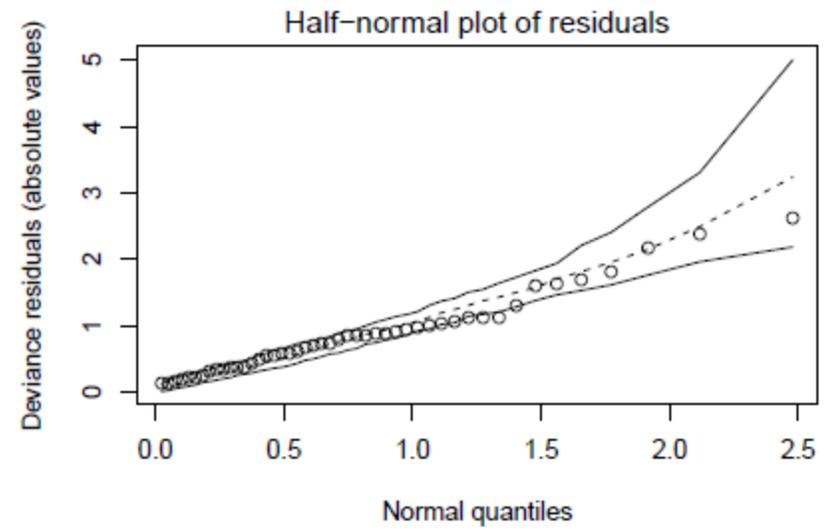
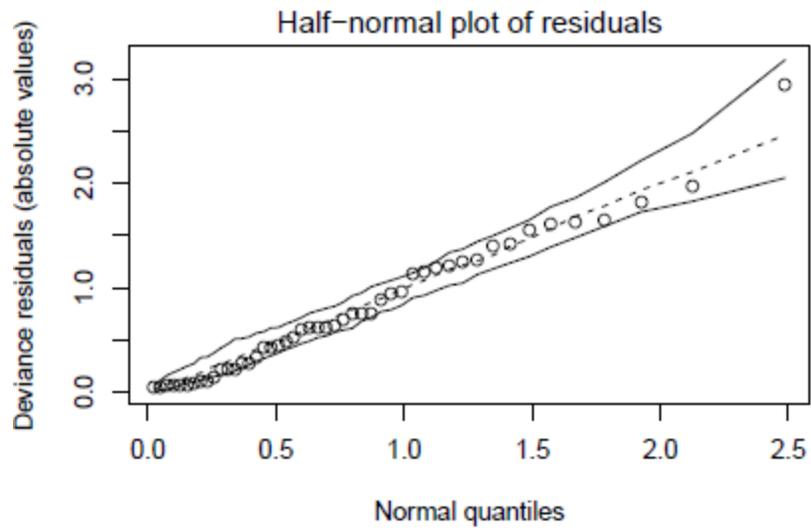
3. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em nano-sílica sintetizada em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).



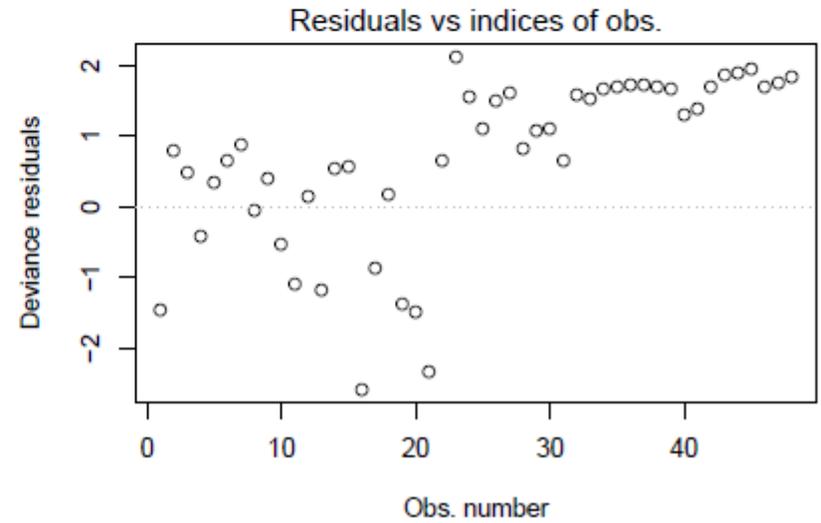
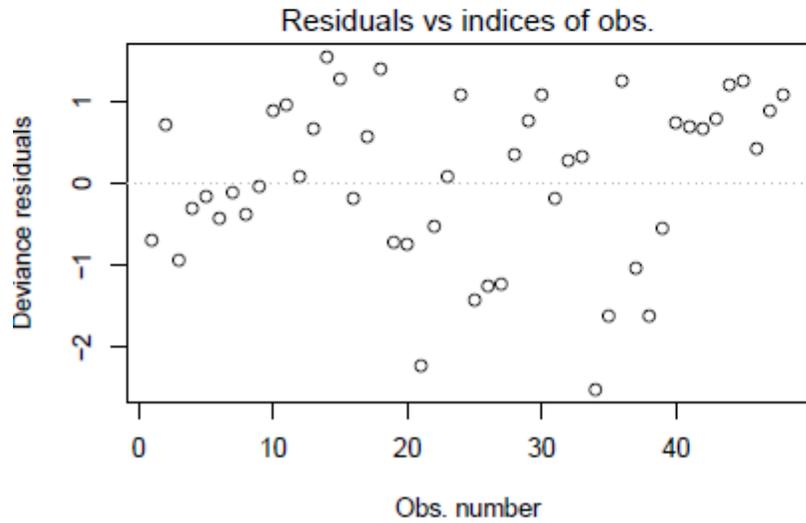
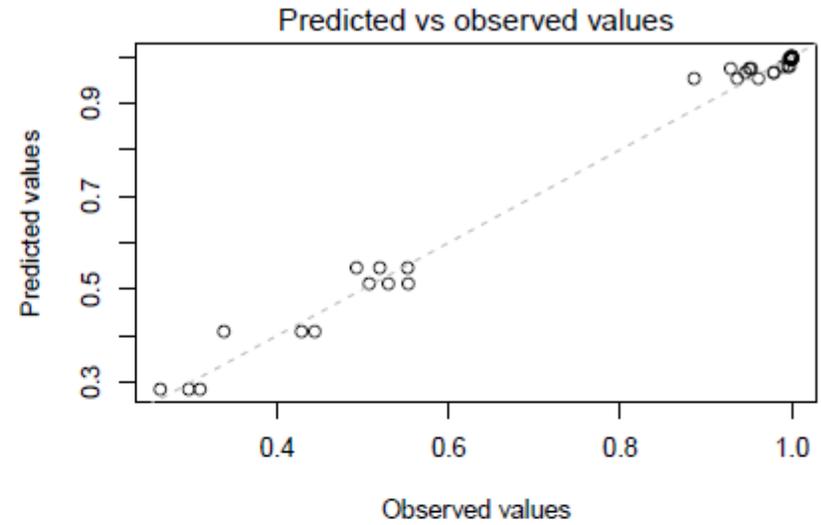
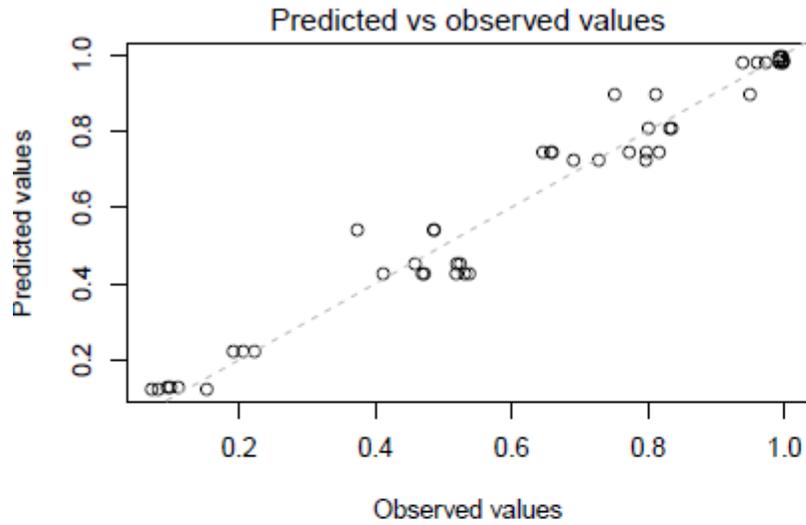


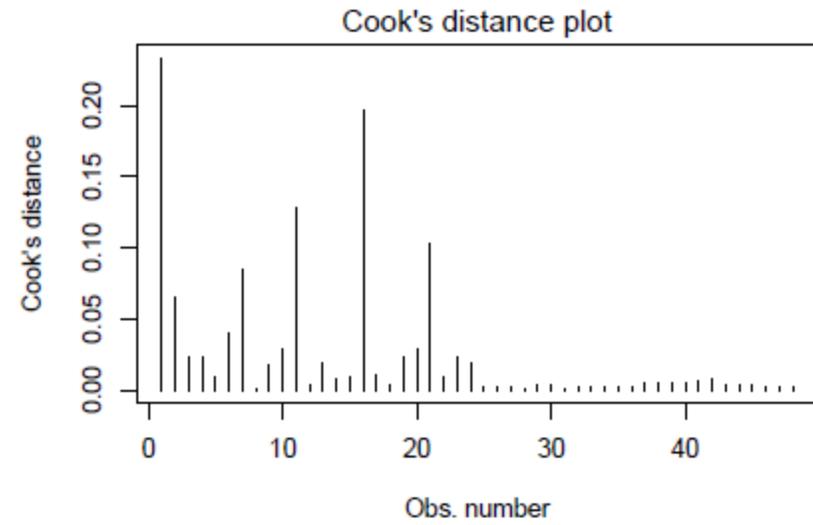
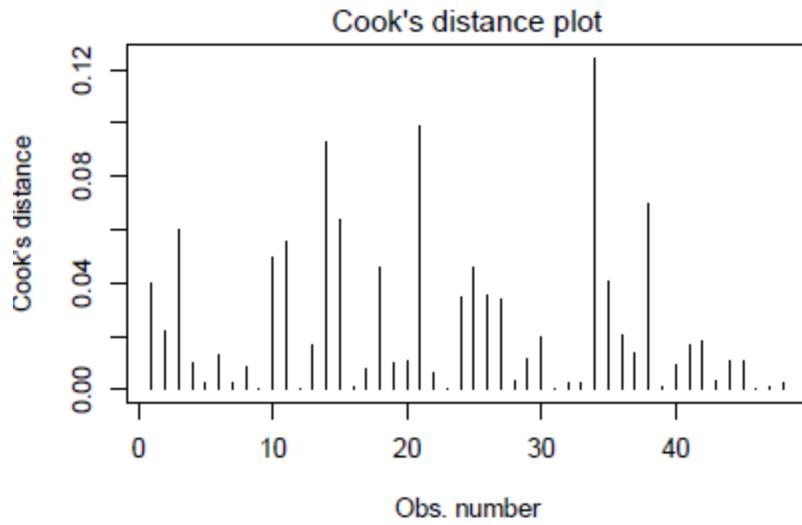
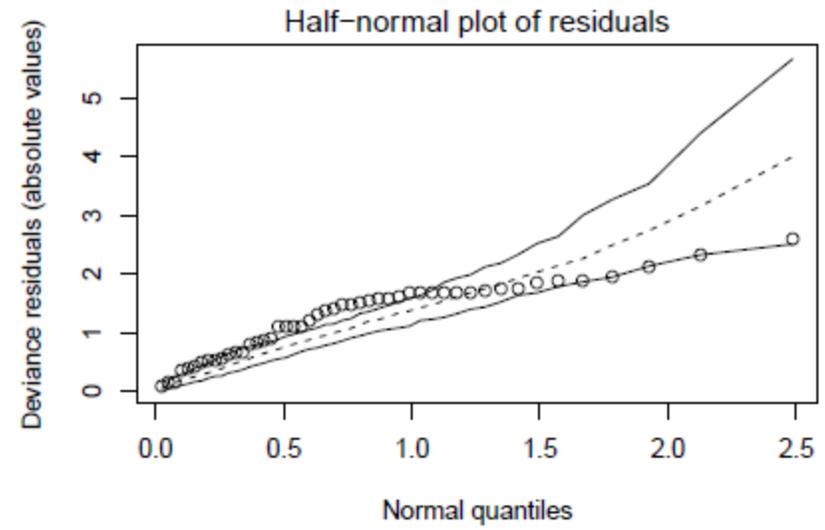
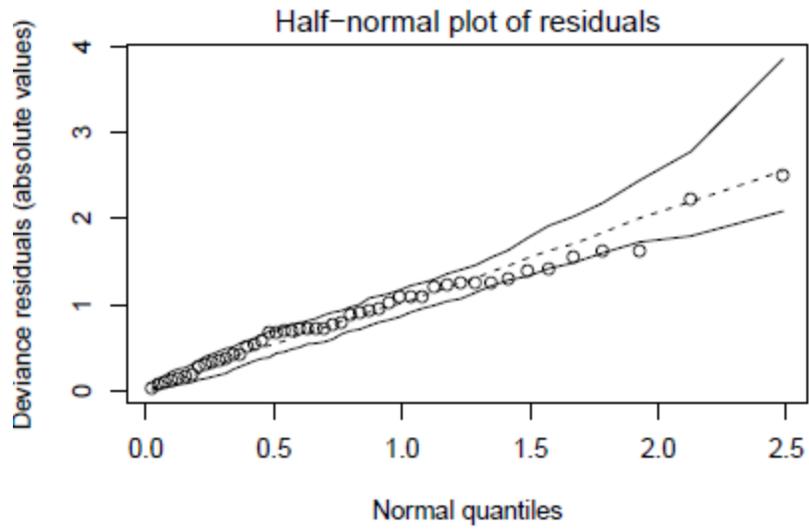
4. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em alumina em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).



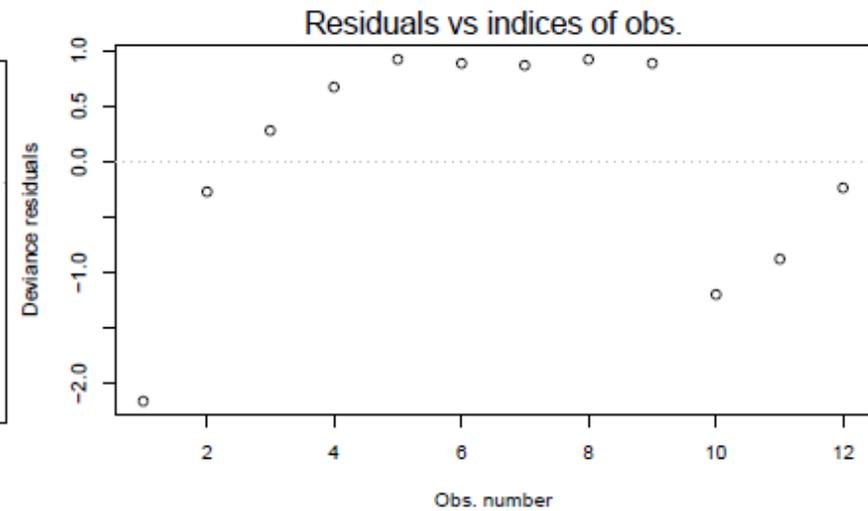
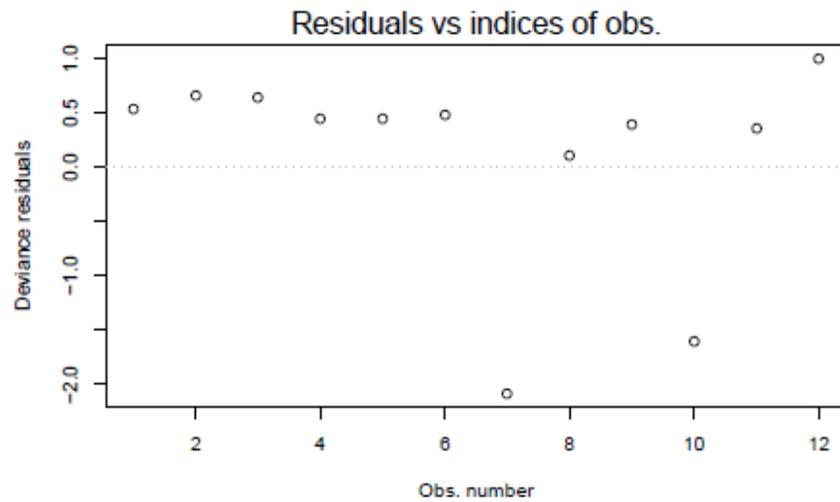
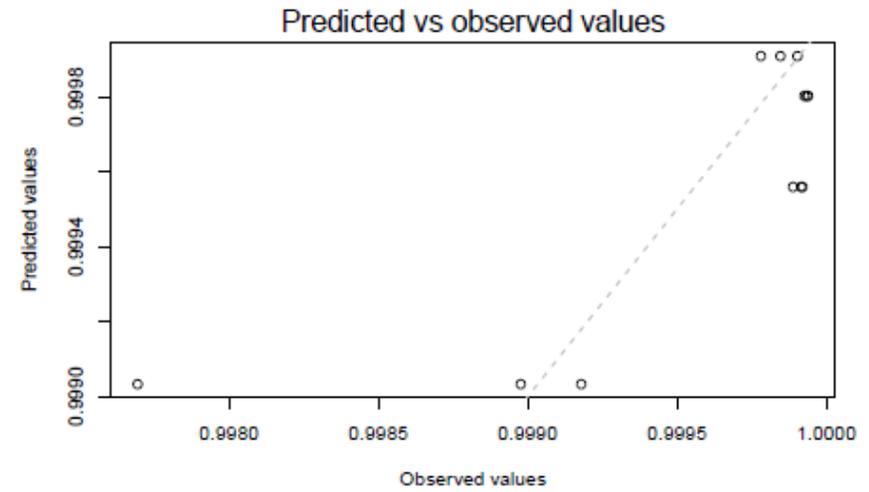
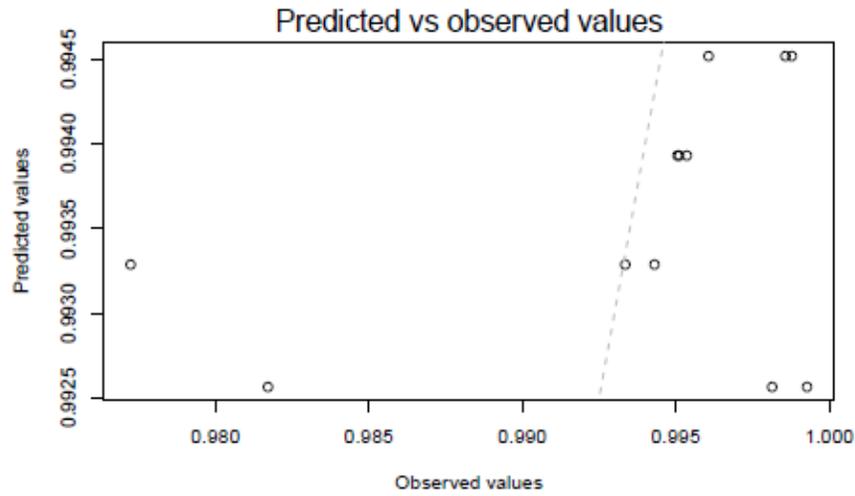


5. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em nano-alumina em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).

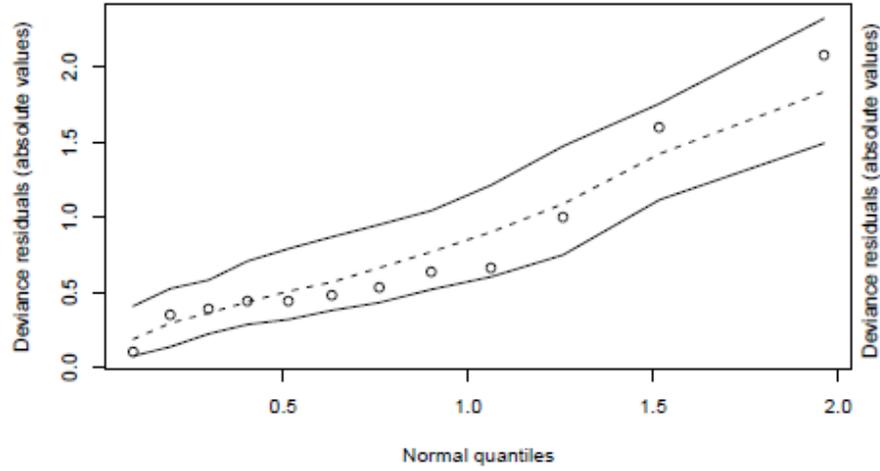




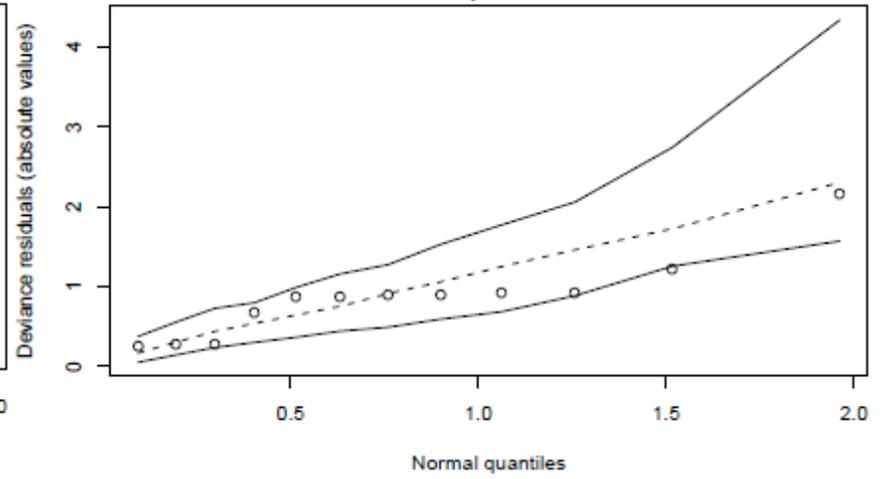
6. Análise dos resíduos do modelo de regressão beta para absorção de etileno em sachê comercial em 1h (à esquerda) e em 24h (à direita).



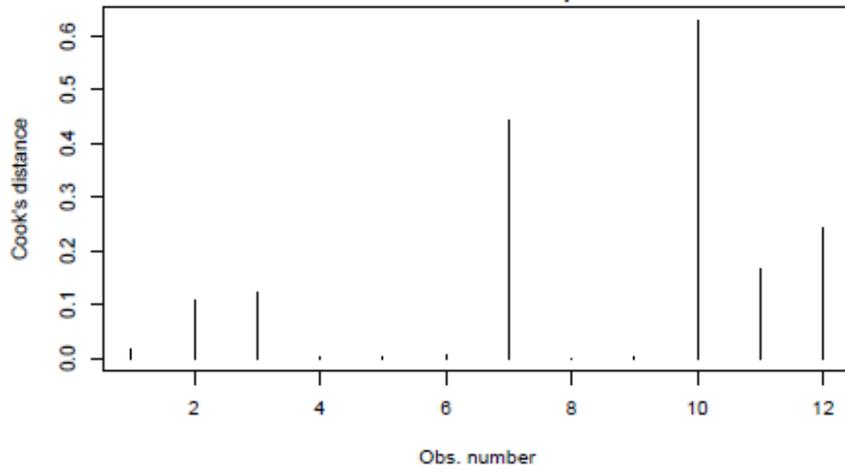
Half-normal plot of residuals



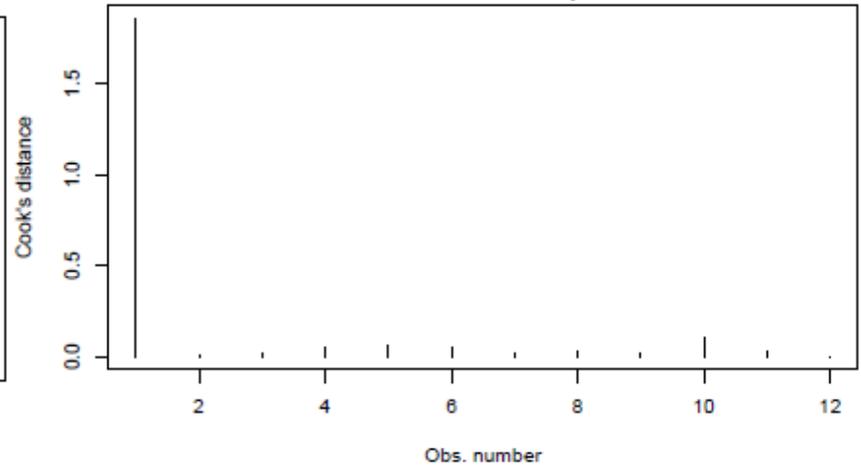
Half-normal plot of residuals



Cook's distance plot



Cook's distance plot



ANEXO II

Saídas do R para ajustes de regressão beta:

```
*****
Sílica 1h:
*****
Coefficients (mean model with loglog link):
      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept) -2.454562   1.034235  -2.373  0.01763 *
ur           7.796679   3.130146   2.491  0.01274 *
kmno4       -0.011119   0.077414  -0.144  0.88579
I(ur^2)     -6.990868   2.280698  -3.065  0.00218 **
I(kmno4^2)  -0.012769   0.004682  -2.727  0.00639 **
ur:kmno4    0.400464   0.085810   4.667 3.06e-06 ***

Phi coefficients (precision model with identity link):
      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(phi)   13.790     2.756   5.003 5.64e-07 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)
Log-likelihood: 40.42 on 7 Df
Pseudo R-squared: 0.6446
```

```
*****
Sílica 24h:
*****
Coefficients (mean model with cauchit link):
      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept) -4.97047   1.86107  -2.671  0.00757 **
ur          17.15078   5.85919   2.927  0.00342 **
kmno4       -2.72160   0.61306  -4.439 9.02e-06 ***
I(ur^2)     -13.41723   4.36218  -3.076  0.00210 **
I(kmno4^2)  0.08943   0.03619   2.471  0.01346 *
ur:kmno4    5.75199   1.25240   4.593 4.37e-06 ***

Phi coefficients (precision model with identity link):
      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(phi)   24.010     5.121   4.689 2.75e-06 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)
Log-likelihood: 87.51 on 7 Df
Pseudo R-squared: 0.5284
Number of iterations: 123 (BFGS) + 5 (Fisher scoring)
```

Nano-sílica 1h:

Coefficients (mean model with logit link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	-6.444094	1.445846	-4.457	8.31e-06	***
ur	11.574368	4.388023	2.638	0.00835	**
kmno4	0.291190	0.068219	4.268	1.97e-05	***
I(ur^2)	-5.978973	3.207487	-1.864	0.06231	.
I(kmno4^2)	0.014339	0.006754	2.123	0.03376	*

Phi coefficients (precision model with identity link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(phi)	22.72	4.65	4.886	1.03e-06	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)

Log-likelihood: 64.17 on 6 Df

Pseudo R-squared: 0.8422

Number of iterations: 27 (BFGS) + 5 (Fisher scoring)

Nano-sílica 24h:

Coefficients (mean model with cauchit link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	-1.57445	0.32643	-4.823	1.41e-06	***
I(ur^2)	2.30385	0.55105	4.181	2.90e-05	***
I(kmno4^2)	0.17195	0.02824	6.088	1.14e-09	***

Phi coefficients (precision model with identity link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(phi)	11.371	2.341	4.858	1.19e-06	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)

Log-likelihood: 94.3 on 4 Df

Pseudo R-squared: 0.4211

Number of iterations: 180 (BFGS) + 5 (Fisher scoring)

Nano-sílica sintetizada 1h:

Coefficients (mean model with loglog link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	-4.80530	1.36656	-3.516	0.000438	***
ur	13.19853	4.21752	3.129	0.001751	**
kmno4	0.36810	0.09026	4.078	4.54e-05	***

```

I(ur^2)      -9.32199      3.10943   -2.998  0.002718  **
ur:kmno4    -0.24778      0.12538   -1.976  0.048126  *

```

Phi coefficients (precision model with identity link):

```

      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(phi)      7.91      1.56    5.072 3.95e-07 ***

```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)

Log-likelihood: 29.78 on 6 Df

Pseudo R-squared: 0.6298

Number of iterations: 29 (BFGS) + 6 (Fisher scoring)

Nano-silica sintetizada 24h:

Coefficients (mean model with logit link):

```

      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept) -0.19638    0.20095  -0.977  0.32844
kmno4        0.65957    0.11837   5.572 2.52e-08 ***
I(kmno4^2)  -0.03062    0.01124  -2.725  0.00644 **

```

Phi coefficients (precision model with identity link):

```

      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(phi)      6.737      1.485    4.537 5.69e-06 ***

```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)

Log-likelihood: 75.09 on 4 Df

Pseudo R-squared: 0.6658

Number of iterations: 19 (BFGS) + 4 (Fisher scoring)

Alumina 1h:

Coefficients (mean model with loglog link):

```

      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(Intercept) -0.045727    0.564866  -0.081  0.93548
ur           -3.204971    1.759835  -1.821  0.06858 .
kmno4        0.160122    0.028364   5.645 1.65e-08 ***
I(ur^2)      3.682178    1.309748   2.811  0.00493 **
I(kmno4^2)  -0.011563    0.002653  -4.358 1.31e-05 ***

```

Phi coefficients (precision model with identity link):

```

      Estimate Std. Error z value Pr(>|z|)
(phi)     40.083      8.103    4.946 7.56e-07 ***

```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)
 Log-likelihood: 60.36 on 6 Df
 Pseudo R-squared: 0.7464
 Number of iterations: 41 (BFGS) + 4 (Fisher scoring)

 Alumina 24h:

Coefficients (mean model with loglog link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	5.346227	0.990793	5.396	6.82e-08	***
ur	-18.557274	3.107011	-5.973	2.33e-09	***
kmno4	0.637132	0.097736	6.519	7.08e-11	***
I(ur^2)	15.338524	2.344633	6.542	6.07e-11	***
I(kmno4^2)	-0.048937	0.006221	-7.867	3.63e-15	***
ur:kmno4	0.320929	0.127654	2.514	0.0119	*

Phi coefficients (precision model with identity link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(phi)	43.775	9.438	4.638	3.51e-06	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)
 Log-likelihood: 97.27 on 7 Df
 Pseudo R-squared: 0.9329
 Number of iterations: 91 (BFGS) + 9 (Fisher scoring)

 Nano-Alumina 1h:

Coefficients (mean model with loglog link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	1.105428	0.721515	1.532	0.12550	
ur	-7.238109	2.263000	-3.198	0.00138	**
kmno4	0.323401	0.037339	8.661	< 2e-16	***
I(ur^2)	6.964069	1.693799	4.112	3.93e-05	***
I(kmno4^2)	0.013200	0.005084	2.596	0.00942	**

Phi coefficients (precision model with identity link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(phi)	43.953	9.204	4.775	1.79e-06	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)
 Log-likelihood: 88.66 on 6 Df
 Pseudo R-squared: 0.9005
 Number of iterations: 66 (BFGS) + 6 (Fisher scoring)

Nano-Alumina 24h:

Coefficients (mean model with loglog link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(Intercept)	2.178e+01	4.351e+00	5.005	5.60e-07	***
ur	-1.024e+02	2.075e+01	-4.936	7.97e-07	***
kmno4	1.537e+00	6.858e-02	22.416	< 2e-16	***
I(ur^2)	1.536e+02	3.188e+01	4.819	1.44e-06	***
I(kmno4^2)	-9.614e-02	7.601e-03	-12.648	< 2e-16	***
I(ur^3)	-7.346e+01	1.582e+01	-4.642	3.44e-06	***

Phi coefficients (precision model with identity link):

	Estimate	Std. Error	z value	Pr(> z)	
(phi)	108.28	24.93	4.343	1.4e-05	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Type of estimator: ML (maximum likelihood)

Log-likelihood: 185 on 7 Df

Pseudo R-squared: 0.9449

Number of iterations: 175 (BFGS) + 8 (Fisher scoring)

ANEXO III

Saídas do R para importância relativa:

Sílica 1h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.05728499
kmno4	0.54653608
I(ur ²)	0.05459489
I(kmno4 ²)	0.25511139
ur:kmno4	0.08647266

Sílica 24h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.061
kmno4	0.589
I(ur ²)	0.054
I(kmno4 ²)	0.296
ur:kmno4	0.00004

Nano-Sílica 1h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.06027071
kmno4	0.47533660
I(ur ²)	0.05529915
I(kmno4 ²)	0.40909354

Nano- Sílica 24h

Relative importance metrics

	lmg
I(ur ²)	0.09849808
I(kmno4 ²)	0.90150192

Nano- Sílica sintetizada 1h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.02900252
kmno4	0.87813254
I(ur ²)	0.04828734
ur:kmno4	0.04457760

Nano- Sílica sintetizada 24h

Relative importance metrics

	Importance metrics :
	lmg
kmno4	0.6239273
I(kmno4 ²)	0.3760727

Alumina

1h

Relative importance metrics

ur	0.3642501
kmno4	0.1579575
I(ur ²)	0.3878610
I(kmno4 ²)	0.0899314

Alumina

24h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.04582152
kmno4	0.57495501
I(ur ²)	0.04732446
I(kmno4 ²)	0.31242233
ur:kmno4	0.01947668

Nano-alumina

1h

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.03463717
kmno4	0.55730983

I(ur ²)	0.03895787
I(kmno4 ²)	0.36909513

Nano-alumina	24h
--------------	-----

Relative importance metrics

	lmg
ur	0.004958730
kmno4	0.627307189
I(ur ²)	0.005247423
I(kmno4 ²)	0.357165631
I(ur ³)	0.005321028