

**Título:**

Influência da variação da matriz na análise de resíduos de imazalil e procloraz em goiabas 'Pedro Sato' por cromatografia gasosa, em função do tempo de armazenamento.

**Autores:**

ALVES, R. R. (robson@ufv.br; Universidade Federal de Viçosa); QUEIROZ, M. E. L. R. (Universidade Federal de Viçosa); SALOMÃO, L. C. C. (Universidade Federal de Viçosa); NEVES, A. A. (Universidade Federal de Viçosa); OLIVEIRA, A. F. (Universidade Federal de Viçosa); VIEIRA, L. S. (Universidade Federal de Viçosa).

**Resumo:**

O objetivo do experimento foi avaliar o efeito da variação da matriz, goiaba 'Pedro Sato', na determinação de resíduos de agrotóxicos por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE), ao longo do período de armazenamento. Os frutos foram armazenados por até 13 dias, processados e separados em frações (epicarpo, mesocarpo e placenta) e estas submetidas à extração sólido líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT). Os extratos foram fortificados em concentrações definidas dos fungicidas imazalil e procloraz e analisados por CG-DCE. Os resultados indicam que há diferenças na determinação dos resíduos de agrotóxicos ao longo dos dias de armazenamento, devido aos efeitos da variação da matriz.

**Palavras-chave:**

Goiaba, fungicidas, efeito de matriz.

**Introdução:**

O efeito de matriz tem sido observado em análises de matrizes complexas, como alimentos, em que o sinal analítico é influenciado pela natureza complexa da amostra e pela presença de co-extrativos no extrato (GUEDES *et al*, 2016). Dessa forma, os componentes do extrato influenciam diretamente na resposta cromatográfica dos analitos e conseqüentemente na quantificação dos mesmos.

A goiaba é uma fruta tropical que apresenta rápido amadurecimento após a colheita. Durante o seu amadurecimento várias mudanças fisiológicas acontecem no fruto

como alterações de cor no epicarpo (casca), do mesocarpo (polpa) e da placenta (polpa interna). Neste processo, podem ocorrer síntese e degradação de pigmentos, enzimas, substâncias pécnicas, polissacarídeos de estrutura da parede celular, etc. (SIMÕES, 2012; ABU-GOUKH *et al.*, 2003). Devido às mudanças naturais que ocorrem no amadurecimento da goiaba, a composição do fruto ao longo do armazenamento se altera. Estas modificações alteram consequentemente o extrato, o que pode afetar as respostas cromatográficas na determinação de resíduos de agrotóxicos.

O uso de fungicidas é um dos tratamentos mais utilizados no controle de doenças pós-colheita em frutas. Embora não existam agrotóxicos registrados para uso pós-colheita em goiaba, essa prática tem se tornado comum entre os produtores do fruto (ANVISA, 2016). Para este estudo foram escolhidos o procloraz e o imazalil, por serem fungicidas utilizados em pós-colheita de fruteiras e eficientes no controle dos fungos que atacam também a goiaba.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tempo de armazenamento de goiabas 'Pedro Sato' na determinação de resíduos dos fungicidas imazalil e procloraz por cromatografia gasosa.

## **Material e Métodos:**

Para avaliar a influência do tempo de armazenamento de goiabas na determinação de resíduos dos princípios ativos, amostras deste fruto (isentos de agrotóxicos) foram analisadas periodicamente (0, 5, 8, 10 e 13 dias de armazenamento). Neste experimento, frutos isentos dos fungicidas foram dispostos em bandejas de poliestireno expandido (três unidades por bandeja) numeradas para o dia de análise e armazenados em câmara refrigerada a  $22,2 \pm 0,3$  °C e  $92,2 \pm 7,9\%$  de umidade relativa do ar (UR). No dia programado, as respectivas bandejas foram retiradas da câmara refrigerada e os frutos, separados em casca, polpa e placenta, foram processados, homogeneizados e submetidos à ESL/PBT.

Aos extratos preparados a partir das frações da goiaba, foram adicionados volumes de soluções padrão de imazalil e procloraz de modo que as concentrações nos *vials* fossem de 20, 50, 100, 300, 500, 800 e 1100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada fungicida. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa (CG-DCE). Foram preparadas curvas dos princípios ativos em acetonitrila (ACN), nas mesmas concentrações. Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

A avaliação do efeito de matriz dos extratos das frações da goiaba foi realizada comparando-se as inclinações das curvas analíticas obtidas no solvente e nos extratos das matrizes. A avaliação da influência dos co-extrativos sobre as respostas cromatográficas dos fungicidas foi realizada utilizando a equação 1:

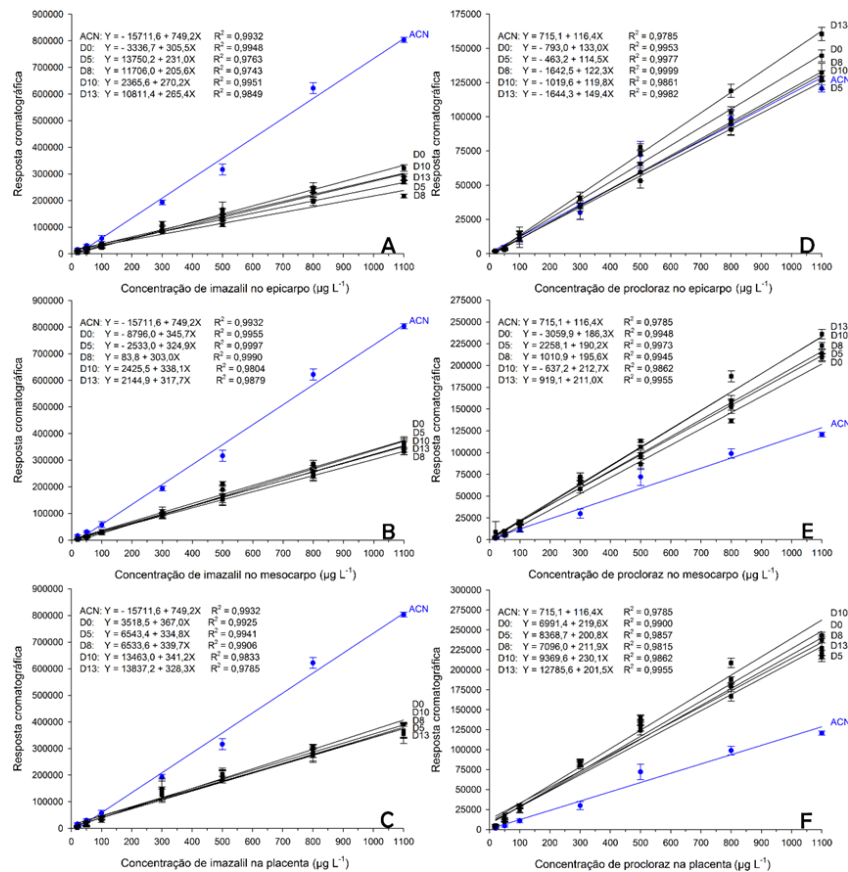
$$EM(\%) = ((X_1 - X_2) / X_2) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

em que EM(%) é o efeito de matriz,  $X_1$  é a inclinação da curva analítica de cada fungicida preparada nos diferentes extratos e  $X_2$  é a inclinação da curva analítica de cada fungicida preparada no solvente.

### **Resultados e Discussão:**

As respostas cromatográficas para o imazalil na presença de co-extrativos da goiaba mostraram um efeito de matriz negativo bastante acentuado. As inclinações das curvas analíticas do imazalil no epicarpo, mesocarpo e placenta são significativamente menores que a inclinação da curva analítica em acetonitrila (Figura 1 (A, B e C)).

Para o procloraz as respostas cromatográficas na presença dos co-extrativos foram, à exceção do epicarpo, significativamente maiores que as respostas em acetonitrila. Ocorre um efeito de matriz positivo bastante acentuado (Figura 1(D, E e F)).

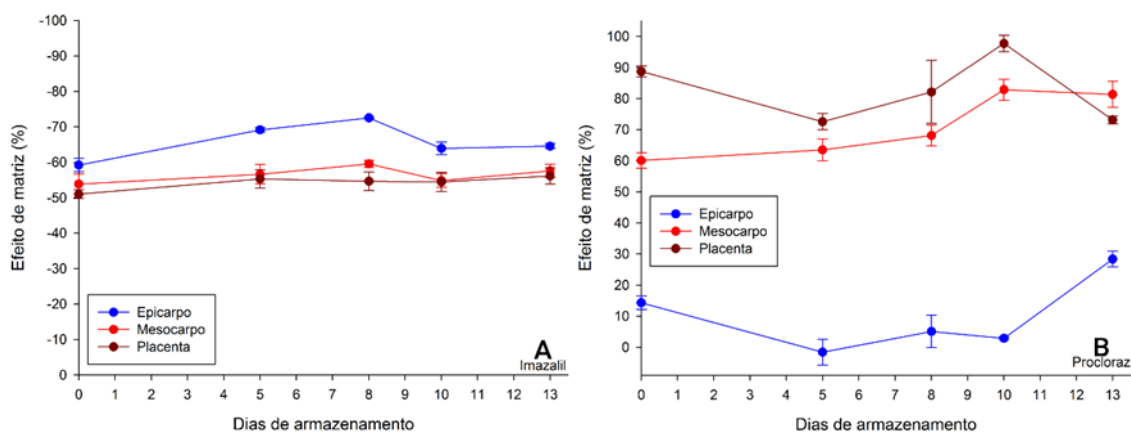


**Figura 1.** Curvas analíticas de imazalil (A, B, C) e de procloraz (D, E, F) em ACN e nos extratos do epicarpo, mesocarpo e placenta, respectivamente.

Nas curvas analíticas do imazalil ocorre uma redução da resposta cromatográfica em relação à curva analítica em acetoneitrila entre 50 e 60%. No pericarpo ocorre um aumento do efeito de matriz (redução da resposta) ao longo do período de armazenamento, chegando até próximo de 70%. Nas demais frações do fruto (mesocarpo e placenta) o efeito de armazenamento é pouco observado (Figura 2A).

O efeito de matriz observado para o procloraz no pericarpo é positivo e fica em torno de 15 a 20% durante o período de armazenamento. Para o último dia de coleta esse valor chega a 30%, mostrando que existe efeito do período de armazenamento na resposta cromatográfica.

O efeito dos co-extrativos no mesocarpo e placenta são mais acentuados ficando em torno de 60 a 90%. Não se observa nitidamente uma tendência de modificações do efeito de matriz em função do período de armazenamento para o procloraz (figura 2B).



**Figura 2.** Efeito de matriz do epicarpo, mesocarpo e placenta de goiaba para os princípios ativos imazalil (A) e procloraz (B) durante os dias de armazenamento.

### Conclusões:

Observa-se um efeito de matriz negativo para as respostas cromatográficas do imazalil e um efeito de matriz positivo para as respostas cromatográficas do procloraz. O período de armazenamento causa efeitos de matriz nas respostas cromatográficas dos agrotóxicos mas esse efeito pode ser desprezado.

### Agradecimentos:

Os autores agradecem ao à FAPEMIG, ao CNPq e à UFV pelo apoio.

### Referências:

ABU-GOUKH, A.-B. A.; BASHIR, H. A. Changes in pectic enzymes and cellulase activity during guava fruit ripening. **Food Chemistry**, V. 83, n. 2, p. 213-218, 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Nov. 2016. <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>. Acesso em: 09-01-2017. 2016.

GUEDES, J. A. C.; SILVA, R. D. O.; LIMA, C. G.; MILHOME, M. A. L.; DO NASCIMENTO, R. F. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food Chemistry**, V. 199, p. 380-386, 2016.

**SIMÕES, R. O. Processo de ozonização como tecnologia pós-colheita na conservação de goiabas 'Pedro Sato'. 145p. (Tese de Doutorado). Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, UFV. 2012.**