

## APLICAÇÃO DE CAMPOS ELÉTRICOS CONTÍNUOS NA DEGRADAÇÃO DE PIRACLOSTROBINA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE POTENCIAL E pH

ELIANE LEMKE FIGUEIREDO<sup>1</sup>; MARCELA GARCIA DO VALE<sup>2</sup>; JOÃO PEDRO BLANK DA SILVA<sup>3</sup>; DANIEL ARSAND<sup>4</sup>; FÁBIO CLASEN CHAVES<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – elianelemke@outlook.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – marcela.vgarcia@hotmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – blank.pedro94@gmail.com*

<sup>4</sup>*Instituto Federal Sul-rio-grandense – daniel.arsand@gmail.com*

<sup>5</sup>*Universidade Federal de Pelotas – fabio.chaves@ufpel.edu.br*

### 1. INTRODUÇÃO

A maçã é um fruto de clima temperado pertencente à família Rosaceae e proveniente da macieira (*Malus domestica* Borkh.). No Brasil seu cultivo é realizado predominantemente na região Sul devido às condições climáticas propícias. A macieira por ser uma planta perene e de ciclo longo está suscetível ao ataque de fungos durante o cultivo, sendo mais frequente a ocorrência dos gêneros *Pezicula* sp., *Botrytis cinerea*, *Penicillium expansum* e *Monilinia fructigena* (NERI et al., 2009). Uma alternativa para reduzir as perdas ocasionadas pelo ataque dos fungos é a aplicação de fungicidas, podendo estes serem aplicados de forma preventiva ou como tratamento (TICHA et al., 2008).

A piraclostrobina [ $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ , MM = 387,0986g mol<sup>-1</sup>], é um fungicida foliar, aprovado para a aplicação em maçãs, com intervalo de segurança de 14 dias, classificada no grupo químico das estrobilurinas e que apresenta ingestão diária aceitável de 0,04 mg kg<sup>-1</sup> de peso corporal. Quanto à toxicologia, a piraclostrobina é classificada como nível III (medianamente tóxico) e dos efeitos observados pela sua contaminação estão a formação de tumores e toxicidade reprodutiva (ANVISA, 2018; PUBCHEM, 2018).

O uso inadequado de agroquímicos, como os fungicidas e o não atendimento às Boas Práticas Agrícolas favorecem a ocorrência de contaminação nos alimentos, devendo-se buscar medidas para minimizar o risco potencial da contaminação e intoxicação por esses agentes (JARDIM; ANDRADE, 2009). A aplicação de campos elétricos é uma alternativa utilizada no tratamento de resíduos para promover a eletroxidação de algumas substâncias de interesse. Recentemente novas tecnologias de processamento de alimentos têm sido descritas utilizando a aplicação de campos elétricos em procedimentos alternativos à pasteurização (WIMMER, 2007; MORRIS et al., 2007). Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da aplicação de campos elétricos contínuos na degradação de resíduos de piraclostrobina em suco de maçã em diferentes condições de potencial e pH.

### 2. METODOLOGIA

O experimento foi montado baseado num planejamento fatorial completo, contendo quatro pontos axiais e quatro pontos centrais. Os potenciais avaliados variaram de 1,5 V à 3,0 V, e a faixa de pH de 6,4 à 3,6. Os valores fixados para o pH e a condutividade da solução ( $2,00 \pm 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ ) foram estabelecidos baseados no suco de maçã.

Para a realização do experimento foi utilizado padrão analítico de piraclostrobina CAS: 175013-18-0 (Sigma Aldrich) em solução salina (NaCl 1 g/L) adicionada de ácido clorídrico (HCl). A quantificação foi realizada utilizando um

cromatógrafo a líquido de ultra-alta eficiência (Shimadzu, Prominence) acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução (tipo quadrupolo-tempo de vôo) (Brucker Impact HD), com fonte de ionização *eletrospray*. Os compostos foram separados em uma coluna C18 (75mm x 2,0mm; 2,2µm), sendo utilizado um gradiente de eluição com as soluções de ácido fórmico em água (0,1% v/v, fase móvel A) e ácido fórmico em acetonitrila (0,1 % v/v, fase móvel B) conforme descrito por DA LUZ (2017).

Os ensaios de eletrooxidação foram realizados utilizando um sistema contendo uma fonte de alimentação controlada (Polimed DC power supply PMI 3002 S), acoplada a um multímetro digital portátil (Intratherm MD-300), e um eletrodo de fios de platina de 0,5 mm de diâmetro. O eletrodo foi imerso aproximadamente 13,38 mm, proporcionando uma área de trabalho de 2,62 mm<sup>3</sup>. O potencial previamente estabelecido foi ajustado e mantido por 20 min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados isolados obtidos para a degradação da piraclostrobina, os valores codificados e os originais das variáveis estudadas (potencial e pH). Observa-se que o maior percentual de degradação foi de 64% nas condições de pH 5,00 e potencial 3,00 V, e a menor foi 15 % nas condições de pH 6, e potencial 1,72 V.

Tabela 1 - Degradação de resíduos de piraclostrobina em diferentes condições de pH e potencial (V)

Ensaios	Potencial	pH	Potencial (V)	pH	Degradação (%)
1	-1,00	-1,00	1,72	4,00	39
2	-1,00	1,00	1,72	6,00	15
3	1,00	-1,00	2,80	4,00	40
4	1,00	1,00	2,80	6,00	35
5	-1,41	0,00	1,50	5,00	26
6	1,41	0,00	3,00	5,00	64
7	0,00	-1,41	2,25	3,60	29
8	0,00	1,41	2,25	6,40	18
9 (C)	0,00	0,00	2,52	5,00	45
10 (C)	0,00	0,00	2,52	5,00	44
11 (C)	0,00	0,00	2,52	5,00	40
12 (C)	0,00	0,00	2,52	5,00	47

Os dados foram avaliados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro Wilk, cujo valor obtido para a estatística teste ( $p_{cal}$ ) foi 0,907. Ao fixar o nível de significância em 5% ( $\alpha = 0,05$ ), verifica-se que  $p_{cal} > 0,05$ . Logo, pode-se concluir que os dados obtidos para a porcentagem de degradação seguem uma distribuição normal. A figura 1-A apresenta o histograma de normalidade que corrobora os resultados obtidos para o teste de Shapiro Wilk. A presença de lacunas indica que alguns dados fogem da normalidade.

No diagrama de Pareto (figura 1-B) verifica-se a significância das variáveis. Observa-se que a principal responsável pelo processo de degradação da piraclostrobina, foi a variável pH (Q), seguida pelo potencial (Q e L), e pH (L). Entretanto não houve interação entre as variáveis (potencial e pH),

impossibilitando a elaboração de um modelo matemático capaz de predizer o percentual de degradação a partir dos dados de potencial e pH.

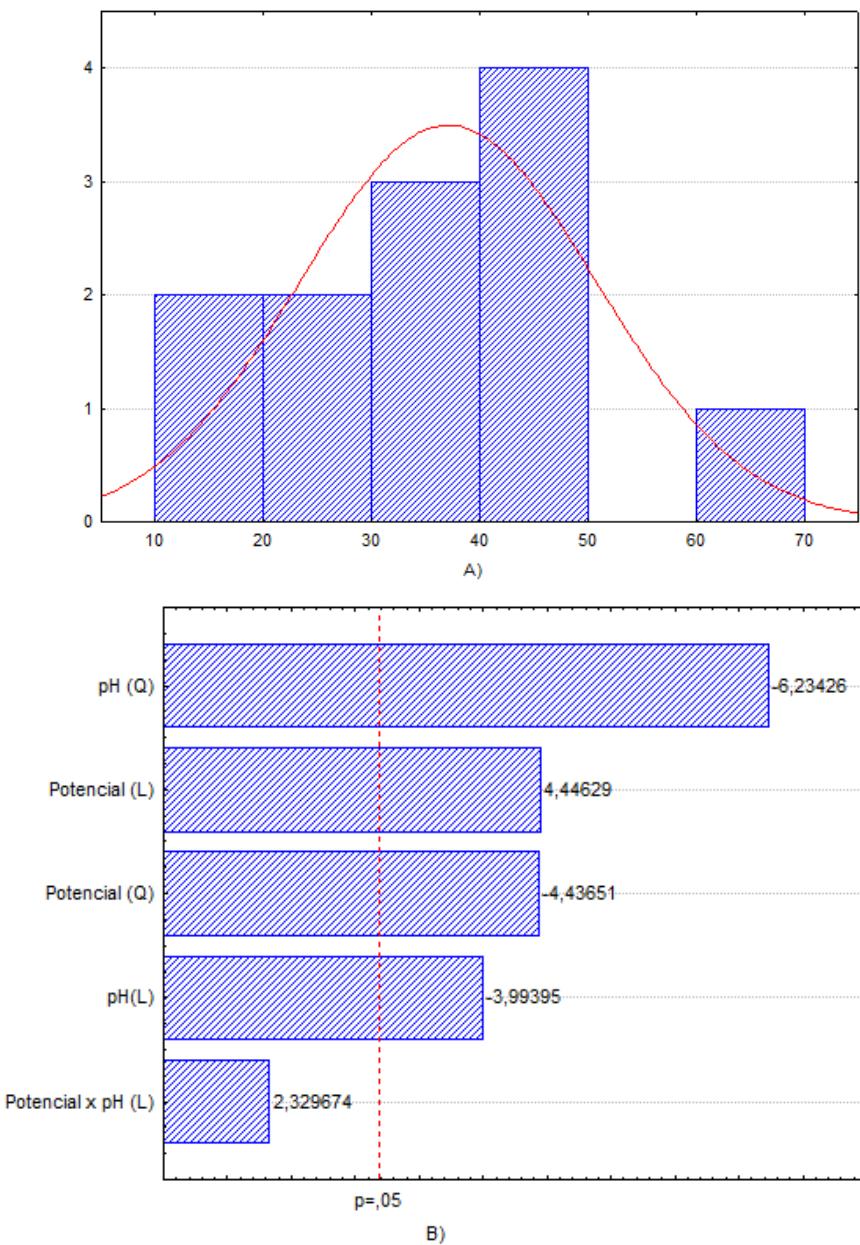


Figura 1 – (A) Histograma de normalidade, e (B) diagrama de Pareto para o processo de degradação da piraclostrobina. Sendo L refere-se a análise linear, e Q a análise quadrática das variáveis.

Lagunas-Aullé et al. (2012) ao estudarem o processo de degradação da piraclostrobina por radiação UV-C 365 nm relataram que o pH da suspensão na faixa de 2,0 a 6,2 teve pouco efeito na taxa de degradação da piraclostrobina, diferente do observado neste estudo.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que o pH da solução aquosa adicionada de ácido clorídrico interfere na estabilidade da piraclostrobina, e que a aplicação de campo elétrico contínuo é uma alternativa para promover sua eletroxidação.

Contudo não foi observada relação entre os tratamentos (pH e voltagem), isto é, a variação de pH não interfere na degradação por campo elétrico contínuo. Dessa forma, novos estudos devem ser realizados para melhor compreender o mecanismo individual de cada um dos tratamentos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - **ÍNDICE DE MONOGRAFIA**, 2018. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em: 13 ago. de 2018.

DA LUZ, S. R. et al. Mycotoxin and fungicide residues in wheat grains from fungicide-treated plants measured by a validated LC-MS method. **Food Chemistry**, v. 220, p. 510–516, 2017.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A. Resíduos de agrotóxico em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 996–1012, 2009.

LAGUNAS-ALLUÉ, L. et al. Environmental degradation intermediates and reaction pathway of pyraclostrobin with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 115–116, p. 285–293, 2012.

MORRIS, C.; BRODY, A. L.; WICKER, L. Non-thermal food processing/preservation technologies: A review with packaging implications. **Packaging Technology and Science**, v. 20, n. 4, p. 275–286, 2007.

NERI, F.; MARI, M.; BRIGATI, S.; BERTOLINI, P. Control of *Neofabrea alba* by plant volatile compounds and hot water. **Postharvest Biol Technol**, n. 51, p. 425–430, 2009.

PUCHEM – **National Center for Biotechnology Information**. Pubchem Compound Database. Acesso: 20 julho, 2018 Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3317081>>.

TICHA, J.; HAJSLOVA, J.; JECH, M.; HONZICEK, J.; LACINA, O.; KOHOUTKOVA, J. Changes of pesticide residues in apples during cold storage. **Food Control**, n.19, p. 247-256, 2008.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia, Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.