



Universitat
de les Illes Balears

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS DE POTENCIA EN FASE GASEOSA PARA LA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS EN PIMIENTO ROJO (*CAPSICUM ANNUM. L*)

PATRICIA RUIZ BLÁZQUEZ

Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química

(Ingeniería agroalimentaria)

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Año Académico 2020-21

Nombre Tutora del Trabajo: Susana Simal Florindo

Nombre Cotutora: María Carmen Rosselló Matas

GRACIAS a todas aquellas personas que han estado a mi lado durante este último año y que han hecho posible este trabajo.

En primer lugar, a mis tutoras Dra. Carmen Rosselló y Dra. Susana Simal, por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección y por otorgarme su confianza en todo momento. A la Dra. Valeria Eim por compartir sus conocimientos conmigo y dedicarme su tiempo.

Al Fondo Social Europeo y al Programa SOIB-Joves Qualificats junto a la Dra. Susana Simal, quienes me han dado la oportunidad de aprender y disfrutar de la experiencia de la investigación en un campo totalmente nuevo para mí.

A todos mis compañeros del Grupo de Ingeniería Agroalimentaria de la Universidad de les Illes Balears por su amistad, por su comprensión y por su paciencia ante los buenos y malos momentos. Especialmente a Cristina por aconsejarme, ayudarme pacientemente y por permanecer siempre a mi lado con la mejor de sus sonrisas.

A todos mis amigos, quienes han querido ayudarme con sus consejos en momentos de indecisión y me han animado ante momentos difíciles. Especialmente a Julia, por aportarme sus conocimientos y brindarme su ayuda incondicionalmente.

A Yago, mi compañero de vida, quien me ha visto crecer emocional y profesionalmente y por darme luz en los peores momentos.

Finalmente, a toda mi familia, por quererme, apoyarme y brindarme toda la seguridad necesaria para cumplir mis objetivos. A mis padres y a mi hermana por su absoluta confianza en mis decisiones y mi trabajo, por su paciencia y sobre todo por todo su cariño.

Índice

Resumen	6
1. Introducción	7
1.1. Pimiento rojo (<i>Capsicum annuum</i> . L)	7
1.2. Pesticidas	8
1.3. Uso de ultrasonidos en la eliminación de pesticidas	15
1.4. Determinación de pesticidas	16
1.5. Modelización matemática	17
2. Objetivos	20
3. Materiales y métodos	21
3.1. Materia prima	21
3.2. Equipo experimental	21
3.3. Metodología analítica	23
3.4. Diseño experimental	25
3.5. Modelización	27
4. Resultados y discusión	30
4.1. Contenido en humedad	30
4.2. Determinación de pesticidas por cromatografía de gases	30
4.3. Cinéticas de eliminación del pesticida	33
4.2.2. Modelización de las cinéticas de eliminación del pesticida	37
5. Conclusiones	40
6. Nomenclatura	41
7. Bibliografía	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Planta del pimiento rojo.	7
Figura 1.2. Partes del pimiento rojo.	7
Figura 1.3. Diagrama de sectores del uso de pesticida en España según la FAO.	8
Figura 1.4. Estructura química del Azoxistrobin.	11
Figura 1.5. Diagrama esquemático del mecanismo de acción del Azoxistrobin en una mitocondria.....	12
Figura 1.6. Dibujo esquemático de la extracción QuEChERS.	17
Figura 3.1. Proceso de preparación de la materia prima para obtener la muestra.	21
Figura 3.2. Disposición esquemática del sistema de ultrasonidos.	22
Figura 3.3. Esquema del diseño experimental.....	25
Figura 3.4. Impregnación de la muestra con patrón interno y pesticida. Árbol de acero inoxidable listo para ultrasonidos.....	27
Figura 4.1. Cromatograma correspondiente a la recta de calibrado del pesticida comercial Azoxistrobin.	31
Figura 4.2. Representación gráfica de la recta de calibrado del pesticida comercial Azoxistrobin.	31
Figura 4.3. Cromatograma correspondiente a las muestras blanco, control y tratada con ultrasonidos.	32
Figura 4.4. Curvas de eliminación del pesticida del pimiento rojo. Experimentos a densidad de potencia 30.8 W/L (sin y con aire a 1 m/s) y a 14.4 W/L.	36
Figura 4.5. Representación gráfica de la concentración calculada mediante el modelo de Weibull frente a la concentración experimental para cada ensayo.	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de los pesticidas según su naturaleza química y usos.....	9
Tabla 4.1. Resultado del análisis de comparaciones múltiples de los diferentes ensayos realizados considerando el tiempo y la densidad de potencia aplicados.....	34
Tabla 4.2. Parámetros del modelo de Weibull obtenidos con Excel.....	37

Resumen

El pimiento rojo (*Capsicum annuum. L*) es una de las hortalizas más cultivadas y, a su vez, más consumidas en España. Su bajo aporte calórico y su alto contenido en fibra, minerales y vitaminas, hace de él un alimento fundamental en la dieta mediterránea.

Los residuos de pesticidas en frutas y verduras son uno de los problemas más importantes que afectan a la seguridad alimentaria, motivo por el cual su uso se ve cada vez más restringido y controlado. La piel y la cáscara de frutas y verduras pueden llegar a acumular gran cantidad de productos agroquímicos si no se minimiza y controla el uso de estos.

El objetivo principal de este trabajo es evaluar la utilidad de la aplicación de ultrasonidos de potencia en fase gaseosa como tecnología para favorecer la eliminación de pesticidas presentes en el pimiento rojo. Se ha estudiado el efecto de la aplicación de ultrasonidos a dos densidades de potencia diferentes (14.4 y 30.8 W/L) sobre las cinéticas de eliminación del pesticida Azoxistrobin a temperatura constante (17.5 ± 0.3 °C), sin y con el paso simultáneo de una corriente de aire a 1 m/s. Las cinéticas de extracción de pesticida se modelizaron siguiendo el modelo empírico de Weibull.

La aplicación de ultrasonidos de potencia en fase gaseosa demostró ser útil en la eliminación de pesticidas del pimiento rojo. El tiempo de tratamiento afectó sobre los porcentajes de eliminación, así como también lo hizo la potencia aplicada. Se observaron diferencias significativas en el porcentaje de eliminación entre el ensayo a una potencia de 14.4 W/L (37.45 ± 3.4 % al cabo de 30 min de tratamiento) y el ensayo realizado a máxima potencia (30.8 W/L) con flujo de aire a 1 m/s (47.83 ± 2.2 % tras el mismo tiempo de tratamiento).

Finalmente, mediante el modelo matemático de Weibull fue posible simular satisfactoriamente las cinéticas de eliminación del pesticida (ERM < 1 % y % var > 99 %).

1. Introducción

1.1. Pimiento rojo (*Capsicum annuum*. L)

El pimiento rojo (*Capsicum annuum*. L), perteneciente a la familia de las Solanáceas, es una hortaliza extensivamente cultivada por todo el mundo. Según los datos estadísticos presentados por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), en 2019 la producción mundial de pimiento rojo fue de 38 millones de toneladas, representando un 3.3 % de la producción de hortalizas. China produce el 65 % del pimiento rojo en el mundo, siendo por tanto el mayor productor mundial. A nivel europeo, España es el principal productor con rendimientos de 1.250.00 toneladas al año según los datos de la FAO del 2019 (“FAO,” 2019).



Figura 1.1 Planta del pimiento rojo.

Si bien la parte comestible del pimiento es el pericarpio o la carne, en los últimos años se está empleando como una de las estrategias de revaloración de residuos y/o subproductos las partes no comestibles o piezas dañadas de pimiento como fuente antioxidante, de fibra alimentaria y vitamina C (Samarah et al., 2020).



Figura 1.2. Partes del pimiento rojo

La alta capacidad antioxidante del pimiento junto con su elevada riqueza en ácido ascórbico, carotenos, fenoles, xantofilas y flavonoides lo convierten en un una gran fuente de compuestos bioactivos (Calatayud et al., 2020). Estos compuestos

bioactivos son conocidos por sus propiedades analgésicas, antiobesidad, cardioprotectoras, farmacológicas, neurológicas y dietéticas (de Sá Mendes et al., 2020).

1.2. Pesticidas

1.2.1. Definición

La palabra pesticida (del latín *pestis*: enfermedad epidémica, y *cida*: “el que mata”) abarca todos los compuestos que se aplican para controlar las plagas (Hassaan & El Nemr, 2020).

Desde la antigüedad, el ser humano ha tratado de aplicar aquellos métodos más efectivos y rápidos para eliminar y/o evitar las plagas en los cultivos, con el fin de preservar los recursos alimenticios (Abubakar et al., 2019). En la actualidad, el uso de pesticidas a nivel mundial es de aproximadamente de 2 millones de toneladas al año. El uso de estos permite controlar las malas hierbas, insectos y plagas, con el objetivo de mantener una producción de alimentos suficiente para una población mundial en aumento (Syafudin et al., 2021).

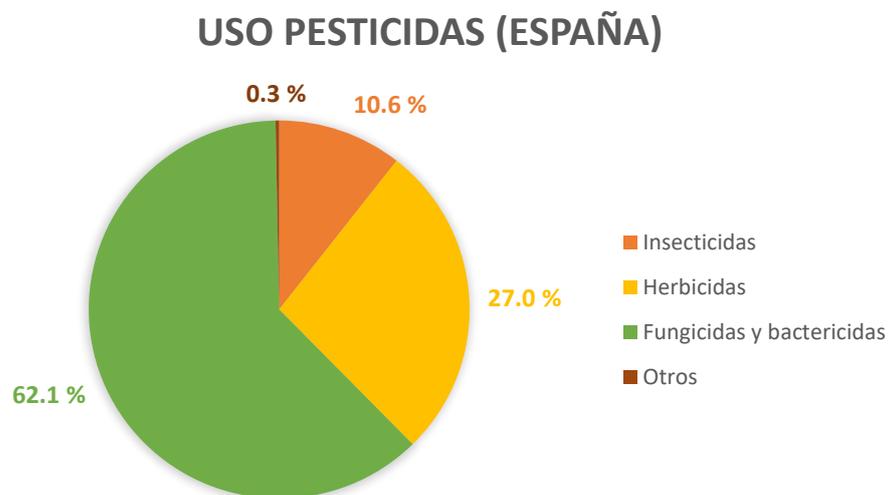


Figura 1.3. Diagrama de sectores del uso de pesticidas en España según la FAO.

En la Figura 1.3 se ha representado en tanto por ciento el uso de cada tipo de pesticida en España. El uso del fungicidas y bactericidas representa más de la mitad del total, ya sen naturales o sintéticos.

España es uno de los mayores consumidores mundiales de pesticidas convencionales y líder en varios rankings de consumo plaguicida entre los países de la

Unión Europea (Alonso González et al., 2021). Además, tiene la segunda superficie agrícola europea más grande, con 24 millones de hectáreas y, en la última década con 61343,224 toneladas, ha alcanzado la primera posición como consumidor de pesticidas de la Unión Europea (Eurostat, 2019).

1.2.2. Tipos y usos

Los plaguicidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad agua, la vida media, la estructura química y su uso (Rani et al., 2021).

Según su naturaleza química, los pesticidas pueden clasificarse en organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, fenilamidas, fenoxialconatos, trazinas, derivados del ácido benzoico, derivados de la ftalimida, dipiridos y categorías diversas (Jayaraj et al., 2016).

Tabla 1.1. Clasificación de los pesticidas según su naturaleza química y usos (Jayaraj et al., 2016).

Grupo químico	Nombre	Uso
Organoclorados	diclorodifeniltricloroetano (DDT), diclorodifenildicloroetano (DDD), diclorodifenildicloroetileno (DDE), hexacloruro de benceno (BHC), etc.	Insecticida
	dicofol, cloropropilato, clorbencilato, endosulfán	Acaricida
	pentanoclorofenol	Herbicida
	1,4-diclorobenceno	Rodenticida
Organofosforados	dimefox, metil paratión, fentión, ronnel, temefos, malatión, etc.	Insecticida
	metil paratión	Repelente
	fenitrotión, forato, fosfamidón, malatión, dimetoato, etc.	Acaricida
Carbamatos	curbaril, carbanolato, propoxur, dimetilan, isolan, carbofuran, etc.	Insecticida
	vernolato, pebulato, dialato, butilato, cicloato, trilato	Herbicida
	tiourea	Rodenticida
	tiram, zineb, maneb, ziram	Fungicida
Piretroides	piretrina, dimetrina, tetrametrina, alfametrina, decametrina, ciclotrina, etc.	Insecticida
	barban, profam, clorprofam, fenil urea, fenuron, monuron, neburon, etc.	Herbicida
Acilanalida	propanil, pentacloro, dicril, propancloro, alacloro, butacloro, trifluralin, etc.	Herbicida
Toluidinas	benefin, orizalin, nitralin	Herbicida
Acetamidas	acetamida, difenamida	Herbicida
Alonatos de fenoxi	2,4- ácido diclorofenoxiacético, 2,4,5- ácido triclorofenoxiacético, etc.	Herbicida
Triazinas	simazina, atrazina, ametrin, clorazina, cinazina, ciprazina, simetrin, etc.	Herbicida
Derivados del	dicamba, tricamba	Herbicida

Ácido Benzoico		
Benzonitriles	diclorobenil, bromoxinil	Herbicida
Ftalimidas	captan, diflotan, folpet	Fungicida
Dipiridos	paraquat, diquat	Herbicida
Diversos	arsenato cálcico, arsenato sódico, fluoroacetato, etc.	Fungicida Insecticida Herbicida

A pesar de ser la columna vertebral del sector agroalimentario en su esfuerzo por asegurar la producción de alimentos, los pesticidas son percibidos como un obstáculo para el logro de la sostenibilidad; las principales preocupaciones están relacionadas con sus efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente (Lykogianni et al., 2021).

La exposición que afecta a la población general es ubicua y tiende a ser crónica. Son diversos los tipos de plaguicidas que, en periodos prolongados, desde múltiples fuentes y en bajas dosis penetran al organismo utilizando distintas vías. Las principales fuentes de exposición en la población son los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras, cereales, legumbres) o animal (carne bovina, porcina y sus derivados, pescado, productos lácteos, huevo, etc.), y en menor grado el agua, la tierra, la fauna y la flora contaminados (Chowdhury et al., 2020).

En el cultivo del pimiento rojo son diversos los pesticidas utilizados para evitar y controlar las diferentes enfermedades causadas por hongos como el Moho gris, *Alternaria*, *Penicillium* o *Phytophthora sp* (Chowdhury et al., 2020). Entre los pesticidas utilizados destacan el difenoconazol, el clorotalonil y azoxistrobin, todos ellos fungicidas (Rodrigues et al., 2021).

Azoxistrobin (E-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo), es un pesticida perteneciente a la nueva generación de fungicidas, proveniente del grupo de la Estrobilurina (Saha et al., 2020) y cuyo número CAS es 131860-33-8.

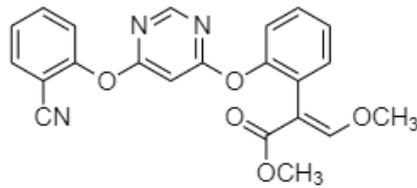


Figura 1.4. Estructura química del Azoxistrobin

A pesar de haber sido desarrollado como fungicida contra una gran variedad de hongos, el uso del Azoxistrobin se ha visto ampliado en los últimos años y, como consecuencia, se halla como residuo por encima de los límites máximos permitidos (Vieira et al., 2021). Según la JMPR (*Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*) la dosis letal mediana (LD₅₀) del Azoxistrobin en vía oral es >5000 (mg / kg).

En cuanto a su mecanismo de acción, el objetivo del Azoxistrobin es bloquear la respiración en las mitocondrias y, consecuentemente, provocar la muerte del hongo en cuestión (Casida & Durkin et al., 2017), brindando protección contra enfermedades causadas principalmente por los grupos *Ascomycota*, *Deuteromycota*, *Basidiomycota* y *Oomycota*.

La Figura 1.5 ilustra el mecanismo de inhibición de la respiración celular del Azoxistrobin en el espacio intermembranal de la mitocondria (Du et al., 2019). La molécula de Azoxistrobin, representada en forma explosiva, impide el transporte de electrones en el complejo III entre los citocromos b y citocromo c1, lugar donde se lleva a cabo la oxidación del ubiquinol. Al evitar dicha transferencia electrónica, se impide la formación de ATP (fuente de energía celular) y, consecuentemente se inhibe la respiración celular del hongo.

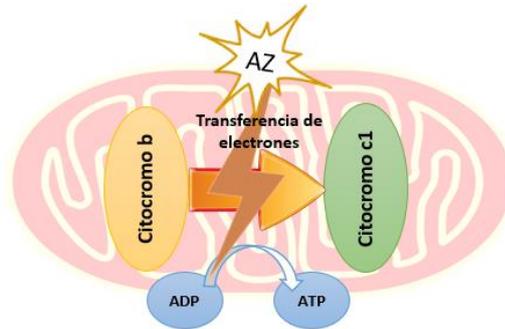


Figura 1.5. Diagrama esquemático del mecanismo de acción del Azoxistrobin en una mitocondria.

Hoy en día y según el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España, hay registrados siete formulados diferentes que contienen como sustancia activa Azoxistrobin. En algunos de ellos se combina con Tebuconazol, Difenconazol o Folpet.

1.2.3. Regulación

El uso de pesticidas puede aparecer como residuo en productos agrícolas crudos comercializados para consumo humano (van der Velde-Koerts, Rietveld, & Boon, 2021).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), alrededor de un millón de seres humanos al año sufren alguna intoxicación aguda por contacto con pesticidas; cada año se registra una tasa de mortalidad entre 0,4 y 1,9 % como consecuencia de tal intoxicación, ya sea por manipulación o ingesta de alimentos.

El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (Blasco Hedo, 2012) establece un límite máximo legal de tolerancia para cada alimento de todos y cada uno de los plaguicidas registrados. Para ello, se considera tanto la toxicidad del propio plaguicida como la de los residuos que este mismo genera en su descomposición. Con el fin de registrar los pesticidas, se realiza un examen de los ingredientes del producto, el sitio o cultivo donde se utilizará, la cantidad, tiempo y frecuencia de uso y, también, las prácticas de almacenamiento y eliminación. Por ese motivo, todos los pesticidas registrados deben presentar una etiqueta que indique las condiciones de uso y almacenaje, ya que un incumplimiento de esta misma podría conllevar a una grave sanción.

Por otro lado, el 1 de junio de 2007, entró en vigor el Reglamento (CE) n°1907/2006 (en adelante denominado REACH, acrónimo de Registro, Evaluación,

Autorización y Restricción de sustancias y mezclas químicas), que tiene como objetivo principal mejorar la protección para la salud humana y el medio ambiente frente al riesgo que puede conllevar la fabricación, comercialización y uso de sustancias y mezclas químicas.

El impacto medioambiental de los pesticidas se ha observado a largo plazo en aguas subterráneas y en ríos como el Ebro, Llobregat, Turia o Júcar, generando consecuentemente toxicidad crónica a diferentes niveles tróficos (Fernández et al., 2021). Asimismo, no es menos destacado el impacto sobre la salud humana o los animales tanto domésticos como salvajes (Rani et al., 2021).

1.2.4. Eliminación de pesticidas

Los residuos de pesticidas presentes en los alimentos son componentes potencialmente tóxicos para el ser humano y causan a menudo graves problemas de salud en función del medio y la cantidades de exposición a ellos (Azam et al., 2020). De ahí, que cada vez sean más los métodos desarrollados para la eliminación de pesticidas.

Las técnicas convencionales como el lavado de frutas y hortalizas con productos químicos, el pelado, la salazón y el uso de diferentes agentes no han sido del todo eficaces en la eliminación de pesticidas (Pandiselvam et al., 2020). Por ese motivo, se han desarrollado nuevas tecnologías para llevar a cabo la eliminación de pesticida en la industria agrícola.

La industria alimentaria ha utilizado durante décadas el cloro como uno de los desinfectantes más eficaces para garantizar la seguridad alimentaria, destacando de esta manera el hipoclorito sódico (NaOCl) como la fuente de cloro más frecuente en la limpieza de frutas y verduras (Hao et al., 2011).

El proceso de lavado de frutas y verduras con el fin de reducir su contenido en pesticidas se ha visto a menudo combinado con la adición de agentes oxidantes como el ozono o dióxido de cloro (Wu et al., 2007). El proceso de lavado con ozono se lleva a cabo mediante la ozonificación del agua y el posterior lavado de la fruta u hortaliza en cuestión con dicha disolución acuosa.

Por su parte, el dióxido de cloro presenta grandes ventajas frente al cloro, ya que, a diferencia de este último, el ClO₂ no clora la muestra ni genera subproductos de

desinfección (SPD) (Gómez-López et al., 2009) y su modo de empleo es igual al del ozono.

Sabiendo que los procesos de oxidación son efectivos en la eliminación de pesticidas, se han desarrollado también metodologías que incluyen la ionización catalítica radiante (RCI) o la fotocatalisis. Esta tecnología se basa en hacer uso de una longitud de onda adecuada y llevar a cabo la fotooxidación de la muestra en presencia de radiación UV y fotocatalizadores como el TiO_2 (Calvo et al., 2019). El objetivo de tal procedimiento es el de producir radicales $\cdot\text{OH}$ y otros subproductos de la ruptura fotolítica del agente oxidante utilizando niveles muy bajos de ozono con la finalidad de eliminar los pesticidas presentes en frutas y hortalizas, como el melocotón o la nectarina.

Los métodos térmicos han demostrado ser útiles también en la eliminación de pesticidas. La ebullición directa durante 2-5 min de algunas frutas como las fresas ha probado ser una técnica favorable en la eliminación de pesticidas como el Piroclostrobin en un 92.9 % (Lozowicka et al., 2016).

En cuanto a estructuras algo más complejas, en la industria alimentaria también se ha hecho uso de la red metalorgánica UiO-66, una estructura con elevada superficie específica y elevada porosidad (Nasrabadi et al., 2019). Dada su estructura y propiedades, su uso como adsorbente de contaminantes es muy común (Zhang et al., 2019), por lo que también se ha estudiado su utilidad en la eliminación de pesticidas presentes en vegetales (Mao et al., 2021).

En los últimos años, tecnologías no térmicas, como los ultrasonidos, han atraído una gran atención como tecnología emergente en la eliminación de pesticidas en frutas y hortalizas (Yuan et al., 2021).

Los ultrasonidos pueden clasificarse en dos grandes grupos: ultrasonidos de señal o baja potencia y ultrasonidos de alta potencia.

Los ultrasonidos de baja intensidad utilizan ondas ultrasónicas de pequeña amplitud a alta frecuencia (> 1 MHz) que no dañan el material a través del cual se propagan. Se utilizan normalmente para aplicaciones analíticas, como la determinación

de la composición, la estructura y el estado físico de la matriz alimentaria (Niñoles et al. 2010).

Por otro lado, los ultrasonidos de potencia utilizan ondas ultrasónicas de mayor amplitud y pueden alterar las propiedades fisicoquímicas o la estructura del material, por lo que afectan al medio en el que se propagan. Generalmente, los ultrasonidos de potencia usan frecuencia acústicas entre 20 y 100 kHz, mientras que en los ultrasonidos de alta frecuencia se aplican entre 300 y 500 kHz.

En general, el ultrasonido aplicado produce compresiones y descompresiones alternas que afectan a los materiales líquidos y sólidos de manera diferente. En líquidos, los efectos provocados son variaciones de presión y agitación o cavitación. En materiales sólidos predomina el “efecto esponja”, que produce la liberación de líquido desde la parte interna de la partícula hacia la superficie y una entrada de líquido desde el exterior (Cárcel et al. 2007). Por tanto, las fuerzas implicadas en este efecto mecánico podrían ser superiores a la tensión superficial de las moléculas de agua dentro del sólido, facilitando el intercambio de masa. Además, podrían estar ocurriendo otros efectos, como cambios de viscosidad, tensión superficial o deformación del material sólido.

Los ultrasonidos de potencia se usan sobre todo en medio líquido (Zhu et al., 2019), siendo numerosos los trabajos realizados en la industria alimentaria y en el procesamiento de alimentos (Kentish & Feng et al. 2014). Sin embargo, se están desarrollando operaciones con ultrasonidos de potencia en medio gas, como por ejemplo el secado convectivo asistido por ultrasonidos (Rojas et al., 2020).

Los ultrasonidos de potencia son una de las tecnologías clave en la intensificación de procesos agroalimentarios (Cravotto & Binello, 2016). Dicha intensificación se lleva a cabo para modificar procesos convencionales o desarrollar nueva tecnologías para reducir las necesidades de energía, aumentar rendimientos y/o incrementar la calidad del producto (Benali & Kudra et al., 2010).

1.3. Uso de ultrasonidos en la eliminación de pesticidas

Diversos autores han estudiado el uso de ultrasonidos de potencia como tecnología eficiente en la eliminación de pesticidas presentes en alimentos.

Zhu et al., (2019) evaluaron el uso de ultrasonidos en medio líquido y a baja temperatura con el objetivo de eliminar pesticidas (clorotalonil, pirazofos y carbendazim) de la col asiática Pakchoi (*Brassica rape L. ssp. Chinensis*), observando una eliminación de hasta el 75 % del contenido en pesticidas.

Lozowicka et al., (2016) demostraron que la eliminación de 16 pesticidas diferentes presentes en fresas llevada a cabo mediante la aplicación de ultrasonidos en medio líquido fue la técnica más efectiva entre las aplicadas (limpieza con agua, con ozono y ebullición). Aplicaron los ultrasonidos durante 1, 2 y 5 min a 20 °C y a 240 W de potencia.

La aplicación combinada secuencial de corriente eléctrica de baja intensidad y ultrasonidos de potencia en medio líquido a 20 ± 2 °C permitió eliminar hasta un 80.6 % de los residuos de pesticidas (captan, tiametoxam y metalaxil) presentes en tomates. El procedimiento consistió en introducir la muestra de tomate previamente impregnada con pesticida en una celda donde se le proporcionaba la corriente eléctrica y, después, se expuso a los ultrasonidos (Cengiz et al., 2018).

El baño de ultrasonidos demostró ser más efectivo que el lavado convencional con agua para eliminar los residuos de 5 pesticidas diferentes de la matriz de colza y uva, según Zhou et al., (2019). El pesticida Azoxistrobin se eliminó un 25 % más cuando el tratamiento se realizó mediante la aplicación de ultrasonidos.

Algo más innovadores fueron Zhao et al., (2020) combinando la aplicación de ultrasonidos en medio líquido y una extracción en fase sólida con 15 nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados, con el objetivo de eliminar residuos de 7 pesticidas diferentes presentes en muestras liofilizadas de manzana, pera, zanahoria y pepino. Las muestras fueron tratadas previamente en un baño de ultrasonidos para ser extraídas después mediante una separación magnética en estado sólido, consiguiéndose de esta manera la eliminación de hasta un 98 % del pesticida.

1.4. Determinación de pesticidas

1.4.1. Extracción QuEChERS

Anastassiades et al., (2003) desarrolló la técnica **QuEChERS** (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) para determinar la cantidad de pesticida residual presente en la matriz alimentaria. Esta técnica se ha convertido en uno de los procedimientos

estándar industriales para la preparación de muestras en la determinación de residuos de pesticidas en alimentos (J. Wanget al., 2021).

La técnica implica una extracción de un solo paso con acetonitrilo tamponado y la separación líquido-líquido del agua de la muestra con MgSO_4 . Con el fin de eliminar los ácidos orgánicos, el exceso de agua y otros componentes, se lleva a cabo la limpieza de la muestra mediante una extracción en fase sólida dispersiva (d-SPE) con una combinación de amina primaria/secundaria (PSA) y MgSO_4 (Cebi et al., 2021).

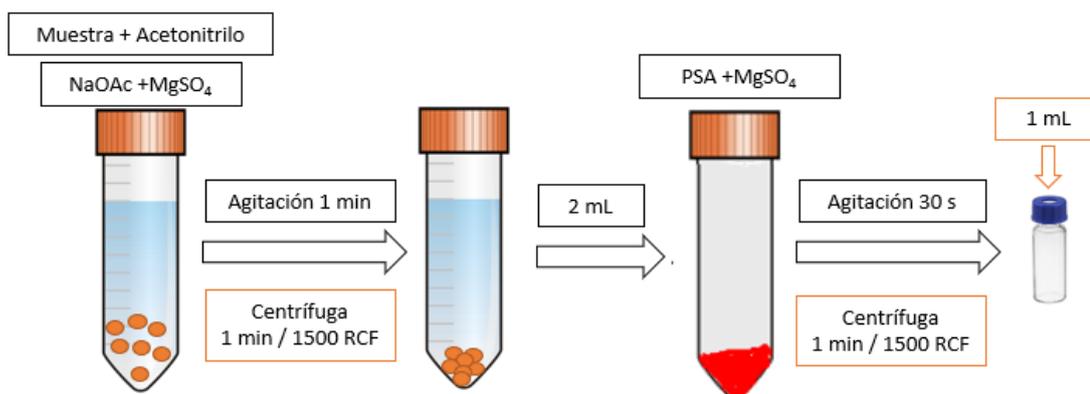


Figura 1.6. Extracción QuEChERS según el método oficial AOAC No. 2007.01.

1.4.2. Detección y cuantificación

A partir de los extractos obtenidos mediante la técnica QuEChERS, el siguiente paso consiste en la detección y cuantificación de los pesticidas. Los métodos más ampliamente utilizados son la cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), así como también la cromatografía de gases asociada a espectroscopía de masas (GC-MS) y la cromatografía líquida de ultra alta resolución en tándem con espectroscopía de masas (UHPLC-MS/MS).

1.5. Modelización matemática

La modelización matemática de procesos permite predecir y optimizar el comportamiento de un sistema concreto bajo unas determinadas condiciones de operación (Motta et al., 2021). La modelización matemática permite aumentar el conocimiento del sistema. Así como también es posible mejorar la eficiencia de un proceso optimizando la utilización de energía, tiempo, materia prima y/o solvente (Wang et al., 2019).

Las relaciones matemáticas que pueden darse entre las diferentes variables de un modelo matemático pueden ser de carácter teórico o empírico. Los modelos teóricos son desarrollados a partir de los principios físicos, mientras que los modelos empíricos son obtenidos a través del análisis matemático o estadístico de los datos del proceso, razón por la cual carecen de significado físico (Lema-Perez et al., 2019).

El estudio de las cinéticas de degradación/eliminación presenta importantes dificultades a la hora de aplicar modelos teóricos, debido al elevado número de reacciones y factores involucrados en el proceso. Por estos motivos, diversos autores proponen la utilización de modelos empíricos (Dias et al., 2017).

Los modelos empíricos tienen como objetivo determinar las variables relevantes y explicar las relaciones que hay entre ellas, por lo que generalmente no interpretan el fenómeno físico en sí. No obstante, son útiles en ciertas aplicaciones industriales, tales como la extracción de compuestos químicos de materiales de origen natural y, frecuentemente, se establecen relaciones matemáticas entre los parámetros empíricos y las diferentes variables del proceso, como la temperatura, la potencia, el contenido en humedad inicial, etc. (Blasco et al., 2006)

El modelo de Weibull es un modelo empírico utilizado en el campo de la tecnología de alimentos para poder describir procesos de degradación, inactivación enzimática, crecimiento y supervivencia de microorganismos, digestión in vitro (Dalmau et al. 2019) y/o degradación de biocompuestos en procesos de secado (Eim et al., 2013) y extracción de biocompuestos de subproductos (Reche et al., 2021). El modelo de Weibull se presenta en la ecuación 1.

$$\frac{C-C_{eq}}{C_0-C_{eq}} = e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C es la concentración, C_{eq} es la concentración en el equilibrio (final) y C_0 es la concentración inicial del analito en cuestión. El parámetro α está relacionado con la cinética del proceso, presentando una relación inversa con la constante de velocidad del mismo y englobando los efectos variables como pueden ser la temperatura o el tamaño de la partícula, por ejemplo (Blasco et al., 2006).

Por su parte, el parámetro β representa un índice de comportamiento de la materia prima durante el proceso (Bojanić et al., 2019). Cuando este parámetro es igual a la unidad, el proceso sigue una cinética de primer orden. Cuando el valor del parámetro está por encima de 1 la curva presenta forma convexa, mientras que la curva presentará forma cóncava cuando el valor de β sea inferior a 1, acentuándose la convexidad o concavidad a medida que más alejado de la unidad esté β (González-Centeno et al., 2015).

El modelo empírico de Weibull se ha utilizado en la bibliografía para investigar los procesos de secado, congelación, degradación, etc. La modelización con Weibull ha permitido simular, por ejemplo, la resistencia mecánica del bambú (Monteiro et al., 2017), las cinéticas de degradación de antocianinas (Karaoglan et al., 2019) o las cinéticas de secado de hojas de cáñamo (Chasiotis et al., 2021).

2. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo consistió en evaluar la aplicación de energía acústica en fase gaseosa como tecnología para llevar a cabo la eliminación de pesticidas en la piel del pimiento rojo (*Capsicum annuum* L.). Para la consecución de este objetivo general se plantearon como objetivos concretos:

- Evaluar el efecto de la potencia acústica y el tiempo de su aplicación en el porcentaje de eliminación de pesticida.
- Evaluar la combinación de potencia acústica y una corriente de aire constante en el porcentaje de eliminación de pesticida.

3. Materiales y métodos

3.1. Materia prima

La materia prima utilizada en este trabajo fueron pimientos rojos (*Capsicum annuum*. L) de la variedad Lamuyo adquiridos en supermercados locales, seleccionados en función de su longitud (15-20 cm).

El pimiento fue lavado, troceado, descartando el tallo, la placenta y las semillas y seleccionando el pericarpio. El pericarpio se cortó longitudinalmente en 6 partes, de las cuales se obtuvieron después discos de 18 mm de diámetro con un cortador cilíndrico y se les quitó la piel con la ayuda de un bisturí (Figura 3.1.).

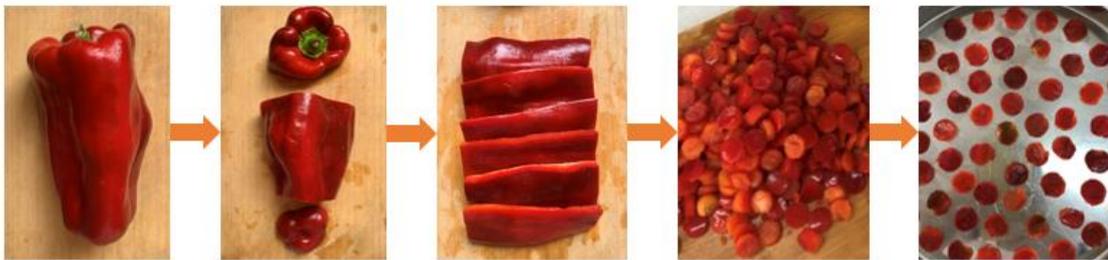


Figura 3.1. Proceso de preparación de la materia prima para obtener la muestra.

3.2. Equipo experimental

3.2.1. Ultrasonidos

En la Figura 3.2 se muestra un diseño esquemático del sistema de ultrasonidos empleado. El sistema de ultrasonidos se encuentra instalado en el interior de un frigorífico vertical industrial ACRV-125-2 (Coreco, España).

La cámara de ultrasonidos consiste en un radiador cilíndrico (diámetro interno 100 mm, altura 310 mm, espesor 10 mm) accionado por un transductor ultrasónico de potencia (frecuencia 21.9 kHz, impedancia 369 Ω , potencia 90 W). La señal ultrasónica se genera y ajusta para minimizar la fase entre la tensión eléctrica y la intensidad mediante un controlador de resonancia dinámica APG-AC01 (Pusonics, España) y un amplificador de potencia RMX 4050HD (QSC, EE. UU.) que se encuentran fuera de la cámara de refrigeración. Además, se utiliza una unidad de adaptación de impedancia APG-AC01 (Pusonics, España) para optimizar electrónicamente la aplicación ultrasónica. El sistema ultrasónico proporciona un nivel medio de presión sonora en la cámara de

155 dB. La Figura 3.2 muestra la disposición esquemática del sistema de ultrasonidos utilizado en este trabajo (Vallespir et al., 2019).

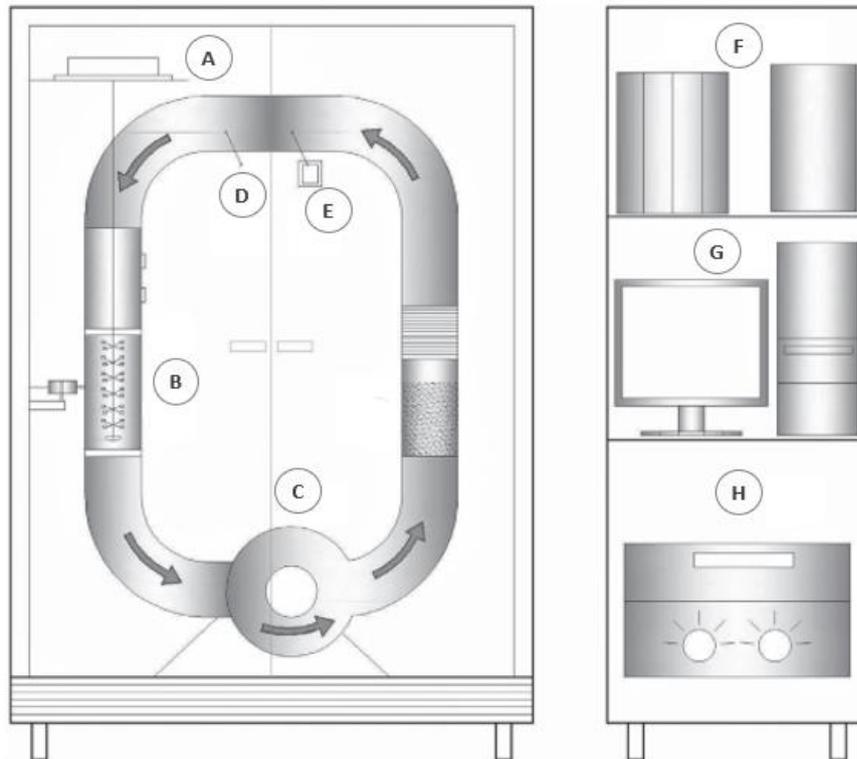


Figura 3.2. Disposición esquemática del sistema de ultrasonidos. Las flechas indican la dirección de la corriente de aire. A: Balanza electrónica; B: Muestra; C: Ventilador; D: Sensor de flujo; E: Sensor de humedad y temperatura; F: Transductor ultrasónico de potencia; G: Ordenador; H: Controlador de resonancia dinámica y amplificador de potencia.

Una corriente de aire puede fluir a través de la cámara de ultrasonidos, donde previamente se habrá colocado la muestra en un árbol colgante de acero inoxidable. El flujo de aire es impulsado por un ventilador de presión media TD-800/200 ECOWATT (Soler & Palau, España) y su temperatura y caudal se mide cerca de la cámara de secado mediante un sensor de flujo SS 20.250 (Schmidt, Alemania). La velocidad del aire (de 0.1 a 2.0 m/s) se controla mediante un algoritmo proporcional-integral-derivado, utilizando un controlador inteligente en tiempo real integrado cRio-9092/3/4 (National Instruments, EE. UU.), que controla la velocidad del ventilador, comparando la señal del sensor de flujo con la velocidad del aire establecida. Desde un ordenador acoplado a la cámara se controla el flujo de aire. En todo momento se controla la temperatura y

humedad relativa con un sensor de temperatura y humedad DKK (Galltec + Mela, Alemania). La potencia de ultrasonidos se determina mediante la medida del campo acústico en la cavidad cilíndrica.

3.3. Metodología analítica

3.3.1. Extracción QuEChERS

Con el objetivo de llevar a cabo la extracción del pesticida contenido en las muestras de pimiento rojo, se utilizó la metodología *QuEChERS* según el método oficial No. 2007.01 (AOAC, 2007). Todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado.

Se pesaron aproximadamente 7.0 ± 0.3 g de muestra en un tubo de teflón de 50 mL y se añadieron 15 mL de una disolución de acetonitrilo al 1 % de ácido acético. Después se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un Ultra-Turrax (T25 Digital, Ika, Alemania) durante 30 s, a 13000 rpm a temperatura ambiente (≈ 22 °C). La mezcla homogénea se pasó a un tubo de centrifuga, que contenía 1.5 g de NaAc anhídrido y 6 g de Mg_2SO_4 y se agitó vigorosamente durante 1 min para ser centrifugado (Digicen 21, Orto alresa, España) a continuación a 1500 RCF durante 1 min. Transcurrido el tiempo de centrifugado, de la mezcla se transfirieron 2 mL a otro tubo de centrifuga que contenía 300 mg de Mg_2SO_4 y 100 mg de PSA (amina primaria/secundaria) y se agitó vigorosamente durante 30 s. La mezcla se centrifugó de nuevo durante 1 min a 1500 RCF. Finalmente, se tomó 1 mL de la mezcla y se transfirió a un vial de cromatografía.

3.3.2. Análisis cromatográfico

La cuantificación del pesticida se llevó a cabo mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo (GC7890, Agilent, EEUU) equipado con un detector de captura electrónica y un detector de ionización de llama (GC7890, Agilent, EEUU). Se utilizó una columna Agilent SC-5 MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) con una mezcla de solvente apolares como fase estacionaria (5 % fenil, 95 % polisiloxano) (Heleno et al., 2019).

El análisis cromatográfico se llevó a cabo con una inyección *Splitless* de 1 μ L de muestra con una rampa de 200 °C/min desde 75 °C a 275 °C. Como gas portador se utilizó el helio con un flujo de 1.0 mL/min

Se preparó una dilución de 5000 ppm del pesticida comercial *Azobin* en acetonitrilo (1 % ácido acético) (AOAC, 2007). Debido a la baja solubilidad del pesticida comercial en solventes apolares, se facilitó la ruptura de la película que este mismo presenta con la ayuda del Ultraturax. Una vez disuelto, se filtró la disolución con filtros de jeringa con tamaño de poro de 0.2 μm .

A partir de la disolución madre de 5000 ppm se prepararon las diluciones 100, 150, 200, 250, 300 y 400 ppm en acetonitrilo (1 % ácido acético) para la recta de calibrado. Se empleó como patrón interno una disolución de trifenilfosfato (TPP) en acetonitrilo de concentración igual a 225 ppm.

3.3.3. Contenido en humedad

La determinación experimental del contenido en humedad de la materia se llevó a cabo siguiendo el método oficial de la AOAC No. 934.06 (AOAC, 2006). Se pesaron aproximadamente 4.0 ± 0.4 g de materia prima y se deshidrató en la estufa al vacío (Vaciotem-T, Selecta, España) a 80 ± 2 °C hasta peso constante (alrededor de 24 h). Se calculó el contenido en humedad a partir de la variación de peso y se expresó en g H₂O/100 g ss. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.3.4. Análisis estadístico

Todos los resultados experimentales se presentaron como la media \pm desviación estándar de las n mediciones realizadas. El estudio de la variabilidad de las muestras en función de los diferentes parámetros analizados se realizó con ayuda del paquete estadístico R (R Core Team, 2020).

Se evaluó la normalidad y homocedasticidad de los datos para todas las variables realizando un test *Shapiro-Wilk* y el test *Levene*, respectivamente. Una vez se comprobó que la población presentaba una distribución normal de los datos y homogeneidad en sus varianzas, se optó por el test ANOVA para evaluar la existencia de diferencias significativas para, después, con un test *Tukey* evaluar el grado de las diferencias significativas existentes. Cuando la población no seguía una distribución normal y/o presentaba heterogeneidad de varianzas, se realizaron los test no paramétricos *Kruskal-Wallis* y *Pairwise-Wilcox*. Las diferencias se consideraron estadísticamente no significativas cuando $p < 0.05$.

3.4. Diseño experimental

En la Figura 3.3 se muestra, de forma esquemática, el diseño experimental realizado en el presente trabajo.

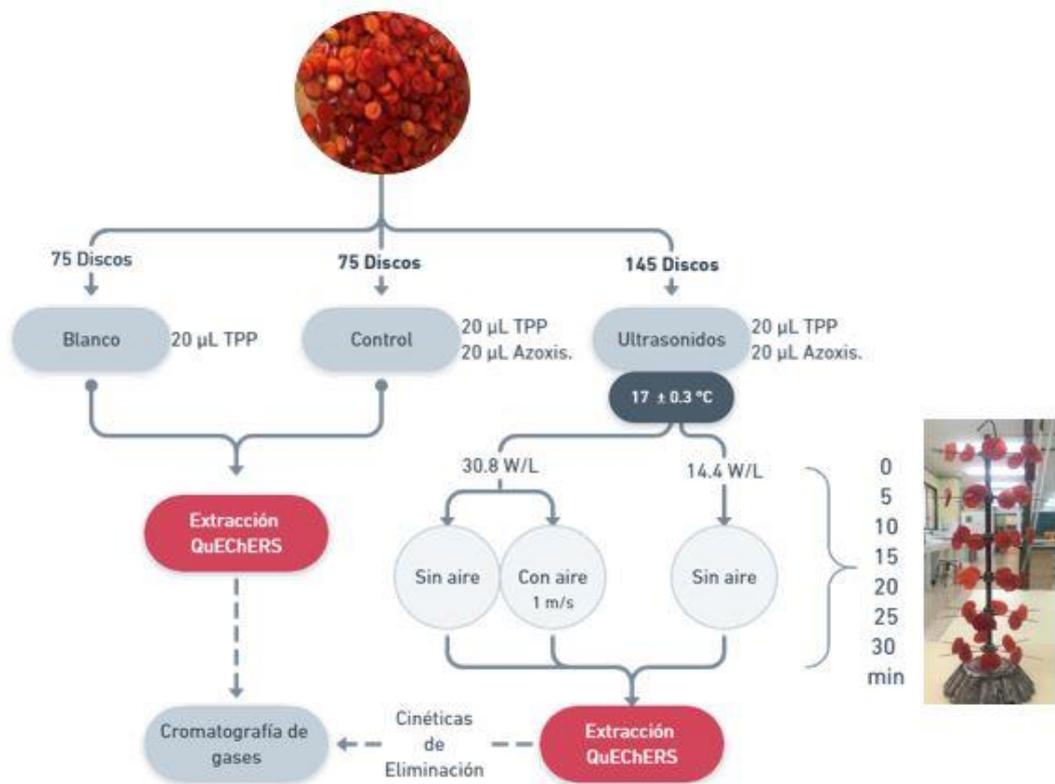


Figura 3.3. Esquema del diseño experimental.

3.4.1. Preparación de la muestra

Se utilizaron, al menos, 5 pimientos rojos para cada ensayo. Las pieles de los discos de 18 mm de diámetro de pimienta se obtienen según la metodología descrita en el apartado 3.1.

El blanco corresponde a la muestra sin impregnar con pesticida, para ello se emplearon 75 discos de pieles, a las que se les aplicó 20 µL de trifenilfosfato (TPP) como patrón interno.

La muestra control consiste en 75 discos de pieles impregnados con 20 µL de patrón interno (TPP) y 20 µL de Azoxistrobin (5000 ppm) cada uno.

De igual manera, se prepararon 145 discos de pieles para ser sometidos a tratamiento de eliminación de pesticida mediante ultrasonidos. Este procedimiento se repitió para la determinación de cada cinética.

3.4.2. Aplicación del pesticida

Con el objetivo de evaluar la utilidad del tratamiento con ultrasonidos de potencia en fase gas del pimiento rojo para eliminar su contenido en pesticidas, se llevaron a cabo un conjunto de experimentos en condiciones controladas.

Como fuente de pesticida, se utilizó una disolución 5000 ppm de Azoxistrobin, un pesticida de uso comercial que contiene un 25% p/v del principio activo Azoxistrobin, en agua destilada

Las muestras de pimiento rojo fueron impregnadas con una cantidad conocida de pesticida, aplicando sobre la superficie, 20 μ L Azoxistrobin (5000 ppm) a cada uno de los discos de piel de pimiento. A continuación, se añadieron del mismo modo 20 μ L de trifenilfosfato, que actúa como patrón interno, para la determinación mediante cromatografía de gases. Se dejaron secar a temperatura ambiente durante unos 15 min y se conservaron a 4°C durante 24 h.

Para evaluar la asimilación del pesticida por parte del pimiento rojo, se prepararon muestras de pimiento impregnadas únicamente con el patrón interno (Blanco). Por otro lado, se preparó también una muestra control (Control), que contenía pesticida, pero no se llevó a la cámara de ultrasonidos y se tomó como concentración inicial del pesticida.

3.4.3. Determinación de las cinéticas de eliminación

Para determinar las cinéticas de eliminación del pesticida mediante tratamiento con ultrasonidos, muestras de pimiento rojo impregnadas con el pesticida se expusieron a ultrasonidos de potencia en fase gas durante diferentes tiempos (5, 10, 15, 20, 25 y 30 min) a una temperatura de 17.5 ± 0.3 °C. Como muestra control se utilizó una muestra no sometida al tratamiento con ultrasonidos que se consideró para la cinética como la muestra a tiempo 0 s.

Para cada tiempo, el ensayo se repitió 4 veces, se mezclaron los discos tratados en las cuatro réplicas y realizó la extracción del pesticida y su cuantificación cromatográfica por quintuplicado.

Se realizaron tres conjuntos de experimentos diferentes: a máxima densidad de potencia de ultrasonidos (30.8 W/L y al 50 % de la potencia (14.4 W/L) sin corriente de aire, y también a máxima potencia con una corriente de aire de 1 m/s. Las muestras se colocaron en un árbol de acero inoxidable diseñado para la cámara de ultrasonidos y se ajustaron los parámetros en el equipo para cada experimento.

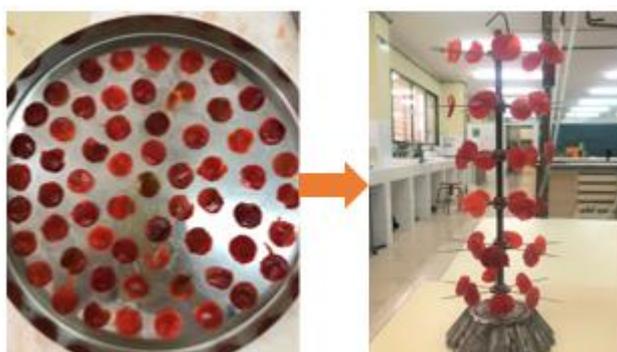


Figura 3.4. Impregnación de la muestra con patrón interno y pesticida. Árbol de acero inoxidable listo para ultrasonidos.

Se procedió a la extracción del pesticida de acuerdo con el método QuEChERS descrito anteriormente y se determinó el contenido residual en pesticida mediante cromatografía de gases.

3.5. Modelización

Para llevar a cabo la modelización de las cinéticas de eliminación de pesticida en pimiento rojo se utilizó el modelo de Weibull (Ecuación 1), donde C_0 es la concentración de pesticida en la muestra Control y C_{eq} es la concentración de pesticida en el equilibrio.

$$\frac{C - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} = e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta}$$

Se identificaron las constantes del modelo (α , β y C_{eq}) utilizando la herramienta de SOLVER incluida en la hoja de cálculo de Microsoft Excel 2010, minimizando el error relativo medio (ERM, Ecuación 2) calculado entre los valores experimentales de las curvas de eliminación y los valores calculados por el modelo.

Generalmente, se aceptan valores para el error relativo medio (ERM) inferiores al 10 % para considerar que se trata de un buen ajuste (Reche et al., 2021).

$$ERM = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^N \frac{|C_{exp_i} - C_{calc_i}|}{C_{exp_i}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo:

n: número de datos experimentales

C_{exp} : valores obtenidos experimentalmente (kg / kg ss)

C_{calc} : valores estimados por el modelo (kg / kg ss)

Con el fin de realizar una evaluación más exhaustiva, se calculó el porcentaje de varianza (% var) por comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los datos proporcionados por el modelo de acuerdo con la Ecuación 3.

$$\% \text{ var} = \left[1 - \frac{S_{yx}}{S_y} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo:

S_{yx} : Desviación estándar de la muestra

S_y : Desviación estándar de la estimación correspondiente

Ambas desviaciones se calcularon con las Ecuaciones 4 y 5.

$$S_{yx} = \frac{\sum (C_{calc} - C_{exp})^2}{n_e - 2} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$S_y = \frac{\sum (C_{calc} - \bar{C}_{exp})^2}{n_e - 2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

C_{exp} : valores obtenidos experimentalmente (kg/kg ss)

C_{calc} : valores estimados mediante el modelo (kg/kg ss)

\bar{C}_{exp} : media de los valores experimentales (kg/kg ss)

n_e : números de valores que se comparan

El porcentaje de eliminación del pesticida se calculó considerando la concentración inicial del pesticida y la concentración experimental en cada caso, según indica la Ecuación 6.

$$\% \text{ Eliminación: } \frac{C_0 - C_{exp}}{C_0} \times 100$$

Ecuación 6

4. Resultados y discusión

Con el objetivo de evaluar la aplicación de ultrasonidos de potencia como técnica útil en la eliminación de pesticidas, se estudiaron las cinéticas de dicho proceso de eliminación en función del tiempo utilizando el modelo de Weibull para llevar a cabo después la simulación matemática.

A continuación, se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo de fin de máster.

En primer lugar, se presentan los datos obtenidos relativos al contenido en humedad, posteriormente las cinéticas de eliminación del pesticida en los diferentes ensayos, analizando el efecto del tiempo y la combinación de la energía acústica con una corriente de aire constante.

4.1. Contenido en humedad

La humedad del pimiento rojo fue de 92.1 ± 0.5 g H₂O/100 g muestra fresca, mientras que para la piel del pimiento fue de 91.6 ± 0.2 g H₂O/100 g muestra fresca.

Se puede observar cómo los valores obtenidos correspondientes al pimiento rojo y a su piel por separado, no difieren significativamente ($p > 0.05$). Además, dichos valores están de acuerdo con los propuestos en la bibliografía, según la FAO ("FAO," 2021), el pimiento rojo presenta un contenido en humedad de 92.2 g H₂O/100 g muestra fresca.

4.2. Determinación de pesticidas por cromatografía de gases

En primer lugar, fue necesario establecer y poner a punto un diseño experimental que permitiera determinar la presencia del pesticida y a la vez poder comprobar que la muestra inicialmente no contenía el pesticida empleado en este estudio u otros.

Para poder identificar el tiempo de retención del pesticida Azoxistrobin, en primer lugar, se realizó el cromatograma del pesticida puro (Sigma). Una vez identificado el tiempo de retención del pesticida, el siguiente paso consistió en identificar y cuantificar el pesticida comercial Azobin. Este paso fue fundamental, ya que el formato comercial se presenta como disolución acuosa y para poder determinarlo mediante cromatografía de gases se requiere una extracción líquido-líquido, debido a que el

proceso de extracción tiene una determinada eficiencia, se empleó como patrón interno trifenilfosfato.

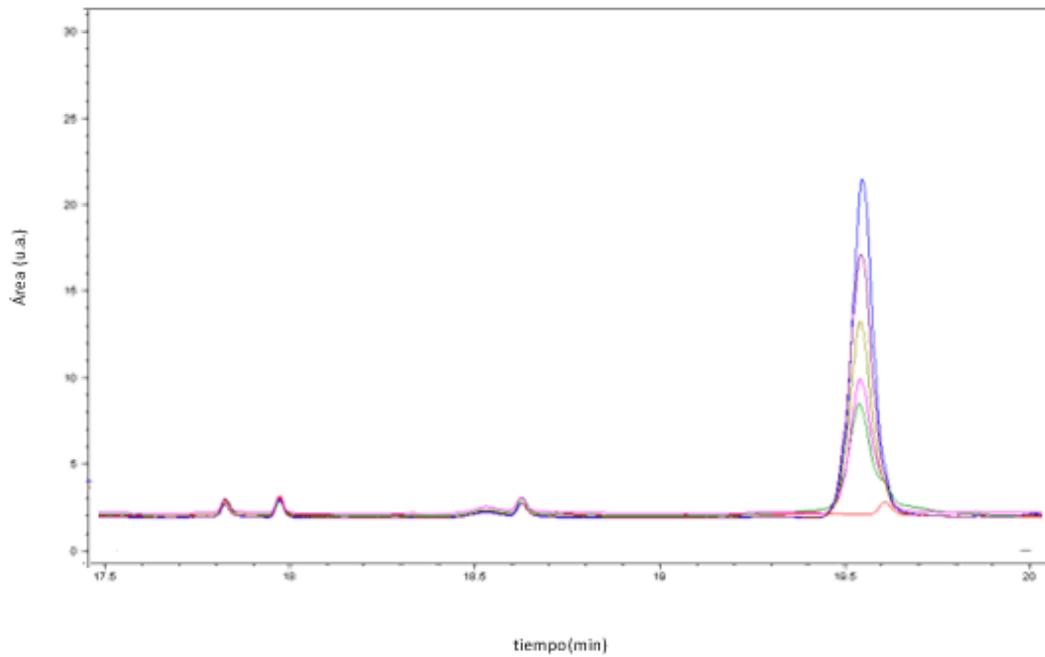


Figura 4.1. Cromatograma correspondiente a los puntos que forman la recta de calibrado del pesticida comercial Azoxistrobin, de 100 a 400 ppm.

En la Figura 4.1 se puede observar el cromatograma correspondiente a una de las rectas de calibrado del pesticida Azoxistrobin (0-400 ppm). El pesticida Azoxistrobin presenta un tiempo de retención de 19.6 min, mientras que el trifenilfosfato lo presenta en 18 min.

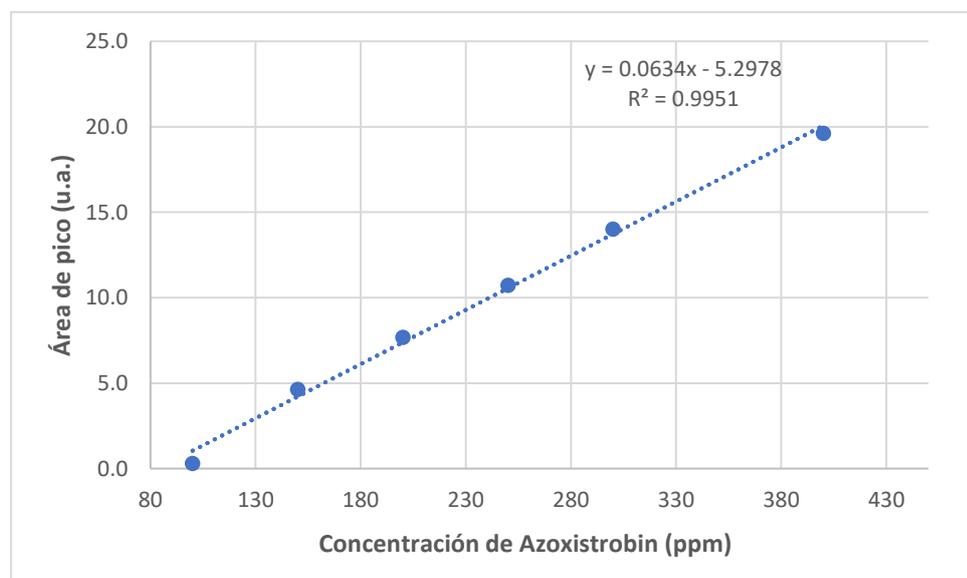


Figura 4.2. Representación gráfica de la recta de calibrado del pesticida comercial Azoxistrobin, de 100 a 400 ppm.

A partir de la integración de los picos del cromatograma presentado en la Figura 4.1, y conociendo la concentración de las disoluciones preparadas, se obtuvo la recta de calibrado que se presenta en la Figura 4.2. Como se puede observar, se obtuvo una r^2 de 0.9954, lo que indica que la recta de calibrado obtenida es adecuada para cuantificar el pesticida en el rango estudiado, no pudiendo detectarse concentraciones por debajo de 100 ppm. Este hecho fue tenido en cuenta a la hora de decidir la manera y la concentración de pesticida necesario para impregnar las muestras de piel de pimiento en el presente estudio.

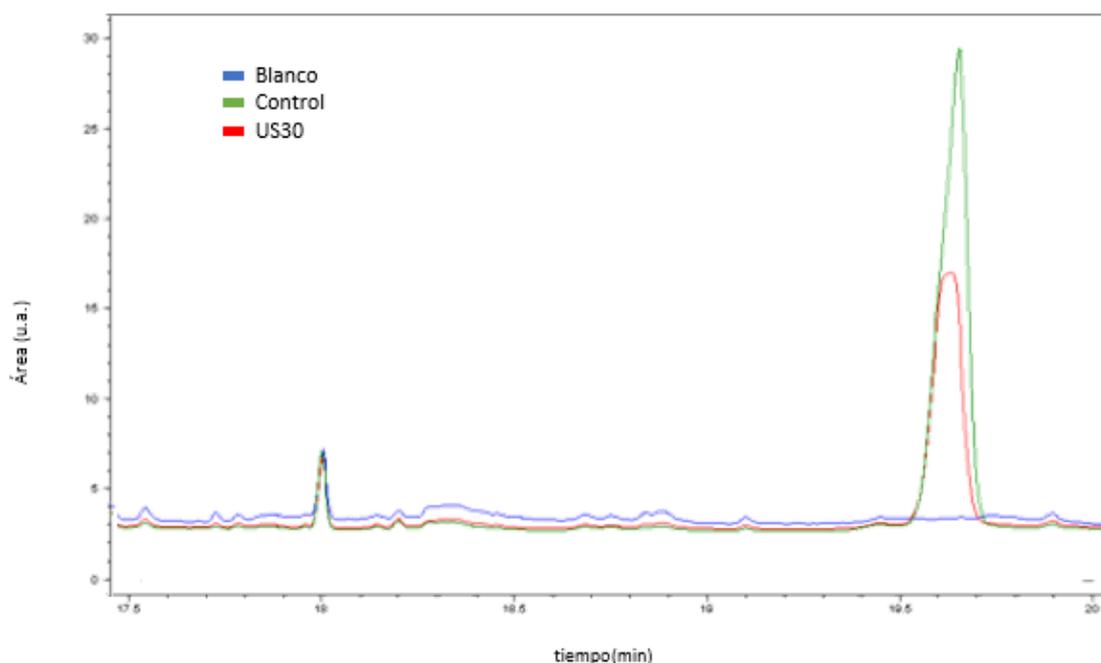


Figura 4.3. Cromatograma correspondiente a las muestras Blanco (azul), Control (verde) y muestra tratada con ultrasonidos (rojo).

A modo de ejemplo, en la Figura 4.3 se muestran representados los cromatogramas correspondientes a la muestra blanco (azul), la muestra control (verde) y muestra tratada con ultrasonidos durante 30 min (US30) (rojo). Como se puede observar, el blanco solo presenta un pico correspondiente al tiempo de retención del patrón interno, lo cual confirma que la muestra antes de ser impregnada no contiene el pesticida Azoxistrobin. Las muestras control, que ha sido impregnada con una concentración conocida de pesticida pero no ha sido tratada con ultrasonidos, y la muestra impregnada y tratada con ultrasonidos presentan dos picos, el correspondiente

al patrón interno (18 min) y al Azoxistrobin (19.5 min) con una visible disminución del área del pico correspondiente al pesticida en la segunda muestra (tratada con ultrasonidos).

4.3. Cinéticas de eliminación del pesticida

Se ha llevado a cabo el seguimiento de las curvas de eliminación del pesticida a 17.5 ± 0.3 °C mediante el uso de ultrasonidos de potencia para intensificar el proceso de eliminación de pesticidas.

La concentración inicial de pesticida se determinó como el promedio de la concentración de pesticida en todas las muestras control del conjunto de experimentos. Este valor fue de 5.67 ± 0.83 mg/g muestra en base seca (g ss).

De cada tratamiento realizado, se determinó el contenido en Azoxistrobin empleando para ello la recta de calibrado (Figura 4.2). Para facilitar la interpretación de los resultados, estos se presentan como porcentaje de eliminación calculado mediante la Ecuación 6:

$$\% \text{ Eliminación: } \frac{C_0 - C_{exp}}{C_0} \times 100$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial y C_{eq} corresponde al contenido en pesticida de cada tratamiento (mg/g ss). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1, donde pueden observarse los porcentajes de eliminación obtenidos para cada tiempo y para cada ensayo en forma de medias y desviaciones estándar.

Tabla 4.1. Resultado del análisis de comparaciones múltiples de los diferentes ensayos realizados considerando el tiempo y la densidad de potencia aplicados.

	Densidad de potencia	Tiempo (min)	Eliminación pesticida (%)	
SIN AIRE	30.8 W/L	5	6.2 ± 1.5	hi
		10	12.4 ± 3.8	ghi
		15	18.6 ± 1.1	fghi
		20	24.8 ± 2.2	ef
		25	31.0 ± 3.2	bcd
		30	37.2 ± 2.6	ab
	14.4 W/L	5	5.3 ± 1.1	i
		10	10.5 ± 2.8	i
		15	15.8 ± 2.1	fghi
		20	21.0 ± 1.4	efgh
		25	26.3 ± 2.4	def
		30	31.6 ± 3.4	bcd
CON AIRE	30.8 W/L	5	16.9 ± 2.0	fghi
		10	25.0 ± 2.4	efg
		15	31.4 ± 1.6	cde
		20	40.5 ± 1.3	abc
		25	43.6 ± 2.8	ab
		30	47.9 ± 2.2	a

A continuación, se analiza la influencia de los diferentes parámetros estudiados en los tres ensayos (densidad de potencia, tiempo y uso de una corriente de aire) y la importancia de tenerlos en cuenta durante el proceso de eliminación del pesticida.

Según los resultados que se recogen en la Tabla 4.1, el porcentaje de eliminación del pesticida aumenta a medida que transcurre el tiempo para todos los ensayos, independientemente de la densidad de potencia.

A modo de ejemplo, a 14.4 W/L de densidad de potencia se eliminó el 5.3 % del pesticida al cabo de 5 min, un 15.8 % a los 15 min y un 31.6 % a los 30 min.

Cuando la densidad de potencia fue de 30.8 W/L para un tiempo de tratamiento de 5 min, se eliminó un 6.2 % del pesticida presente en la muestra, un 18.6 % a los 15 min y un 37.2 % a los 30 min en las mismas condiciones.

Si se comparan los resultados obtenidos a densidades de potencia de 14.4 W/L y 30.8 W/L, se observa un ligero aumento en la eliminación del pesticida asociado al aumento de potencia aplicada. Por ejemplo, para un tiempo de aplicación de 30 min y a una densidad de potencia igual a 30.8 W/L se obtuvo un porcentaje de eliminación del $37.2 \pm 2.6 \%$, mientras que a 14.4 W/L fue del $31.6 \pm 3.4 \%$, en las mismas condiciones.

Con la finalidad de visualizar mejor los resultados y observar la influencia de la densidad de potencia y el tiempo sobre los porcentajes de eliminación de pesticida, en la Figura 4.4 se han representado gráficamente las curvas de eliminación de pesticida.

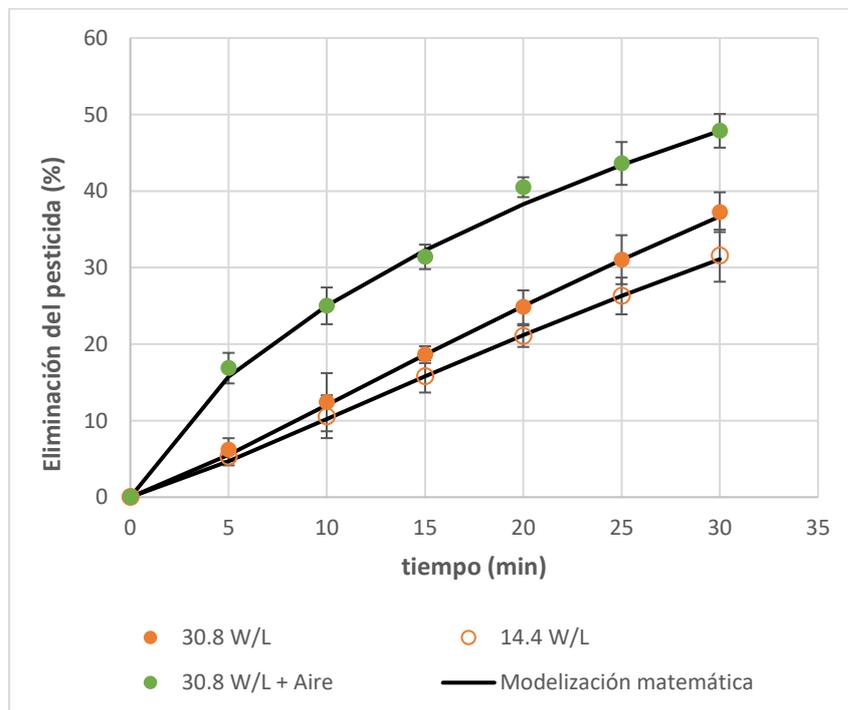


Figura 4.4. Curvas de eliminación del pesticida del pimiento rojo. Experimentos a densidad de potencia 30.8 W/L (sin y con aire a 1 m/s) y a 14.4 W/L.

En la Figura 4.4 se puede observar la existencia de un evidente efecto del tiempo de aplicación de energía acústica en las cinéticas de eliminación del pesticida de las muestras de pimiento rojo, obteniéndose porcentajes de eliminación más elevados a medida que aumentó el tiempo de tratamiento en los tres ensayos realizados. En ella se han representado también con una línea sólida de color negro los porcentajes de eliminación de pesticida obtenidos mediante la modelización matemática de Weibull, con las que se observa el ajuste de los datos experimentales a los datos calculados mediante el modelo.

En diversos estudios donde se llevó a cabo la eliminación de pesticidas mediante la aplicación de energía acústica, se observó un efecto del tiempo que coincide con el observado en este trabajo. Matouq et al. (2008) estudió la eliminación del pesticida Diazinon presente en aguas residuales mediante la aplicación de energía acústica de alta frecuencia (1.7 MHz) y una potencia de 9.5 W en un baño de ultrasonidos, a temperatura ambiente y registrando la concentración del pesticida de 0 a 10 min, pudiendo observar un incremento del 50 % en la eliminación del pesticida cuando se duplicaba el tiempo de aplicación de energía acústica.

Yuan et al. (2020) estudiaron la eliminación del pesticida Metil paratión presente en leche bovina mediante la aplicación de energía acústica en medio líquido de frecuencia igual a 25 kHz a una potencia de 900 W, a una máxima potencia de salida máxima de 900 W y a 20 °C y obtuvo una eliminación del 60 % aproximadamente a los 40 min.

Raut-Jadhav et al. (2016), estudiaron el efecto de la densidad de potencia de los ultrasonidos mediante sonda en fase líquida en la eliminación de metomilo, insecticida de la familia de los carbamatos. Registrando la eliminación del pesticida a densidades de potencia de 118 a 218 W/L, obtuvieron resultados similares a los expuestos en este trabajo, al duplicar la densidad de potencia con la que se trabajaba se obtuvo un incremento del 6.5 % aproximadamente en la eliminación del pesticida.

Debabrata & Sivakumar et al. (2018) y Zhu et al. (2019), también observaron como la cantidad de pesticida dicofol que se eliminaba aumentaba a medida que se aumentaba la potencia de los ultrasonidos en medio líquido y a una temperatura constante de 20 °C. Se construyeron las cinéticas de eliminación del pesticida a potencias de 150, 225, 375 y 450 W, siendo esta última la que mostró una mayor velocidad de eliminación. No se han encontrado referencias en la bibliografía sobre la eliminación de pesticidas mediante tratamiento con ultrasonidos en fase gas.

En cuanto al ensayo realizado a 30.8 W/L y con una corriente de aire constante de 1 m/s, se observa en la Figura 4.4 como aumentó la eliminación del pesticida en comparación al ensayo realizado únicamente con energía acústica. Además, la tendencia que presenta el ensayo realizado con aire fue diferente a los realizados sin aire, ya que el porcentaje de eliminación del pesticida fue mayor a tiempos más cortos.

En la Tabla 4.1 se incluyen también los resultados obtenidos en el análisis estadístico llevado a cabo con el fin de evaluar la influencia de los diferentes parámetros sobre el porcentaje de eliminación de pesticida. Tras analizar los resultados, se observa que no hubo diferencias significativas entre aplicar una densidad de potencia de 14.4 W/L o 30.8 W/L sin corriente de aire, pero si cuando se aplicó una corriente constante de aire de 1 m/s y una densidad de potencia de 30.8 W/L respecto al ensayo realizado a una potencia de 14.4 W/L.

4.2.2. Modelización de las cinéticas de eliminación del pesticida

Para poder describir matemáticamente la transferencia de materia que tiene lugar durante el proceso de eliminación de pesticida mediante energía acústica se utilizó el modelo de Weibull. A partir de la Ecuación 1 y mediante los datos experimentales de concentración de pesticida obtenidos para densidades de potencia de 14.4 W/L y 30.8 W/L, sin y con corriente de aire constante, se identificaron los parámetros α , β y C_{eq} del modelo, considerando la concentración de la muestra Control para tiempo inicial. En la Tabla 4.2 pueden observarse los valores obtenidos en cada caso.

Tabla 4.2. Parámetros del modelo de Weibull obtenidos con Excel.

Variable	Densidad de potencia		Con aire (1 m/s)	
	Sin aire			
	30.8 W/L	14.4 W/L	30.8 W/L	
α (s)	3055	3099	2969	
β	1.181	1.178	0.752	
C_{eq} (mg/g ss)	0.705	1.190	0.187	
ERM (%)	2.65	2.61	2.56	2.61 ± 0.05
% Var	99.8	99.8	98.8	99.5 ± 0.6

Una vez llevada a cabo la modelización de Weibull y haber obtenido los parámetros correspondientes, se observó que el parámetro α disminuyó

significativamente cuando se trabajó a 30.8 W/L y con una corriente de aire constante de 1 m/s. Un análisis de la Ecuación 1 indica que a mayor valor de α le corresponde una menor velocidad de degradación. Al aplicar una corriente de aire constante también puede observarse con el parámetro α cómo la velocidad de eliminación aumenta.

El parámetro β presentó un valor diferente según el proceso. Cuando el proceso se llevó a cabo sin paso de aire, β presentó un valor de 1.178 para el ensayo realizado a 14.4 W/L de potencia y un valor de 1.181 para el ensayo a 30.8 W/L. En ambos casos su valor es superior a 1, indicando que la velocidad de eliminación aumentó con el tiempo.

Para el proceso de eliminación del pesticida a una potencia de 30.8 W/L y con corriente de aire constante el parámetro β presentó un valor de 0.752. Dicho valor, inferior a 1, indica una disminución de la velocidad a medida que transcurre el proceso.

Observando los valores obtenidos para C_{eq} en los diferentes ensayos, se vio que su valor disminuye alrededor de un 40 % cuando se aumenta la densidad de potencia de 14.4 a 30.8 W/L y que el valor de C_{eq} disminuye aún más cuando el tratamiento incluye una corriente de aire constante, disminuyendo su valor un 73% respecto el análisis realizado a una densidad de potencia de 30.8 W/L.

Con el objetivo de evaluar estadísticamente la precisión del modelo matemático propuesto y, por tanto, su capacidad para representar los resultados experimentales y predecir variaciones en el sistema, se estimaron los porcentajes de error relativo medio (ERM) (Ecuación 2) y el porcentaje de varianza explicada por el modelo (% var) (Ecuación 3) para las diferentes condiciones de extracción. Cuanto menor es el ERM y más se aproxima VAR a 100, mejor es la bondad de la simulación proporcionada por el modelo (Tabla 4.2).

Como puede observarse en la Tabla 4.2, los valores obtenidos para el error relativo medio fueron bajos y los valores de la varianza superiores al 99 %, lo que indica la validez del método matemático. De esta manera, puede afirmarse que el modelo matemático propuesto permitió simular de manera satisfactoria las cinéticas de eliminación del pesticida de la matriz del pimiento rojo.

En la Figura 4.5 se muestra la representación de la concentración de pesticida calculada mediante el modelo de Weibull frente a la concentración experimental para los ensayos a 30.8 W/L (a), 14.4 W/L (b) y 30.8 W/L con una corriente de aire constante de 1 m/s (c). En ellas, se observan los límites inferiores y superiores obtenidos mediante la modelización matemática con un intervalo de confianza (α) de 0.05. También se ha incluido la regresión lineal de los datos, observando así como los datos de concentración de pesticida obtenidos experimentalmente para cada ensayo se ajustan al modelo de Weibull.

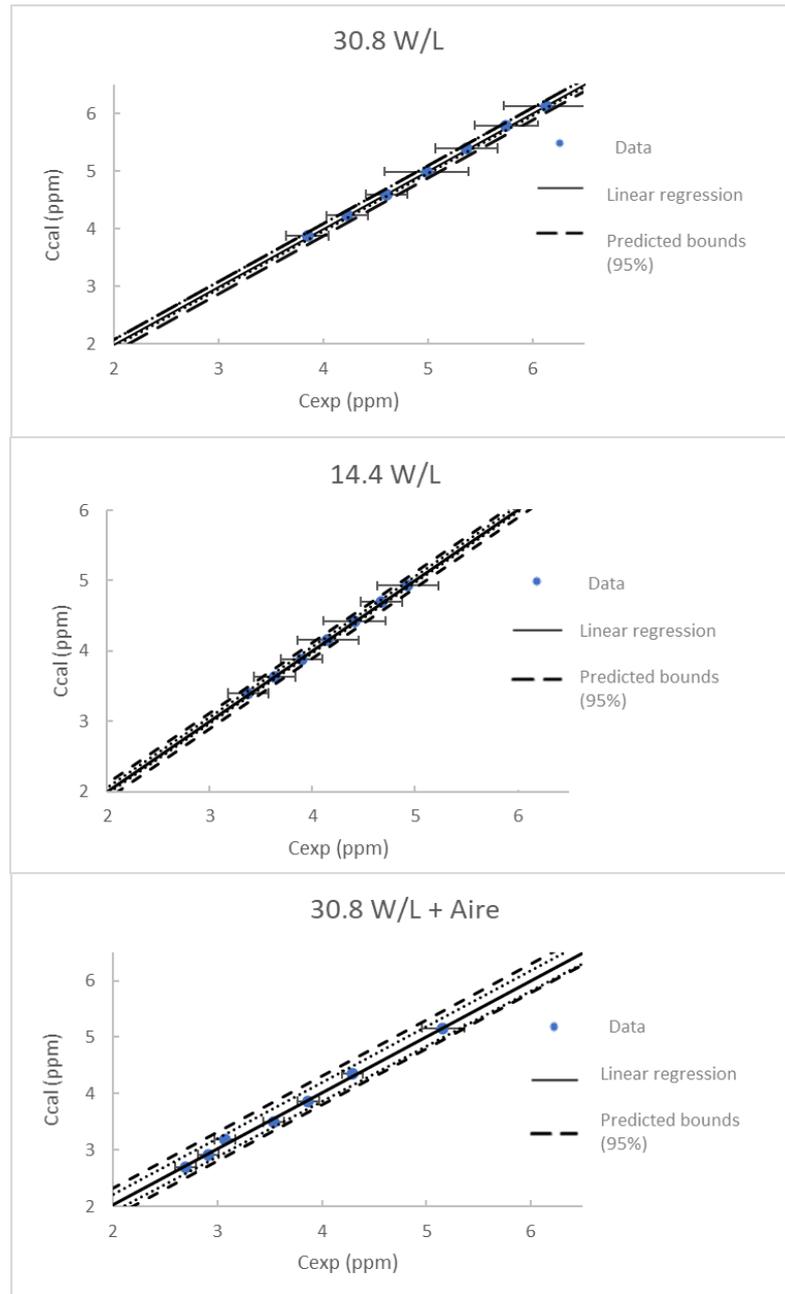


Figura 4.5. Representación gráfica de la concentración calculada mediante el modelo de Weibull frente a la concentración experimental para a) 30.8 W/L, b) 14.4 W/L y c) 30.8 W/L y aire. En ella se muestra la regresión lineal de los datos, así como también los límites inferiores y superiores previstos en cada caso.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha evaluado, de manera preliminar, la posibilidad de eliminar los pesticidas del pimiento rojo (*Capsicum annuum. L*) mediante la aplicación de ultrasonidos de potencia en fase gas. A partir de los resultados obtenidos se han extraído las siguientes conclusiones:

- La aplicación de ultrasonidos de potencia en fase gas parece ser es una técnica efectiva en la eliminación de pesticida en pimiento rojo. El tratamiento con ultrasonidos de potencia a 30.8 W/L y 14.4 W/L disminuyeron la cantidad de pesticida final presente en la muestra un $42.63 \pm 2.6 \%$ y $37.45 \pm 3.4 \%$, respectivamente al cabo de 30 min de tratamiento a 17 °C.
- La combinación de tratamiento mediante la aplicación de energía acústica a una densidad de potencia de 30.8 W/L y una corriente de aire constante a 1 m/s, permitieron no solo aumentar la velocidad de eliminación de pesticida, si no también disminuir la cantidad de pesticida final, después de 30 min de tratamiento.
- Mediante el modelo de Weibull fue posible simular de manera satisfactoria las cinéticas de eliminación (ERM < 1 % y var > 99 %). Los diferentes parámetros del modelo matemático mostraron los diferentes comportamientos de las cinéticas de eliminación del pesticida cuando el proceso se llevó a cabo sin o con corriente de aire a 1 m/s.

6. Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
LD ₅₀	Dosis letal mediana	mg / kg
RCF	Fuerza centrífuga relativa	
C ₀	Concentración inicial en base seca	mg / g ss
C	Concentración en base seca	mg / g ss
C _{eq}	Concentración en el equilibrio en base seca	mg / g ss
t	Tiempo	s
α	Parámetro cinético del modelo de Weibull	s
β	Parámetro del modelo de Weibull	
ERM	Error relativo medio	%
% var	Porcentaje de varianza explicada	%
S _y	Desviación estándar (muestra)	
S _{yx}	Desviación estándar (modelo)	
C _{exp} :	Valores obtenidos experimentalmente	kg / kg ss
C _{calc}	Calores estimados por el modelo	kg / kg ss
n	Número de valores que se comparan	
US30	Muestra tratada con ultrasonidos durante 30 min	

7. Bibliografía

- Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C. O., Kala, S., Kryeziu, T. L., & Patrick-Iwuanyanwu, K. C. (2019). Pesticides, history, and classification. *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, 29–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>
- Alonso González, P., Parga-Dans, E., & Pérez Luzardo, O. (2021). Big sales, no carrots: Assessment of pesticide policy in Spain. *Crop Protection*, 141(June). <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2020.105428>
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method empl. *Journal of Chromatography A*, 1015(1–2), 185–198.
- AOAC. (2007). Official Method 2007.01: Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. *Journal of AOAC International*, 90(2), 17–26. Retrieved from http://lib3.dss.go.th/fulltext/E_content/1060-3271/2007v90n2.pdf
- Azam, S. M. R., Ma, H., Xu, B., Devi, S., Siddique, M. A. B., Stanley, S. L., ... Zhu, J. (2020). Efficacy of ultrasound treatment in the and removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 97(301), 417–432. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.028>
- Benali, M., & Kudra, T. (2010). Process intensification for drying and dewatering. *Drying Technology*, 28(10), 1127–1135. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.502604>
- Blasco Hedo, E. (2012). Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, por el que se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. (BOE núm. 223, de 15 de septiembre de 2012). *Actualidad Jurídica Ambiental*, (17), 11–13.
- Blasco, M., García-Pérez, J. V., Bon, J., Carreres, J. E., & Mulet, A. (2006). Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Science and Technology International*, 12(4), 315–323. <https://doi.org/10.1177/1082013206067352>
- Bojanić, N., Teslić, N., Rakić, D., Brdar, M., Fišteš, A., Zeković, Z., ... Pavlić, B. (2019). Extraction kinetics modeling of wheat germ oil supercritical fluid extraction. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(9), 1–12. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14098>
- Calatayud, A. (2020). *Pimiento | Caracterización nutricional de variedades tradicionales valencianas de pimiento (Capsicum annum L .)*. (October).

- Calvo, H., Redondo, D., Remón, S., Venturini, M. E., & Arias, E. (2019). Efficacy of electrolyzed water, chlorine dioxide and photocatalysis for disinfection and removal of pesticide residues from stone fruit. *Postharvest Biology and Technology*, *148*(September 2018), 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.10.009>
- Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Riera, E., & Mulet, A. (2007). Influence of high-intensity ultrasound on drying kinetics of persimmon. *Drying Technology*, *25*(1), 185–193. <https://doi.org/10.1080/07373930601161070>
- Casida, J. E., & Durkin, K. A. (2017). Pesticide chemical research in toxicology: Lessons from nature. *Chemical Research in Toxicology*, *30*(1), 94–104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00303>
- Cebi, N., Manav, O. G., & Olgun, E. O. (2021). Analysis of pesticide residues in hazelnuts using the QuEChERS method by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, *166*(March), 106208. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106208>
- Cengiz, M. F., Başlar, M., Basançelebi, O., & Kılıçlı, M. (2018). Reduction of pesticide residues from tomatoes by low intensity electrical current and ultrasound applications. *Food Chemistry*, *267*(February 2017), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.031>
- Chasiotis, V. K., Tzempelikos, D. A., & Filios, A. E. (2021). Assessment of constant and time-varying temperature schemes on the convective drying characteristics of hemp leaves. *Case Studies in Thermal Engineering*, *26*(May), 101098. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101098>
- Chowdhury, S. K., Majumdar, S., & Mandal, V. (2020). Application of Bacillus sp. LBF-01 in Capsicum annum plant reduces the fungicide use against Fusarium oxysporum. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *27*(May), 101714. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101714>
- Cravotto, G., & Binello, A. (2016). Low-Frequency, High-Power Ultrasound-Assisted Food Component Extraction. In *Innovative Food Processing Technologies: Extraction, Separation, Component Modification and Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100294-0.00001-8>
- Dalmau, M. E., Eim, V., Rosselló, C., Cárcel, J. A., & Simal, S. (2019). Effects of convective drying and freeze-drying on the release of bioactive compounds from beetroot during: In vitro

- gastric digestion. *Food and Function*, 10(6), 3209–3223.
<https://doi.org/10.1039/c8fo02421a>
- de Jesus, A. L. T., Cristianini, M., dos Santos, N. M., & Maróstica Júnior, M. R. (2020). Effects of high hydrostatic pressure on the microbial inactivation and extraction of bioactive compounds from açai (*Euterpe oleracea* Martius) pulp. *Food Research International*, 130, 108856. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108856>
- de Sá Mendes, N., & Branco de Andrade Gonçalves, É. C. (2020). The role of bioactive components found in peppers. *Trends in Food Science and Technology*, 99(February), 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.032>
- Debabrata, P., & Sivakumar, M. (2018). Sonochemical degradation of endocrine-disrupting organochlorine pesticide Dicofol: Investigations on the transformation pathways of dechlorination and the influencing operating parameters. *Chemosphere*, 204, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.014>
- Dias, A. L. B., Arroio Sergio, C. S., Santos, P., Barbero, G. F., Rezende, C. A., & Martínez, J. (2017). Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L.): Effects on the vegetable matrix and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 198, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.11.020>
- Du, B., Zhang, Z., Liu, W., Ye, Y., Lu, T., Zhou, Z., ... Qian, H. (2019). Acute toxicity of the fungicide azoxystrobin on the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168(October 2018), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.074>
- Eim, V. S., Urrea, D., Rosselló, C., García-Pérez, J. V., Femenia, A., & Simal, S. (2013). Optimization of the Drying Process of Carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the Basis of Quality Criteria. *Drying Technology*, 31(8), 951–962. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.707162>
- FAO. (2019). Retrieved from <http://www.fao.org/infofoods/infofoods/en/>
- Gómez-López, V. M., Rajkovic, A., Ragaert, P., Smigic, N., & Devlieghere, F. (2009). Chlorine dioxide for minimally processed produce preservation: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 20(1), 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.005>
- González-Centeno, M. R., Comas-Serra, F., Femenia, A., Rosselló, C., & Simal, S. (2015). Effect

- of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.027>
- Hao, J., Wuyundalai, Liu, H., Chen, T., Zhou, Y., Su, Y. C., & Li, L. (2011). Reduction of Pesticide Residues on Fresh Vegetables with Electrolyzed Water Treatment. *Journal of Food Science*, 76(4), 3–7. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02154.x>
- Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 46(3), 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>
- Heleno, F. F., Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Oliveira, A. F., & Libardi, V. M. (2019). Determination of fungicides in bell pepper using solid-liquid extraction with low temperature partitioning. *Microchemical Journal*, 148, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.045>
- Jayaraj, R., Megha, P., & Sreedev, P. (2016). Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, 9(3–4), 90–100. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012>
- Karaoglan, H. A., Keklik, N. M., & Develi Isikli, N. (2019). Degradation kinetics of anthocyanin and physicochemical changes in fermented turnip juice exposed to pulsed UV light. *Journal of Food Science and Technology*, 56(1), 30–39. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3434-1>
- Kashaninejad, M., Sanz, M. T., Blanco, B., Beltrán, S., & Niknam, S. M. (2020). Freeze dried extract from olive leaves: Valorisation, extraction kinetics and extract characterization. *Food and Bioproducts Processing*, 124, 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.08.015>
- Kentish, S., & Feng, H. (2014). Applications of power ultrasound in food processing. *Annual Review of Food Science and Technology*, 5(1), 263–284. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030212-182537>
- Lema-Perez, L., Muñoz-Tamayo, R., Garcia-Tirado, J., & Alvarez, H. (2019). On parameter interpretability of phenomenological-based semiphysical models in biology. *Informatics in Medicine Unlocked*, 15(November 2018), 100158.

<https://doi.org/10.1016/j.imu.2019.02.002>

- Lozowicka, B., Jankowska, M., Hrynko, I., & Kaczynski, P. (2016). Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4850-6>
- Lykogianni, M., Bempelou, E., Karamaouna, F., & Aliferis, K. A. (2021). Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture. *Science of The Total Environment*, 795, 148625. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148625>
- Mao, X., Xiao, W., Wan, Y., Li, Z., Luo, D., & Yang, H. (2021). Dispersive solid-phase extraction using microporous metal-organic framework UiO-66: Improving the matrix compounds removal for assaying pesticide residues in organic and conventional vegetables. *Food Chemistry*, 345, 128807. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128807>
- Matouq, M. A., Al-Anber, Z. A., Tagawa, T., Aljbour, S., & Al-Shannag, M. (2008). Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(5), 869–874. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.10.012>
- Monteiro, S. N., Margem, F. M., Braga, F. de O., Luz, F. S. da, & Simonassi, N. T. (2017). Weibull analysis of the tensile strength dependence with fiber diameter of giant bamboo. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(4), 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.07.001>
- Motta, A. A. E. de A., de Castro, M. C. S., Silva, D., & Cortez, C. M. (2021). A mathematical model to estimate binding sites for ligands in HSA and BSA based on spectrofluorimetry. *Journal of Molecular Structure*, 1223. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129224>
- Nasrabadi, M., Ghasemzadeh, M. A., & Monfared, M. R. Z. (2019). The preparation and characterization of UiO-66 metal-organic frameworks for the delivery of the drug ciprofloxacin and an evaluation of their antibacterial activities. *New Journal of Chemistry*, 43(40), 16033–16040. <https://doi.org/10.1039/c9nj03216a>
- Niñoles, L., Mulet, A., Ventanas, S., & Benedito, J. (2010). Ultrasonic assessment of the melting behaviour in fat from Iberian dry-cured hams. *Meat Science*, 85(1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2009.11.018>

- Pandiselvam, R., Kaavya, R., Jayanath, Y., Veenuttranon, K., Lueprasitsakul, P., Divya, V., ... Ramesh, S. V. (2020). Ozone as a novel emerging technology for the dissipation of pesticide residues in foods—a review. *Trends in Food Science and Technology*, 97(December 2019), 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.12.017>
- R Core Team (2020). (n.d.). Retrieved from <https://www.r-project.org/>
- Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A. S., ... Kaushal, J. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124657. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124657>
- Raut-Jadhav, S., Pinjari, D. V., Saini, D. R., Sonawane, S. H., & Pandit, A. B. (2016). Intensification of degradation of methomyl (carbamate group pesticide) by using the combination of ultrasonic cavitation and process intensifying additives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.12.015>
- Reche, C., Rosselló, C., Umaña, M. M., Eim, V., & Simal, S. (2021). *Mathematical Modelling of Ultrasound-Assisted Extraction Kinetics of Bioactive Compounds from Artichoke By-Products*. <https://doi.org/10.3390/foods10050931>
- Rodrigues, A. A. Z., de Queiroz, M. E. L. R., Faroni, L. R. D., Prates, L. H. F., Neves, A. A., de Oliveira, A. F., ... Zambolim, L. (2021). The efficacy of washing strategies in the elimination of fungicide residues and the alterations on the quality of bell peppers. *Food Research International*, 147, 110579. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110579>
- Rojas, M. L., Augusto, P. E. D., & Cárcel, J. A. (2020). Ethanol pre-treatment to ultrasound-assisted convective drying of apple. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 61(March), 102328. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102328>
- Saha, A., Makwana, C., Meena, R. P., & Manivel, P. (2020). Residual dynamics of azoxystrobin and combination formulation of trifloxystrobin 25% + tebuconazole 50%-75 W G on isabgol (*Plantago ovata* Forssk.) and soil. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 17, 100227. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2019.100227>
- Samarah, N. H., AL-Quraan, N. A., Massad, R. S., & Welbaum, G. E. (2020). Treatment of bell pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds with chitosan increases chitinase and glucanase activities and enhances emergence in a standard cold test. *Scientia Horticulturae*, 269(February), 109393. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109393>

- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-Onazi, W. A., ... Sa, A. M. A. (2021). *Pesticides in Drinking Water-A Review*.
<https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- Umaña, M., Eim, V., Garau, C., Rosselló, C., & Simal, S. (2020). Ultrasound-assisted extraction of ergosterol and antioxidant components from mushroom by-products and the attainment of a β -glucan rich residue. *Food Chemistry*, 332(December 2019), 127390.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127390>
- Vallespir, F., Rodríguez, Ó., Cárcel, J. A., Rosselló, C., & Simal, S. (2019). Ultrasound assisted low-temperature drying of kiwifruit: Effects on drying kinetics, bioactive compounds and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(6), 2901–2909.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.9503>
- van der Velde-Koerts, T., Rietveld, A., & Boon, P. E. (2021). Use of food consumption data of food balance sheets and national food consumption surveys in deterministic long-term dietary exposure assessments of pesticides. *Food and Chemical Toxicology*, 151, 112104.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112104>
- Vieira, R. S. F., Venâncio, C. A. S., & Félix, L. M. (2021). Embryonic zebrafish response to a commercial formulation of azoxystrobin at environmental concentrations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111920>
- Wang, J., Duan, H. L., Fan, L., Zhang, J., & Zhang, Z. Q. (2021). A magnetic fluorinated multi-walled carbon nanotubes-based QuEChERS method for organophosphorus pesticide residues analysis in *Lycium ruthenicum* Murr. *Food Chemistry*, 338(August 2020), 127805.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127805>
- Wang, Y., Liu, J., Liu, X., Zhang, X., Xu, Y., Leng, F., & Avwenagbiku, M. O. (2019). Kinetic modeling of the ultrasonic-assisted extraction of polysaccharide from *Nostoc commune* and physicochemical properties analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.247>
- Wu, J. G., Luan, T. G., Lan, C. Y., Lo, W. H., & Chan, G. Y. S. (2007). Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 803–809.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.02.044>
- Yuan, S., Li, C., Zhang, Y., Yu, H., Xie, Y., Guo, Y., & Yao, W. (2020). Degradation of parathion

- methyl in bovine milk by high-intensity ultrasound: Degradation kinetics, products and their corresponding toxicity. *Food Chemistry*, 327(March), 127103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127103>
- Yuan, S., Li, C., Zhang, Y., Yu, H., Xie, Y., Guo, Y., & Yao, W. (2021). Ultrasound as an emerging technology for the elimination of chemical contaminants in food: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.048>
- Zhang, X., Yang, Y., Lv, X., Wang, Y., Liu, N., Chen, D., & Cui, L. (2019). Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.099>
- Zhao, J., Meng, Z., Zhao, Z., & Zhao, L. (2020). Ultrasound-assisted deep eutectic solvent as green and efficient media combined with functionalized magnetic multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction to determine pesticide residues in food products. *Food Chemistry*, 310, 125863. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125863>
- Zhou, Q., Bian, Y., Peng, Q., Liu, F., Wang, W., & Chen, F. (2019). The effects and mechanism of using ultrasonic dishwasher to remove five pesticides from rape and grape. *Food Chemistry*, 298(2), 125007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125007>
- Zhu, Y., Zhang, T., Xu, D., Wang, S., Yuan, Y., He, S., & Cao, Y. (2019). The removal of pesticide residues from pakchoi (*Brassica rape L. ssp. chinensis*) by ultrasonic treatment. *Food Control*, 95(May 2018), 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.039>