



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA

MARCELA DE SOUSA SIMÕES

**OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO E ANÁLISE DE RESÍDUOS
DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS PROCESSADOS E
ULTRAPROCESSADOS UTILIZANDO UHPLC-MS/MS**

BRASÍLIA

2025

MARCELA DE SOUSA SIMÕES

**OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO E ANÁLISE DE RESÍDUOS
DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS PROCESSADOS E
ULTRAPROCESSADOS UTILIZANDO UHPLC-MS/MS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
aprovação ao curso de Graduação em Farmácia,
para obtenção do grau de Farmacêutico na
Universidade de Brasília (UnB).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eloisa Dutra Caldas

Co-orientadora: M^a. Larissa da Silva Alves

Brasília

2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, que iluminou minhas ideias e me permitiu acreditar que eu era capaz de enfrentar os desafios da vida, e principalmente me dando forças nos momentos em que as coisas estavam mais difíceis.

Um agradecimento especial à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Eloisa Dutra Caldas, que acreditou no meu potencial quando eu procurava um novo norte a seguir. No Laboratório de Toxicologia descobri possibilidades na minha vida as quais eu não sabia que era possível, e agora me encontro aqui, com uma dose de empolgação para prosseguir nessa jornada de pesquisa e ciência.

À minha família que me apoiou ao longo dos anos de graduação. À minha mãe, Benvinda, que ouviu durante horas sobre meus projetos e acreditou tanto quanto eu neles. Ao meu falecido avô, Mário, que me mostrou como é importante ir atrás dos meus sonhos. Ao meu pai, Afonso, que me incentivou a sempre seguir em frente. E aos meus irmãos mais novos, Mário Valentino e Manuela, que são uma motivação para crescer e evoluir todos os dias.

Aos meus colegas de graduação que me apoiaram e estiveram comigo nos momentos bons e também nos difíceis. Aos meus amigos, que fizeram os momentos de descontração serem possíveis e mais felizes. Ao meu namorado, Henrique, que conheci no início das aulas e esteve comigo todo esse tempo, acompanhando de perto cada dificuldade e cada conquista, segurando minha mão sempre que precisei e sendo minha maior inspiração para nunca desistir.

A todos os colegas do laboratório que passaram e marcaram sua presença, seja com a simples companhia ou colaborando nos mesmos projetos juntos. À Larissa, que me treinou, me ensinou, me acompanhou e esteve comigo durante todos esses (quase) 3 anos de jornada no laboratório (sem ela, eu não sei o que seria de mim). Só tenho a agradecer pela paciência, ensinamentos e conversas.

RESUMO

Pesticidas podem potencialmente estar presentes na forma de resíduos em alimentos consumidos por bebês e crianças. Neste trabalho, o método QuEChERS citrato modificado foi otimizado para a determinação de pesticidas de diversas classes em alimentos processados e ultraprocessados a base de aveia, arroz, cevada, milho e trigo utilizando UHPLC-MS/MS. Foram identificados um total de 12 diferentes compostos em 10 amostras diferentes. Foram encontrados resultados positivos para traços de triclorfon em amostra de flocos finos de aveia, e traços de carbofuran em amostra de farinha de trigo 100% integral, dois pesticidas com registro proibido pela ANVISA no Brasil.

Palavras-chave: LC-MS/MS, alimentos processados, resíduos, pesticidas, QuEChERS

ABSTRACT

Pesticidas can potentially be present in the form of residues in food consumed by babies and children. In this work, the modified QuEChERS citrate method was optimized for the determination of pesticides of different classes in processed and ultra-processed food based on oats, rice, barley, corn and wheat using UHPLC-MS/MS. A total of 12 different compounds were identified in 10 different samples. Positive results were found for traces of trichlorfon in a sample of fine oat flakes, and traces of carbofuran in a sample of 100% whole wheat flour, two pesticides prohibited by ANVISA in Brazil.

Keywords: LC-MS/MS, processed food, residues, pesticides, QuEChERS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vazão das fases móveis durante a separação cromatográfica

Figura 2. Número de compostos em cada Teste de acordo com a faixa de recuperação

Figura 3. Fluxograma do método utilizado no Teste 3

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudos que avaliaram o método QuEChERS para extração de resíduos de pesticidas em cereais e alimentos processados

Tabela 2. Amostras de alimentos processados e ultraprocessados coletadas para análise

Tabela 3. Pesticida, grupo químico, classe(s), pureza e grupo de cada analito

Tabela 4. Testes de extração de resíduos de pesticidas utilizando o método QuEChERS citrato modificado

Tabela 5. Testes de limpeza do extrato

Tabela 6. Parâmetros de otimização obtidos na infusão

Tabela 7. Valores de recuperação média dos analitos em porcentagem (%) e coeficiente de variação (CV) para os Testes 1 (A) e (B), Testes 2 (A) e (B) e Testes 3 e 4.

Tabela 8. Amostras analisadas e analitos identificados

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN - acetonitrila

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BPA - Boas Práticas Agrícolas

C₁₈ - octadecila

C₆H₅Na₃O₇ · 2 H₂O - citrato de sódio tribásico

C₆H₆Na₂O₇ · 1.5 H₂O - citrato de sódio dibásico sesquihidratado

ESI - *Electrospray Ionization*

EUA - Estados Unidos da América

GCB - *Graphitized Carbon Black*

GC-MS - *Gas Chromatography with Mass Spectrometry*

GC-MS/MS - *Gas Chromatography with tandem Mass Spectrometry*

GC-TOF - *Gas Chromatography with Time-of-Flight*

GC-TOFMS - *Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometer*

HAc - ácido acético

HPLC-MS/MS - *High Performance Liquid Chromatography with tandem Mass Spectrometer*

LC-MS/MS - *Liquid Chromatography with tandem Mass Spectrometer*

LMR - Limite Máximo de Resíduos

LOQ - Limite de Quantificação

MgSO₄ - sulfato de magnésio anidro

MRM - *Multiple Reaction Monitoring*

MS/MS - *Mass Spectrometer/Mass Spectrometer*

NaCl - cloreto de sódio

PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos

PSA - amina primária secundária

QuEChERS - *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*

RDC - Resolução de Diretoria Colegiada

UHPLC-MS/MS - *Ultra-High Performance Liquid Chromatography with tandem Mass Spectrometer*

UnB - Universidade de Brasília

SUMÁRIO

1. Introdução.....	10
2. Objetivos.....	11
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. Referencial Teórico.....	11
3.1. Alimentos processados e ultraprocessados.....	11
3.2. Agricultura e pesticidas.....	12
3.3. Cromatografia líquida e espectrometria de massas.....	13
3.4. QuEChERS.....	14
4. Materiais e Método.....	18
4.1. Materiais.....	18
4.2. Amostras.....	19
4.3. Reagentes.....	21
4.4. Padrões analíticos.....	21
4.5. Instrumentação.....	24
4.6. Infusão.....	25
4.7. Extração.....	26
4.8. Limpeza.....	27
5. Resultados e Discussão.....	28
5.1. Infusão.....	28
5.2. Ensaio de recuperação.....	29
5.3. Método escolhido.....	33
5.4. Análise das amostras.....	33
5.5. Discussão.....	34
6. Conclusão.....	36
7. Referências.....	36

1. Introdução

Os alimentos possuem uma grande variedade de substâncias químicas e a alimentação é a principal via de exposição à substâncias potencialmente tóxicas ao ser humano, como, por exemplo, os pesticidas (Jardim & Caldas, 2009). Com o aumento da demanda por alimentos e produtos agrícolas, há uma busca por tecnologias capazes de aumentar o rendimento agropecuário, resultando em um aumento do uso de pesticidas como defensivos agrícolas (Barboza et al., 2018). Bebês e crianças compõem um grupo de maior risco à exposição de resíduos de pesticidas pelo consumo de alimentos, principalmente processados e ultraprocessados a base de cereais (Caldas & Souza, 2000; González-Curbelo et al. 2013)

Os pesticidas são substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar pragas, incluindo vetores de doenças humanas ou animais, espécies de plantas ou animais que causam danos ou interferem na produção, colheita, armazenamento, transporte ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira, produtos de madeira ou rações para animais. Entre os pesticidas estão os inseticidas, fungicidas e herbicidas, regulador de crescimento, desfolhante, dessecante ou agente para desbastar frutas ou prevenir a queda prematura de frutas, e também substâncias aplicadas às plantações antes ou depois da colheita a fim de postergar a deterioração dos alimentos durante o armazenamento ou transporte (Lei nº 14.785). Essas substâncias compreendem uma variedade de classes químicas com grupos funcionais e mecanismos de ação diferentes (Galli et al, 2006).

No Brasil, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) foi criado em 2001 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para o monitoramento da concentração de pesticidas em alimentos. A ANVISA estabelece valores de Limite Máximo de Resíduos (LMR) para pesticidas em vários tipos de alimentos de origem vegetal, porém o LMR para alimentos processados e ultraprocessados são escassos e poucos são monitorados pelo PARA (ANVISA, 2024; PARA, 2024).

Com o uso dos pesticidas difundido na produção de alimentos, é necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis para o monitoramento de resíduos. Por se encontrarem em níveis muito baixos de concentração em alimentos processados e ultraprocessados, é necessário realizar o tratamento prévio das amostras, sendo os interferentes da matriz um frequente problema para a análise (Prestes et al., 2009; Zeying et al., 2011).

O método de extração QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) foi desenvolvido por Anastassiades et al. (2003), e desde então foi adaptado e modificado para análises de resíduos de pesticidas em diversas matrizes (Prestes et al., 2009). A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em série (LC-MS/MS) possui excelente eficiência em separação e alta sensibilidade e seletividade de moléculas, permitindo a análise multirresíduos em matrizes complexas (Chen, Cao & Liu, 2011), sendo a melhor escolha para substâncias com baixa volatilidade e/ou instabilidade térmica (Queiroz, Ferracini & Rosa, 2012).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Otimizar um método analítico para a determinação de resíduos de pesticidas de diversas classes em alimentos processados e ultraprocessados utilizando a cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas sequencial (UHPLC-MS/MS).

2.2. Objetivos específicos

- Otimização dos parâmetros dos analitos no espectrômetro de massas;
- Otimizar e validar o método QuEChERS para extração de resíduos de pesticidas em alimentos processados e ultraprocessados utilizando UHPLC-MS/MS;
- Preparo e extração das amostras de alimentos processados e ultraprocessados a base de arroz, aveia, cevada, milho e trigo;
- Análise das amostras quanto à presença de resíduos de pesticidas de diversas classes.

3. Referencial Teórico

3.1. Alimentos processados e ultraprocessados

O Guia Alimentar para a População Brasileira do Ministério da Saúde define alimentos processados como alimentos que contém adição de sal, açúcar ou outras substâncias de uso culinário, como vinagre ou óleos, em alimentos *in natura* ou minimamente processados. Podem incluir técnicas de processamento como cozimento, secagem, fermentação, enlatamento e uso de métodos de conservação como salga e defumação, com objetivo de aumentar a durabilidade e/ou a palatabilidade do alimento (Ministério da Saúde, 2014).

Os alimentos ultraprocessados são definidos como aqueles que passaram por várias etapas de técnicas de processamento (como extrusão, moldagem e pré-processamentos) e adição de ingredientes (aditivos alimentares) como substâncias de uso exclusivo industrial, sintetizadas em laboratórios e/ou de fontes orgânicas, como petróleo e carvão, a fim de conferir maior durabilidade e características organolépticas agradáveis (Ministério da Saúde, 2014). Métodos de processamento incluem secagem, congelamento, moagem, enlatamento, adição de sal, açúcar, gordura e/ou outros aditivos como saborizantes, emulsificantes, corantes, conserva (salmoura ou vinagre), fermentação, pasteurização, embalagem, prensagem, centrifugação, refinamento, extração, mineração e engarrafamento (Ministério da Saúde, 2021; UNC, 2021).

Os cereais têm grande importância nutricional e econômica. Entre os cereais, arroz, trigo e milho são os três mais importantes. São fontes de nutrientes, como vitaminas, minerais e carboidratos complexos (Boaretto & Natale, 2016). Os derivados de cereais, como cereais infantis processados e farinhas, são uma importante fonte de

energia para a nutrição de bebês e crianças pequenas (González-Curbelo et al., 2013). O alto consumo de alimentos à base de cereais pode ser uma fonte significativa de exposição diária aos pesticidas (Caldas & Souza, 2000).

Preocupações especiais surgem em relação aos alimentos para bebês e crianças, que consomem alimentos por quilo de peso corporal maior do que adultos. Por possuírem fontes alimentares menos variadas e enzimas hepáticas imaturas, são mais vulneráveis à substâncias tóxicas (Yang et al., 2014).

3.2. Agricultura e pesticidas

No Brasil e no mundo, utiliza-se um modelo agrário onde há o uso intensivo de tecnologias mecanizadas e de pesticidas como defensivos nas culturas agrícolas (Barboza et al., 2018).

Os pesticidas podem ser classificados com base em seu uso (como qual praga é combatida), estágio de vida da praga, grupo químico, modo de entrada, modo de ação ou tipo de formulação. Não há um padrão para classificação pois são moléculas que podem ser utilizadas para vários grupos de pragas diferentes, possuem estruturas químicas diferentes e podem ter mais de um modo de entrada e de ação, além de outras aplicações (Picó, Blasco & Font, 2003).

A Lei nº 14.785 de 27 de dezembro de 2023 define que pesticidas são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas (nativas ou plantadas), e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, alterando a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, incluindo as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

O Limite Máximo de Resíduos (LMR) é a quantidade máxima de resíduo de agrotóxico, ou substância afim, oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada, desde a sua produção até o consumo, expressa em mg/kg (Lei nº 14.785 de 27 de dezembro de 2023). No Brasil, esses valores são determinados pela ANVISA, garantindo que a quantidade final de resíduo seja a menor possível, mantendo a eficiência do pesticida durante o momento da aplicação (Ministério da Agricultura e Pecuária, 2024). O LMR é um parâmetro que leva em consideração as Boas Práticas Agrícolas (BPA) e quando estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*, auxiliam o comércio internacional justo (Castro et al., 2021).

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) foi criado pela ANVISA em 2001 e atualmente é regulamentado pela Portaria ANVISA nº 1.081 de 27 de setembro de 2023, que estabelece o LMR para o monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos de origem vegetal. Valores de LMR para alimentos processados e ultraprocessados são escassos e poucos são monitorados pelo PARA (ANVISA, 2023; Ministério da Agricultura e Pecuária, 2024).

A toxicologia dos pesticidas é particular para cada classe, de acordo com seu mecanismo de ação fisiológico. Destaque para a toxicologia dos inseticidas, classe mais utilizada de pesticidas, pois possuem mecanismo de ação neurotóxico. O sistema nervoso de um inseto é altamente desenvolvido e se comporta de forma semelhante ao sistema nervoso de mamíferos (Klaassen & Watkins III, 2010). Os inseticidas organofosforados apresentam alta toxicidade aguda através da inibição irreversível da enzima acetilcolinesterase, responsável pela degradação de acetilcolina no sistema nervoso, ocasionando paralisia muscular e outros sintomas graves, podendo levar à morte (Barboza et al., 2018).

A determinação de resíduos de pesticidas desempenha um papel importante para a estimativa da exposição humana e do meio ambiente a estes compostos, permitindo avaliar a conformidade da produção agrícola com as BPA, possibilitando decisões regulatórias e comerciais, visando garantir a segurança alimentar (Prestes et al., 2009; Zeying et al., 2011).

3.3. Cromatografia líquida e espectrometria de massas

UHPLC é uma técnica de cromatografia automatizada que utiliza do princípio da separação de moléculas por polaridade ou coeficiente de partição. Através de uma coluna de aço inox recheada com fase estacionária com partículas $< 2 \mu\text{m}$, é capaz de operar a pressões acima de 1000 *bar* (15000 *psi*). A fase móvel é constituída por um líquido que irá eluir as moléculas ao longo da coluna cromatográfica. É uma técnica considerada vantajosa por diminuir a quantidade de solventes utilizados, diminuir consideravelmente o tempo de análise, melhorar a resolução e a detectabilidade das moléculas e utilizar menor volume de amostra, em comparação ao HPLC convencional (Maldaner & Jardim, 2012).

Na cromatografia de fase reversa, pesticidas polares, semi polares e iônicos são separados de acordo com a diferença na hidrofobicidade por partição entre uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar. As separações em cromatografia líquida podem ser melhoradas em pH ácido, utilizando ácido acético ou ácido fórmico, em combinação com formiato de amônio ou acetato de amônio (Picó, Blasco & Font, 2003).

O acoplamento da cromatografia líquida com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia – alta seletividade e eficiência de separação de molécula – com as vantagens da espectrometria de massas – obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade (Vékey, 2001).

No acoplamento de espectrômetros de massas sequencial (MS/MS), um deles é utilizado para isolar o íon de interesse e o outro é usado para estabelecer uma relação entre este íon de interesse isolado e outros íons que foram gerados a partir de sua decomposição induzida (Vékey, 2001). A análise ocorre em dois estágios de massa: o primeiro pré-seleciona um íon e o segundo analisa os fragmentos induzidos pela colisão do primeiro íon com um gás inerte, como argônio ou hélio (Picó, Blasco & Font, 2003). Essa maior seletividade que o acoplamento de espectrômetros de massas permite nas análises químicas reduz a necessidade de cromatógrafos de maior resolução, pois a

técnica MS/MS permite identificar e quantificar compostos que coeluem (Chiaradia, Collins & Jardim, 2008), sendo amplamente empregada na detecção de compostos presentes em baixas concentrações e em matrizes complexas (Vékey, 2001).

Na análise de alimentos, o acoplamento de espectrômetros de massas tem sido amplamente aplicado para determinação de resíduos de pesticidas que são difíceis de determinar por outras técnicas devido seu caráter iônico e termolábil, e à falta de um grupo cromóforo em sua estrutura química (Meurer, 2020).

3.4. QuEChERS

Para a determinação do nível de resíduos de pesticidas em alimentos, devido às concentrações serem, geralmente, muito baixas e apresentarem propriedades químicas distintas em uma matriz complexa, é necessário a realização de uma etapa prévia de preparo da amostra. Interferências são problemas frequentes que devem ser considerados durante as análises. Os principais objetivos do preparo de amostra são promover a extração dos analitos de interesse, e a remoção, quanto possível, dos interferentes. Perdas de analito nesta etapa podem comprometer o resultado das análises (Prestes et al., 2013).

A complexidade da matriz de alimentos ocasiona dificuldades para a quantificação de resíduos, sendo necessária a realização de uma etapa de purificação (limpeza) do extrato. Essa etapa é fundamental, uma vez que reduz as interferências e o efeito-matriz ocasionado pela amostra, além de diminuir a necessidade de manutenção do sistema cromatográfico. No sentido de melhorar a análise quantitativa, foram desenvolvidos novos métodos de extração e limpeza para análise de resíduos de pesticidas e outras substâncias (Prestes et al., 2013).

O método QuEChERS é um método de extração cujo acrônimo significa Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro, e abrange um amplo escopo de analitos, incluindo resíduos de pesticidas polares, semi polares e não polares em matrizes alimentares (Anastassiades et al., 2003; Pareja et al., 2011).

O método original, desenvolvido por Anastassiades et al. em 2003, descreve o processo de extração dos resíduos de pesticidas através de uma extração monofásica inicial da amostra com acetonitrila, seguida de partição líquido-líquido pela adição dos sais $MgSO_4$ e $NaCl$ e, em seguida, a etapa de limpeza com extração em fase sólida dispersiva utilizando $MgSO_4$ e PSA, e a remoção de água com acetonitrila, de forma simultânea.

O método original foi projetado para amostras de matrizes alimentares com teor de água acima de 75%. Para a extração de resíduos de alimentos com teor de água abaixo de 25% e alto teor de ácidos graxos, como os cereais, o método QuEChERS precisa ser modificado, incluindo etapas de hidratação da matriz, alteração na proporção amostra-solvente e na proporção de sais de extração e limpeza, e no tempo de extração (Zeying et al., 2015).

A complexidade da amostra e o número de compostos que coeluem com os analitos geram um problema muito importante para as análises químicas, conhecido

como interferências da matriz (Picó, Blasco & Font, 2003). Os alimentos processados e ultraprocessados possuem uma grande quantidade de açúcares e ácidos graxos em sua composição, moléculas que podem causar interferências durante as análises. Para atingir as características de desempenho necessárias, é necessário técnicas de limpeza do extrato (Yang et al., 2014).

A fonte ESI (ionização por electrospray) é altamente suscetível aos efeitos de supressão do sinal pela matriz junto com os analitos de interesse através da ionização de contaminantes do processamento ou da extração das amostras. Como a maioria dos pesticidas são moléculas complexas, é difícil prever a fragmentação de acordo com a teoria da ionização porque eles possuem sítios básicos, que podem ser facilmente protonados, e muitas vezes possuem átomos eletronegativos, que têm tendência a atrair elétrons (Picó, Blasco & Font, 2003).

Foram selecionados 21 artigos que utilizaram o método QuEChERS como método de extração para resíduos de pesticidas em cereais e alimentos processados a base de cereais, utilizando as técnicas de cromatografia líquida e cromatografia gasosa, com os estudos datados de 2006 a 2021. As principais informações foram resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Estudos que avaliaram o método QuEChERS para extração de resíduos de pesticidas em cereais e alimentos processados

Matriz	Instrumentação	Extração	Limpeza	Ref.
Arroz e aveia	HPLC-MS/MS	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (150:50 mg)	<i>Leandro et al. (2006)</i>
Arroz	GC/MS	10 mL acetonitrila 0,5% ácido acético. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, carvão ativado (300:50:20 mg)	<i>Nguyen et al. (2007)</i>
Trigo	LC-MS/MS	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio, citrato trissódico dihidratado, hidrogenocitrato dissódico sesqui-hidratado (4:1:1:0,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (125:25 mg). Reacidificação com solução 5% ácido fórmico	<i>Payá et al. (2007)</i>

Matriz	Instrumentação	Extração	Limpeza	Ref.
Milho, trigo, aveia e arroz	UHPLC-MS/MS e GC-TOFMS	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, C ₁₈ (150:150:50 mg)	<i>Mastovska et al. (2010)</i>
Cereais e biscoitos	GC-TOF	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, C ₁₈ (150:150:50 mg)	<i>Koesukwiwat et al. (2010)</i>
Arroz	LC-MS/MS	15 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio, citrato desidratado, sesquihidrato (4:1:1:0,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, C ₁₈ (750:150:150 mg)	<i>Pareja et al. (2011)</i>
Milho, trigo e aveia	UHPLC-MS/MS	10 mL água-2% ácido fórmico, 10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	-	<i>Lacina et al. (2012)</i>
Arroz e trigo	UHPLC-MS/MS	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, C ₁₈ (150:50 mg)	<i>Dong et al. (2012)</i>
Trigo, milho	GC/MS	10 mL acetonitrila 5% ácido fórmico. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Amina primária secundária, sulfato de magnésio, carvão ativado, C ₁₈ (800:750:274:31 mg)	<i>González-Curbelo et al. (2012)</i>
Arroz	LC-MS/MS	15 mL acetonitrila 1% ácido acético. Sulfato de magnésio, acetato de sódio (6:1,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (900:300 mg)	<i>Yang et al. (2014)</i>
Farinha de trigo	LC-MS/MS	10 mL acetonitrila 1% ácido acético. Sulfato de sódio, acetato de sódio, citrato de sódio (4:1,7:0,5 g)	-	<i>Bordin et al. (2015)</i>
Trigo e aveia	GC-MS/MS	15 mL acetonitrila 1% ácido acético. Sulfato de magnésio, acetato de sódio (6:1,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, C ₁₈ (1200:400:400 mg)	<i>Zeying et al. (2015)</i>

Matriz	Instrumentação	Extração	Limpeza	Ref.
Arroz	LC-MS/MS	10 mL acetonitrila 1% ácido acético. Sulfato de magnésio, acetato de sódio (4:1,7 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (250:75 mg)	<i>Cabrera et al. (2016)</i>
Arroz	LC-MS/MS	20 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (600:100 mg)	<i>Karthikeyan et al. (2019)</i>
Arroz, milho e trigo	HPLC-MS/MS	10 mL água:acetonitrila 5% ácido fórmico (1/2, v/v). Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (2:1 g)	Sulfato de magnésio, C ₁₈ (500:200 mg)	<i>Guo et al. (2019)</i>
Arroz, trigo e milho	LC-MS/MS	15 mL água 1% ácido fórmico. 10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (4:1 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária, GCB (150:50:50 mg)	<i>Shinde et al. (2019)</i>
Milho, trigo, aveia e arroz	LC-LC-MS/MS	20 mL acetonitrila:água (80:20)	Acetonitrila com propamocarb-d7 (0,01 mg/mL)	<i>Kresse et al. (2019)</i>
Arroz	HPLC-MS/MS	10 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio, citrato trissódico dihidratado, citrato de sódio dibásico sesqui-hidratado (4:10:1:0,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (900:150 mg)	<i>Melo et al. (2020)</i>
Arroz e milho	LC-MS/MS	5 mL acetonitrila. Sulfato de magnésio, cloreto de sódio (2:0,4 g)	Cloreto de sódio, amina primária secundária, C ₁₈ , GCB (50:80:50:5 mg)	<i>Lingfei at al. (2020)</i>
Arroz e trigo	LC-MS/MS e GC-MS/MS	10 mL acetonitrila 1% acetato de etila. Sulfato de magnésio, acetato de sódio (6:1,5 g)	Sulfato de magnésio, amina primária secundária (1,05:0,350 g)	<i>Harischandra Naik et al. (2021)</i>

Matriz	Instrumentação	Extração	Limpeza	Ref.
Arroz	LC-MS/MS	Sulfato de magnésio, cloreto de sódio, citrato de sódio dihidratado, hidrogenocitrato dissódico sesqui-hidratado, (4:1:1:0,5 g)	Acetonitrila 5% ácido fórmico	<i>Kecojević et al. (2021)</i>

(-): não houve

Para extração de pesticidas em matrizes complexas, como os alimentos, a acetonitrila é mais eficiente em isolar compostos lipofílicos que a acetona e o acetato de etila, enquanto o acetato de etila é mais eficaz para evitar a extração de açúcares (Yang et al., 2014).

A adição de sais na amostra diminui a afinidade dos analitos pela fase aquosa, oferecendo melhores resultados de recuperação para pesticidas polares. A composição dos sais de extração foi escolhida com base nas propriedades físico-químicas dos analitos e da matriz. O MgSO_4 atua reduzindo o volume de água na amostra, enquanto o NaCl favorece a transferência de moléculas polares para a fase orgânica. O MgSO_4 , através de uma reação exotérmica, potencializa a extração dos analitos. (Anastassiades et al., 2003).

A adição de citrato de sódio di-hidratado e sesqui-hidratado ocasiona um tamponamento em pH entre 5,0 e 5,5, oferecendo uma maior proteção contra a degradação de compostos sensíveis a mudanças de pH (Anastassiades et al., 2007).

A amina primária secundária (PSA) foi utilizada para limpeza do extrato no método QuEChERS original como adsorvente por sua capacidade de remoção de compostos polares, como açúcares, de uma matriz não polar. Como o PSA não é eficiente na remoção de ácidos graxos, utiliza-se o octadecilsilano (C_{18}) para aumentar a eficiência de limpeza em matrizes onde o teor de gordura é $\geq 2\%$ (Lehotay, Mastovská & Yun, 2005).

O estudo de Melo et al. (2020), destacado em azul, desenvolveu o método de extração QuEChERS citrato modificado utilizando HPLC-MS/MS para a determinação de 155 pesticidas de diversas classes em 25 amostras de arroz, sendo escolhido como base para nossos testes. Utilizou 10 g de amostra hidratadas com 20 mL de água, onde seguiu para a adição de 10 mL de ACN. Para a partição líquido-líquido utilizou MgSO_4 , NaCl , citrato trissódico dihidratado e hidrogenocitrato dissódico sesqui-hidratado (4:10:1:0,5 p/p/p). Após a centrifugação, transferiu 6 mL da fase orgânica obtida para um tubo contendo 150 mg de PSA e 0,9 g de MgSO_4 , onde após a centrifugação foram adicionados mais 220 μL de ACN a cada 1 mL de extrato.

4. Materiais e Método

4.1. Materiais

- Tubo falcon de 15 e 50 mL;

- Béquer de 5 mL, 10 mL, 100 mL e 500 mL;
- Pipetador automático de 20 µL, 100 µL, 200 µL, 1000 µL e 5000 µL da Gilson;
- Balança analítica, modelo Shimadzu MV-6;
- Balança semi-analítica, modelo Bel Mark 210 A;
- Balança eletrônica, modelo Marte MV-6;
- Centrífuga Hettich modelo Rotina 380 P;
- Purificador de água Millipore modelo RiOs 5;
- Purificador de água Millipore modelo Milli-Q Gradiente CR;
- CentriVap Concentratore e CentriVap Cold Trap, ambos da Labconco;
- Evaporador a nitrogênio, modelo Marconi MA 4006/2B;
- Agitador do tipo vórtex da Labnet;
- Liquidificador da Arno;
- Mini processador de alimentos da Black&Decker;
- Peneiras granulométricas da A Bronzinox;
- Filtro PTFE hidrofílico 0,22 µm da Analítica;
- Sistema Shimadzu UHPLC Nexera X2 acoplado a um Espectrômetro de Massas Triplo Quadrupolo (UHPLC-MS/MS QTRAP 6500⁺) da SCIEX.

4.2. Amostras

As amostras de alimentos processados e ultraprocessados foram adquiridos em um supermercado da região de Brasília, Distrito Federal – Brasil e transportados ao Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília. Foram adquiridas um total de 8 amostras em maio de 2024 e 23 amostras em dezembro de 2024, descritas na Tabela 2. Ao chegarem ao laboratório, as amostras foram identificadas, pesadas, maceradas e homogeneizadas utilizando liquidificadores e processadores de alimentos e armazenadas em geladeiras a 8 °C até o momento da extração. Após o processamento, as partículas das amostras possuíam granulometria entre 22 e 710 µm.

Tabela 2. Amostras de alimentos processados e ultraprocessados coletadas para análise

Ref	Amostra (descrição do produto)
09/23	Flocos de trigo, aveia e cevada (1)
10/23	Flocos de cereais integrais sabor tradicional com frutas
11/23	Biscoito doce tipo rosca com coco

Ref	Amostra (descrição do produto)
12/23	Biscoito doce
13/23	Flocos de milho com açúcar (1)
14/23	Cereal para alimentação infantil - milho (1)
15/23	Cereal para alimentação infantil - arroz
16/23	Cereais para alimentação infantil - trigo, milho e arroz
76/23	Flocos de trigo, aveia e cevada (2)
77/23	Farinha de trigo 100% integral
78/23	Arroz integral
79/23	Flocos de trigo, milho e arroz
80/23	Biscoito de sal
81/23	Biscoito doce recheado sabor chocolate
82/23	Biscoito doce rosquinha sabor leite
83/23	Flocos finos de aveia
84/23	Farelo de aveia
85/23	Cereal para alimentação infantil - milho (2)
86/23	Flocos de arroz e aveia
87/23	Biscoito de chocolate ao leite
88/23	Biscoito maizena
89/23	Macarrão de sêmola
90/23	Biscoito de coco
91/23	Biscoito integral com cacau e aveia
92/23	Flocos de cereais integrais com castanha, maçã e canela
93/23	7 grãos integrais com passas de uva
94/23	Trigo para kibe
95/23	Macarrão 52% sêmola
96/23	Farinha de milho flocada
97/23	Farinha de fubá
98/23	Flocos de milho com açúcar (2)

(1) e (2) = mesmo produto, lotes diferentes

4.3. Reagentes

Sulfato de sódio anidro (MgSO_4) da Supelco (EUA); cloreto de sódio (NaCl) da Sigma-Aldrich (EUA); citrato de sódio tribásico P.A. da Êxodo Científica (Brasil); citrato de sódio dibásico sesquidratado da Sigma-Aldrich (EUA); Amina primária secundária (PSA) e C_{18} da Sigma-Aldrich (EUA); solventes acetonitrila e metanol grau LC-MS/MS da Merck (Alemanha); ácido acético e ácido fórmico da J. T. Baker (EUA); formiato de amônio da Fluka (Suíça). Kit QuEChERS citrato de extração (contendo 4 g de sulfato de magnésio, 1 g de cloreto de sódio, 1 g de citrato de sódio e 0,5 g de citrato de sódio sesquidratado) e Kit QuEChERS de limpeza (contendo 885 mg de sulfato de magnésio, 150 mg de amina primária secundária e 15 mg de carvão ativado) da Agilent Technologies (EUA).

4.4. Padrões analíticos

Os padrões analíticos de pesticidas, com pureza entre 94 a 100%, foram previamente adquiridos da AccuStandard (EUA) e estão descritos na Tabela 3. Foram preparadas 10 mL de Solução Mãe para cada padrão, em concentração $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, em balões volumétricos calibrados, utilizando os solventes orgânicos tolueno, metanol, acetona ou acetato de etila, de acordo com a solubilidade e estabilidade de cada molécula. A partir das Soluções Mãe, foram preparadas Soluções de Trabalho Individuais para o preparo de Soluções de Trabalho de Mistura contendo todos os analitos em metanol. Os compostos foram classificados em 3 diferentes grupos (Grupo 1 = $0,05\text{--}1 \text{ ng}/\mu\text{L}$; Grupo 2 = $0,001\text{--}0,2 \text{ ng}/\mu\text{L}$; Grupo 3 = $0,002\text{--}0,02 \text{ ng}/\mu\text{L}$) para a obtenção da curva analítica e Limite de Quantificação (LOQ). Os grupos de cada analito são definidos a partir da sensibilidade e afinidade do sistema cromatográfico pelas moléculas.

Tabela 3. Pesticida, grupo químico, classe(s), pureza e grupo de cada analito

Pesticida	Grupo químico	Classe(s)	Pureza (%)	Grupo
Abamectina	Avermectina	I, Ac, N	97,7	1
Acefato	Organofosforado	I, Ac	98	2
Acetamiprido	Neonicotinóide	I	99,7	3
Aldicarbe	Carbamato	I, Ac, N	100	1
Aldicarbe sulfona	Carbamato	I, Ac, N	100	2
Aldicarbe sulfóxido	Carbamato	I, Ac, N	99.4	2
Ametrina	Triazina	H	100	3
Atrazina	Triazina	H	100	3
Azoxistrobina	Estrobilurina	F	100	3

Pesticida	Grupo químico	Classe(s)	Pureza (%)	Grupo
Boscalida	Anilida	F	100	3
Buprofezina	Tiadiazinona	I, Ac	100	3
Carbaril	Carbamato	I	99,3	2
Carbendazim	Benzimidazol	F	100	3
Carbofuran	Carbamato	I, Ac, N, C	100	3
Carbofuran 3-OH	Carbamato	I, Ac, N, C, M	98	3
Ciromazina	Triazinamina	I	98,8	3
Clorantraniliprole	Antranilamida	I	-	3
Clorfenapir	Pirazol	I, Ac	98	1
Clorfenvinfós	Organofosforado	I	98,8	3
Clorpirifós	Organofosforado	I, Ac	99,9	2
Clorpirifós-metil	Organofosforado	I, Ac	100	2
Cresoxim-metil	Estrobilurina	F	-	1
Diazinona	Organofosforado	I, Ac	100	3
Diclorvós	Organofosforado	I, Ac e M	100	1
Difenoconazol	Triazol	F	100	3
Dimetoato	Organofosforado	I, Ac	100	3
Diuron	Ureia	H	99	3
Espiromesifeno	Cetoenol	I, Ac	99,6	1
Epoxiconazol	Triazol	F	100	3
Etiona	Organofosforado	I, Ac	97	2
Fenitrotona	Organofosforado	I e For	98	2
Fenpiroximato	Pirazol	Ac	98,4	2
Fenpropatrina	Piretróide	I e Ac	100	2
Fentiona	Organofosforado	I	98,4	2
Fentoato	Organofosforado	I, Ac	95,5	2
Fipronil	Pirazol	I, For e C	97,7	3
Fluazinam	Fenilpiridinilamina	F, Ac	99,5	3
Fluquinconazol	Triazol	F	100	3
Flutriafol	Triazol	F	100	2

Pesticida	Grupo químico	Classe(s)	Pureza (%)	Grupo
Formetanato	Metilcarbamato de fenila	I, Ac	100	3
Folpete	Dicarboximida	F	100	1
Imazalil	Imidazol	F	100	3
Imidacloprido	Neonicotinóide	I	99,5	3
Iprodiona	Dicarboximida	F	98,8	1
Linuron	Uréia	H	100	2
Malaoxon	Organofosforado	I	98,7	3
Malationa	Organofosforado	I, Ac	100	2
Mandipropamida	Éter mandelamida	F	100	3
Metalaxil-M	Acilalaninato	F	99,9	3
Metamidofós	Organofosforado	I, Ac	99,7	3
Metiocarbe	Metilcarbamato de fenila	I	99,9	2
Metomil	Carbamato	I, Ac	99,9	2
Metribuzin	Triazinona	H	100	2
Miclobutanil	Triazol	F	100	2
Molinato	Tiocarbamato	H	-	2
Monocrotofós	Organofosforado	I	100	3
Ometoato	Organofosforado	I, Ac e M	96,8	3
Oxifluorfen	Éter difenílico	H	99,2	1
Paraoxon	Organofosforado	M	94	3
Paraoxon-metil	Organofosforado	M	98,8	2
Paration-metil	Organofosforado	I, Ac	98,6	1
Pencicurom	Feniluréia	F	99,8	3
Piraclostrobina	Estrobilurina de metoxicarbanilato	F	100	3
Pirazofós	Pirazol	I, C	98,9	3
Pirimicarbe	Carbamato	I	98,5	3
Pirimifós-etil	Organofosforado	I, Ac	-	3
Pirimifós-metil	Organofosforado	I, Ac	96,3	3

Pesticida	Grupo químico	Classe(s)	Pureza (%)	Grupo
Procloraz	Imidazolilcarboxamida	F	99,4	2
Profenofós	Organofosforado	I, Ac	99,2	2
Propanil	Anilida	H	100	2
Protiofós	Organotiofosfato	I	97,6	2
Quinalfós	Organofosforado	I, Ac	100	2
Simazina	Triazina	H	98,9	1
Tebuconazol	Triazol	F	100	2
Teflubenzuron	Benzoiluréia	I	-	3
Tiabendazol	Benzimidazol	F	100	3
Tiacloprido	Neonicotinóide	I	99,8	3
Tiametoxam	Tiazol	I e N	100	2
Tiofanato-metil	Benzimidazol	F	98,8	3
Triadimenol	Triazol	F	100	1
Triazofós	Organofosforado	I, Ac e N	100	3
Triclorfon	Organofosforado	I	95,8	2
Trifloxistrobina	Estrobilurina	F	100	3
Zoxamida	Benzamida	F	98	3
2,4-D	Ácido ariloxialcanóico	H	98,8	2

I=Inseticida; F=Fungicida; For=Formicida; H=Herbicida; Ac=Acaricida; C=Cupinicida; N=Nematicida; M=Metabólito; (-) = não foi possível obter a informação

4.5. Instrumentação

O sistema Shimadzu UHPLC Nexera X2 (Kyoto, Japão) acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo QTRAP 6500⁺ (SCIEX, EUA) com fonte Turbo Ion Spray com ionização ESI (*Electrospray Ionization*) no modo positivo e negativo foi utilizado para realizar as análises. Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna Luna Omega Polar C₁₈ (2.6 µm x 100 Å) com pré coluna (ultra polar C₁₈ 2,1 mm) da Phenomenex. Para a análise de dados, foi utilizado o software Analyst® V 1.572 e OS® V.1.6.2.36627 (SCIEX). Os parâmetros do MS/MS dependentes do analito foram otimizados através de infusão direta das soluções dos padrões analíticos. As fases móveis foram: (A) solução aquosa ácido fórmico 0,1% (v/v) e formiato de amônio 5 mmol.L⁻¹; e (B) metanol ácido fórmico 0,1% (v/v) e formiato de amônio 5 mmol.L⁻¹. O forno operou a 40 °C. A vazão foi de 0,3 mL.min⁻¹, com gradiente de eluição iniciando com 90% de (A) em 0,5 minutos, 100% de (B) em 10 minutos, mantendo entre 10-13 minutos, em 15 minutos retorna a 90% de (A) e 10%

de (B) e mantém até 18 minutos (Figura 1). Os dados foram adquiridos no modo MRM. As condições de otimização da fonte de íons foram: *curtain gas* a 40 *psi* (modo positivo e negativo); *nitrogen collision gas* em nível médio (modo positivo e negativo); *ion spray voltage* de 4500 V (modo positivo) e -4500 V (modo negativo); temperatura da fonte a 450 °C; *ion source gas* (GS1) a 65 *psi* e (GS2) a 50 *psi* (modos positivo e negativo).

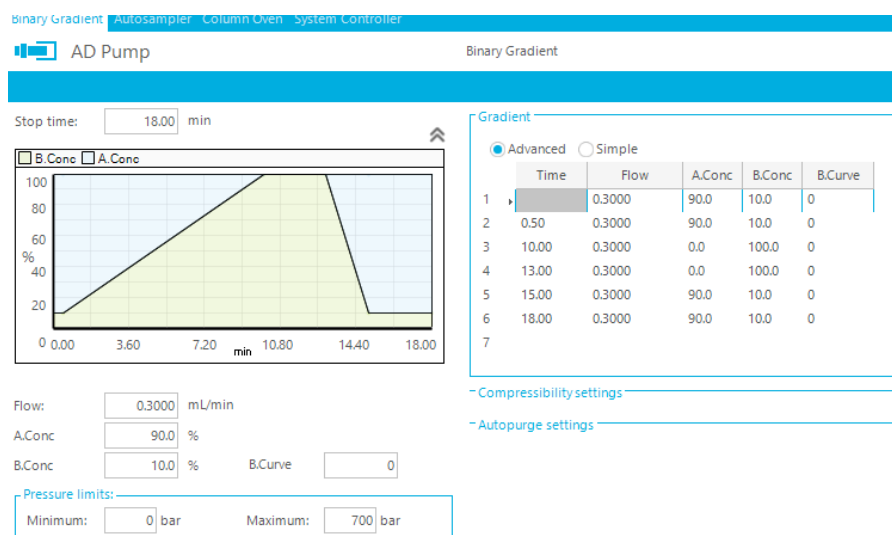


Figura 1. Vazão das fases móveis durante a separação cromatográfica

4.6. Infusão

Os parâmetros do Espectrômetro de Massas dependentes do analito foram otimizados através da infusão das soluções dos padrões analíticos, em concentrações na faixa de 50 a 100 ng/mL, diretamente no MS/MS. Foi realizada a otimização automática do Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) para 17 compostos: abamectina, clorfenapir, clorantraniliprole, diuron, espiromesifeno, fluazinam, folpete, formetanato, iprodiona, mandipropamida, molinato, paraoxon, paration-metil, simazina, teflubenzuron, tiacloprido e triadimenol, a fim de identificar as transições iônicas mais estáveis de cada um. O restante dos compostos tiveram seus parâmetros MS/MS dependentes do analito previamente otimizados durante projetos desenvolvidos anteriormente no Laboratório de Toxicologia (UnB).

Para a infusão, utilizou-se uma solução contendo o analito de interesse em metanol/água (1:1) com ácido fórmico 0,1% e formiato de amônio 5 mM para cada analito. Foi utilizada a Seringa HAMILTON 1001TLL 1 mL da Sigma-Aldrich (EUA) para injeção das soluções, e a bomba de infusão foi programada em fluxo de 10 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. A corrida durou 2 minutos para a estabilização do fluxo. Os valores de massa e massa/carga foram informados para monitoramento do sinal. O sinal de cada composto estava entre 2×10^5 à 1×10^6 cps, com flutuação menor que 15%, e foram indicados os critérios de voltagem para a seleção dos íons. As transições e os parâmetros do MS/MS obtidos na infusão para cada composto foram utilizadas para a determinação das condições cromatográficas de separação dos analitos.

4.7. Extração

Foram realizados 4 diferentes testes (Tabela 4) para a otimização do método de extração de resíduos de pesticidas das amostras de alimentos processados e ultraprocessados, utilizando o método QuEChERS citrato modificado, com base no método descrito por Melo et al. (2020).

Tabela 4. Testes de extração de resíduos de pesticidas utilizando o método QuEChERS citrato modificado

Teste	Hidratação e fortificação da amostra (g)	Extração
1	10 g + 20 mL água ultrapura (30 min) -> fortificação	10 mL ACN 1% HAc -> agitação manual (1 min) + sais do Kit QuEChERS citrato de extração -> agitação manual (1 min) -> centrifuga
2	5 g + 15 mL água ultrapura (15 min) -> fortificação -> (15 min)	10 mL ACN 1% HAc -> agitação manual (1 min) + sais do Kit QuEChERS citrato de extração -> agitação manual (1 min) -> centrifuga
3	5 g + 15 mL água ultrapura (15 min) -> fortificação -> (15 min)	10 mL ACN 1% HAc -> agitação manual (1 min) + MgSO ₄ + NaCl + C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2 H ₂ O + C ₆ H ₆ Na ₂ O ₇ · 1.5 H ₂ O (4:1:1:0,5 g) -> agitação manual (1 min) -> centrifuga
4	5 g + 15 mL água ultrapura (15 min) -> fortificação -> (15min)	10 mL ACN 1% HAc -> agitação manual (1 min) + MgSO ₄ + NaCl + C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2 H ₂ O + C ₆ H ₆ Na ₂ O ₇ · 1.5 H ₂ O (4:1:1:0,5 g) -> agitação manual (1 min) -> centrifuga

Para o Teste 1, utilizou-se 10 g de amostra e 20 mL de água ultrapura para a hidratação, fortificando-a no final da hidratação com os analitos de interesse para o teste de recuperação. Para os Testes 2, 3 e 4, utilizou-se 5 g de amostra e 15 mL de água ultrapura para a hidratação, fazendo uma pausa na metade do tempo (15 min) para a fortificação da matriz. Os Testes 1 e 2 utilizaram os sais do Kit QuEChERS citrato (Agilent Technologies), enquanto os Testes 3 e 4 utilizaram os sais adquiridos separadamente e pesados juntos em tubos, nas mesmas proporções dos sais que compõem o Kit. A centrífuga estava programada para operar a 4500 rpm a 24 °C por 5 minutos.

4.8. Limpeza

Foram realizados testes comparando 2 métodos diferentes para limpeza do extrato das amostras analisadas nos Testes 1 e 2. O Teste A utilizou o método dispersivo em tubos e o Teste B utilizou o método extrusivo em seringas (Tabela 5). Para a limpeza dos extratos das amostras analisadas nos Testes 3 e 4, foi realizada apenas a limpeza extrusiva em seringas.

Os Testes 1 e 2 utilizaram o Kit QuEChERS citrato de extração e Kit QuEChERS de limpeza (Agilent Technologies).

Tabela 5. Testes de limpeza do extrato

Teste	Descrição
1 (A)	6 mL (fase orgânica) -> tubo contendo os sais do Kit QuEChERS de limpeza -> agitação em vórtex (1 min) -> centrifuga -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)
1 (B)	6 mL (fase orgânica) -> seringa (acoplada a um filtro) contendo os sais do Kit QuEChERS de limpeza -> pipar -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)
2 (A)	6 mL (fase orgânica) -> tubo contendo os sais do Kit QuEChERS de limpeza -> agitação em vórtex (1 min) -> centrifuga -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)
2 (B)	6 mL (fase orgânica) -> seringa (acoplada a um filtro) contendo os sais do Kit QuEChERS de limpeza -> pipar -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)
3	6 mL (fase orgânica) -> seringa (acoplada a um filtro) contendo os sais de limpeza (885 mg MgSO ₄ , 150 mg PSA e 70 mg C ₁₈) -> pipar -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)
4	6 mL (fase orgânica) -> seringa (acoplada a um filtro) contendo os sais de limpeza (885 mg MgSO ₄ e 150 mg PSA) -> pipar -> filtrar -> evaporar -> ressuspender em metanol:água (1:1)

Na composição dos sais utilizados na etapa de limpeza, os Testes 1 (A e B) e 2 (A e B) possuíam GCB, e o Teste 3 possuía C₁₈, além do MgSO₄ e PSA em todos os testes. O Teste 4 utilizou somente MgSO₄ e PSA em sua composição.

Após a limpeza, 800 µL do extrato obtido é evaporado. Para as análises através da cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, o extrato evaporado é ressuspensionado em metanol:água (1:1 v/v).

5. Resultados e discussão

5.1 Infusão

A partir dos valores de massa e massa/carga e da separação cromatográfica foi possível obter os parâmetros elétricos e tempo de retenção dos analitos infundidos, descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de otimização obtidos na infusão

Pesticida	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	RT (min)	DP (volts)	EP (volts)	CE (volts)	CXP (volts)
Abamectina 1	890,3	567,3	10,6	56	10	19	18
Abamectina 2	890,3	305,2	10,6	56	10	31	20
Cloranthraniliprole 1	484,0	452,9	7,66	46	10	23	22
Cloranthraniliprole 2	484,0	285,9	7,66	46	10	19	14
Clorfenapir 1	347,1	78,8	9,4	-43	-12	-60	-1
Clorfenapir 2	347,1	130,9	9,4	-46	-8	-60	-1
Diuron 1	232,9	72	7,1	61	10	21	8
Diuron 2	232,9	160	7,1	61	10	35	10
Espiromesifeno 1	273,1	131	-	111	10	37	12
Espiromesifeno 2	273,1	67,1	-	111	10	53	8
Fluazinam 1	463,9	416,9	9,5	-15	-10	-28	-21
Fluazinam 2	463,9	389,9	9,5	-15	-10	-22	-21
Folpete 1	314,2	57	-	136	10	47	8
Folpete 2	314,2	58,1	-	136	10	47	6
Formetanato HCl 1	222,0	165,1	2,7	1	10	19	10
Formetanato HCl 2	222,0	93	2,7	1	10	45	10
Iprodiona 1	330,2	312,2	10,07	21	10	33	18
Iprodiona 2	330,2	88,1	10,07	21	10	35	10
Mandipropamida 1	413,2	329	8,1	41	10	19	18
Mandipropamida 2	413,2	124,9	8,1	41	10	39	14
Molinato 1	188,0	126,1	8,1	56	10	19	14
Molinato 2	188,0	55,4	8,1	56	10	37	8
Molinato 3	188,0	83	8,1	56	10	25	20
Paraoxon 1	276,4	220,1	7,1	141	10	25	0

Pesticida	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	RT (min)	DP (volts)	EP (volts)	CE (volts)	CXP (volts)
Paraoxon 2	276,4	94	7,1	141	10	43	10
Paration-metil 1	263,9	231,9	7,6	96	10	23	12
Paration-metil 2	263,9	124,9	7,6	96	10	25	12
Simazina 1	203,0	125	6,4	156	10	23	12
Simazina 2	203,0	103,9	6,4	156	10	33	10
Teflubenzuron 1	379,0	339	9,5	-12	-10	-14	-11
Teflubenzuron 2	379,0	339	9,5	-12	-10	-16	-11
Teflubenzuron 3	379,0	196	9,5	-12	-10	-24	-11
Tiacloprido 1	254,1	127,1	5,5	1	10	25	18
Tiacloprido 2	254,1	125,8	5,5	1	10	27	14
Tiacloprido 3	254,1	73	5,5	1	10	69	30
Triadimenol 1	296,1	69,9	8,17	46	10	13	8
Triadimenol 2	296,1	227,5	8,17	17	10	18	7
Triadimenol 3	296,1	70,2	8,17	12	10	25	7

RT=Retention Time; DP=Declustering Potential; EP=Entrance Potential; CE=Collision Energy; CXP=Collision Cell Exit Potential;(-) = não foi possível obter as informações. 1: transição de qualificação; 2: transição de quantificação; 3: transição selecionada

Foram selecionadas as transições iônicas mais intensas de cada composto para detecção no espectrômetro de massas. Os dados foram obtidos no modo negativo para o clorfenapir, fluazinam e teflubenzuron, e no modo positivo para o restante dos compostos. As transições número 1 são para qualificação e as transições número 2 são para quantificação de cada composto.

5.2. Ensaio de recuperação

Utilizando um mix de amostras previamente homogeneizadas, foram realizados 4 testes de otimização do método. Os valores de recuperação e coeficiente de variação dos analitos foram obtidos e estão descritos na Tabela 7 e Figura 2. Os resultados foram obtidos em triplicata.

Tabela 7. Valores de recuperação média dos analitos em porcentagem (%) e coeficiente de variação (CV) para os Testes 1 (A) e (B), Testes 2 (A) e (B) e Testes 3 e 4.

Pesticida	Teste 1 (A)	Teste 1 (B)	Teste 2 (A)	Teste 2 (B)	Teste 3	Teste 4
Acefato	49,6 (7,5)	38,8 (3,0)	94,7 (6,1)	88,0 (2,8)	91,8 (5,5)	92,0 (3,1)

Pesticida	Teste 1 (A)	Teste 1 (B)	Teste 2 (A)	Teste 2 (B)	Teste 3	Teste 4
Acetamiprido	93,1 (5,9)	53,2 (5,4)	115 (3,9)	105 (4,1)	107 (6,0)	106 (8,5)
Aldicarbe	135 (16,3)	80,4 (13,2)	90,8 (18,3)	104 (16,7)	103 (17,9)	126 (17,1)
Aldicarbe sulfona	162 (7,3)	183 (4,6)	117 (6,3)	106 (6,3)	110 (4,0)	112 (2,1)
Aldicarbe sulfóxido	268 (16,6)	141 (14,6)	108 (7,2)	95,7 (6,1)	98,1 (8,0)	101 (6,2)
Ametrina	93,9 (9,5)	54,9 (4,8)	110 (14,3)	97,8 (16,4)	96,7 (14,4)	117 (18,0)
Atrazina	95,0 (15,8)	57,4 (13,1)	99,2 (18,8)	95,8 (8,3)	94,5 (16,6)	130 (28,0)
Azoxistrobina	97,9 (12,2)	52,3 (9,8)	114 (4,3)	102 (4,6)	108 (6,9)	111 (10,8)
Boscalida	82,2 (20,2)	64,7 (26,1)	132 (14,3)	103 (9,7)	128 (13,2)	145 (26,7)
Buprofezina	57,8 (35,0)	40,3 (23,2)	80,2 (58,4)	52,7 (43,8)	121 (14,4)	92,6 (38,0)
Carbaril	219 (25,2)	239 (19,6)	116 (15,1)	103 (13,8)	111 (12,0)	111 (16,0)
Carbendazim	84,2 (10,1)	51,6 (5,9)	115 (15,3)	106 (6,6)	89,9 (13,0)	94,8 (9,9)
Carbofuran	225 (15,0)	233 (9,4)	107 (15,3)	98,4 (18,0)	104 (5,2)	108 (13,0)
Carbofuran 3-OH	173 (7,0)	216 (13,5)	111 (10,2)	108 (5,2)	108 (13,8)	113 (17,0)
Clorfenvinfós	72,0 (21,0)	54,2 (22,7)	104 (28,2)	90,6 (23,3)	92,1 (13,8)	92,9 (23,9)
Ciromazina	19,9 (4,2)	19,0 (5,6)	31,7 (4,3)	31,9 (2,7)	24,6 (9,0)	26,2 (5,3)
Clorpirifós-etil	-	-	-	-	120 (12,2)	103 (12,2)
Clorpirifós-metil	102 (35,9)	74,8 (34,8)	83,9 (52,2)	51,5 (33,0)	115 (13,2)	121 (9,7)
Diazinona	102 (38,9)	78,8 (29,9)	83,0 (7,6)	106 (14,1)	97,6 (22,0)	100 (32,4)
Diclorvós	366 (35,7)	1218 (45,5)	411 (19,0)	141 (35,1)	70,1 (16,0)	67,7 (18,2)
Difenoconazol	57,8 (11,6)	49,1 (18,4)	103 (10,8)	104 (11,9)	103 (4,7)	92,7 (17,8)
Dimetoato	104 (20,5)	51,3 (10,7)	101 (12,1)	105 (4,4)	115 (22,3)	116 (24,1)
Epoxiconazol	67,8 (29,2)	66,3 (46,1)	98,5 (16,8)	98,4 (10,2)	108 (18,3)	123 (31,1)
Etiona	33,9 (30,2)	29,1 (12,3)	84,0 (8,4)	102 (16,6)	98,9 (18,2)	147 (38,1)
Fenitrotona	104 (27,6)	41,2 (18,6)	62,1 (15,0)	54,5 (31,6)	107 (23,2)	118 (20,0)
Fenproximoato	39,2 (28,4)	28,8 (8,8)	83,4 (13,9)	70,6 (31,6)	92,5 (25,7)	86,9 (14,1)
Fenpropatrina	68,3 (47,1)	40,3 (24,4)	81,4 (24,4)	50,8 (33,9)	138 (13,5)	108 (32,2)
Fentiona	81,4 (34,0)	44,0 (12,4)	101 (21,3)	77,3 (19,0)	122 (5,5)	121 (17,6)
Fentoato	98,3 (40,9)	56,7 (37,0)	104 (35,4)	71,3 (32,9)	118 (10,8)	121 (8,4)

Pesticida	Teste 1 (A)	Teste 1 (B)	Teste 2 (A)	Teste 2 (B)	Teste 3	Teste 4
Fipronil	155 (34,0)	71,5 (32,3)	187 (33,0)	80,4 (31,4)	139 (11,7)	87,4 (39,8)
Fluquinconazol	151 (28,8)	208 (29,9)	102 (5,1)	98,6 (11,7)	111 (10,7)	88,8 (9,3)
Flutriafol	84,3 (13,0)	42,3 (12,9)	118 (30,2)	98,3 (13,7)	116 (12,7)	131 (16,6)
Imazalil	78,6 (15,5)	49,6 (71,7)	86,8 (22,6)	83,4 (8,6)	89,9 (25,9)	97,4 (26,8)
Imidacloprido	93,6 (22,2)	50,9 (14,8)	110 (6,5)	103 (7,2)	113 (15,0)	112 (16,7)
Kresoxim-metil	85,9 (25,4)	54,3 (18,9)	150 (16,5)	90,0 (27,5)	238 (35,5)	190 (23,0)
Linuron	85,7 (9,7)	54,6 (4,9)	115 (23,7)	99,0 (14,1)	117 (14,0)	120 (18,0)
Malaoxon	323 (17,9)	497 (19,2)	107 (15,4)	100 (14,3)	109 (10,8)	105 (13,5)
Malationa	179 (20,4)	261 (23,2)	102 (22,3)	98,1 (15,4)	100 (15,2)	112 (15,7)
Metalaxil-M	96,2 (11,7)	62,1 (14,7)	111 (13,6)	105 (13,9)	97,6 (16,9)	122 (19,5)
Metamidofós	123 (5,4)	175 (8,5)	62,8 (8,0)	64,4 (3,0)	65,5 (7,0)	65,9 (4,5)
Metiocarbe	157 (20,1)	206 (12,4)	106 (12,8)	100 (10,6)	102 (13,3)	118 (16,2)
Metomil	82,4 (2,9)	50,5 (3,7)	105 (5,3)	97,6 (2,9)	104 (2,6)	106 (2,4)
Metribuzin	62,6 (17,5)	58,4 (17,3)	103 (8,7)	97,1 (7,8)	109 (14,5)	100 (18,9)
Miclobutanil	79,2 (23,0)	45,1 (14,6)	96,8 (25,5)	88,3 (11,5)	121 (15,4)	145 (23,2)
Monocrotofós	84,2 (11,5)	68,7 (13,7)	98,2 (21,9)	100 (11,5)	95,1 (19,5)	93,7 (10,3)
Ometoato	134 (3,2)	159 (4,1)	98,7 (5,9)	90,7 (3,5)	89,1 (2,3)	91,4 (1,7)
Oxifluorfen	49,9 (31,4)	42,3 (16,7)	81,2 (21,9)	160 (42,8)	118,1 (7,8)	134 (22,0)
Paraoxon-metil	232 (12,6)	242 (15,6)	108 (4,8)	100 (5,1)	110,8 (8,0)	114 (12,3)
Pencicuirom	149 (71,0)	48,0 (43,2)	13,5 (64,6)	100 (6,8)	88,8 (12,4)	141 (28,9)
Piraclostrobina	54,4 (29,4)	51,8 (31,1)	94,9 (37,0)	69,1 (32,1)	103 (14,4)	101 (16,5)
Pirazofós	66,3 (31,8)	82,1 (25,4)	102 (33,2)	77,3 (22,8)	112 (18,5)	119 (10,0)
Pirimicarbe	112, (6,4)	61,4 (6,0)	97,5 (4,2)	91,3 (6,7)	103 (8,5)	103 (10,2)
Pirimifós-metil	296**	608 (108,7)	196 (40,1)	301 (95,1)	***	355**
Procloraz	65,4 (41,7)	42,3 (35,7)	110 (30,3)	70,3 (24,7)	149 (16,7)	143 (10,1)
Profenofós	131 (35,3)	258 (25,8)	89,0 (53,5)	52,0 (49,6)	107 (17,9)	112 (15,7)
Propanil	78,9 (11,0)	49,7 (4,9)	123 (19,1)	96,7 (8,5)	111 (12,7)	123 (18,1)
Protiofós	33,9 (23,1)	19,5 (3,4)	61,9 (40,9)	47,5 (40,5)	92,8 (26,9)	66,6 (29,4)
Quinalfós	57,5 (32,0)	51,7 (28,6)	82,7 (28,6)	74,5 (22,8)	101 (19,3)	140 (22,7)
Tebuconazol	58,9 (20,0)	52,1 (21,3)	128 (45,6)	71,4 (36,7)	119 (6,5)	143 (12,9)

Pesticida	Teste 1 (A)	Teste 1 (B)	Teste 2 (A)	Teste 2 (B)	Teste 3	Teste 4
Tiabendazol	69,5 (3,0)	50,4 (6,8)	106 (9,7)	118 (71,1)	72,2 (28,1)	76,9 (10,3)
Tiametoxam	72,4 (6,4)	47,2 (2,8)	113 (6,5)	103 (5,7)	107 (2,6)	111 (4,2)
Tiofanato-metil	23,1 (25,7)	58,4 (42,3)	61,1 (28,7)	58,9 (19,4)	107 (17,3)	99,6 (6,5)
Triazofós	77,1 (18,4)	59,4 (17,1)	96,5 (13,5)	103,3 (9,0)	97,2 (12,4)	128 (25,9)
Triclorfon	1140 (23,3)	2906 (15,3)	116 (27,8)	74,9 (22,0)	102 (14,5)	95,7 (23,2)
Trifloxistrobina	60,4 (24,4)	53,8 (38,0)	104 (20,8)	111 (13,2)	94,7 (13,1)	82,0 (30,8)
Zoxamida	89,6 (31,4)	97,0 (31,5)	90,8 (45,2)	66,8 (38,8)	99,2 (17,7)	114 (16,8)
2,4-D	33,8 (31,5)	23,9 (14,9)	70,8 (12,7)	66,5 (32,4)	29,4 (32,1)	31,9 (44,7)

** não foi possível obter o valor de coeficiente de variação; *** não foi obtida a curva analítica; (-) = não foi possível obter as informações.

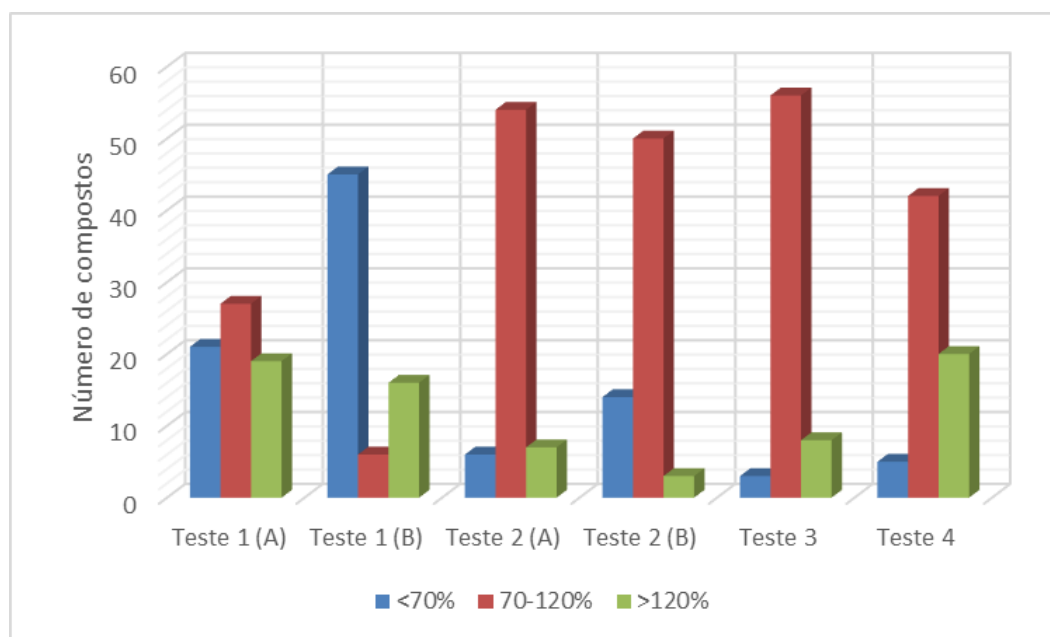


Figura 2. Número de compostos em cada Teste de acordo com a faixa de recuperação

Para a taxa de recuperação ser considerada satisfatória, é necessário que a recuperação dos compostos esteja na faixa entre 70-120% e que o coeficiente de variação seja menor ou igual a 20%. Foram analisados um total de 67 compostos em cada teste, em exceção aos descritos na infusão. Não foram realizados testes para obtenção dos valores de recuperação para os analitos descritos na infusão, pois foram adicionados ao método após a realização dos ensaios de recuperação.

No Teste 1 (A), apenas 27 compostos estavam dentro da faixa de recuperação média considerados satisfatórios. No Teste 1 (B), apenas 6 compostos estavam dentro dos valores de recuperação considerados satisfatórios. Os Testes 2 (A) e (B) obtiveram 54 e 50 compostos considerados dentro da faixa satisfatória, respectivamente. O Teste 4 obteve 42 compostos com a recuperação considerada satisfatória. Com 56 compostos considerados dentro da faixa satisfatória, o Teste 3 obteve os melhores resultados.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de recuperação, o Teste 3 foi escolhido para a análise das amostras.

5.3. Método escolhido

A partir dos resultados dos valores de recuperação e coeficiente de variação dos analitos, o método utilizado no Teste 3 foi escolhido como método de extração e está descrito na Figura 3.



Figura 3. Fluxograma do método utilizado no Teste 3

5.4. Análise das amostras

No total, 15 amostras foram analisadas utilizando o método do Teste 3. Os resultados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Amostras analisadas e analitos identificados

Pesticida	LOQ (mg/kg)	Amostra com resultado positivo	Concentração (mg/kg)
Acetamiprido	0,0004	Arroz integral Flocos de arroz e aveia	Traço 0,003
Azoxistrobina	0,0004	Flocos de trigo, aveia e cevada (1)	Traço
Carbofuran	0,004	Farinha de trigo 100% integral	Traço
Ciromazina	0,004	Macarrão de sêmola	Traço
Fluquinconazol	0,0004	Flocos de trigo, aveia e cevada (1) Flocos de cereais integrais “granola” Biscoito doce tipo rosca com coco Biscoito doce tipo maizena Flocos de milho com açúcar (1)	Traço Traço 0,007 0,003 0,003
Imidacloprido	0,004	Arroz integral	Traço
Malationa	0,002	Biscoito doce tipo maizena	0,004
Piraclostrobina	0,0004	Flocos de trigo, aveia e cevada (1) Biscoito doce tipo maizena	Traço 0,001
Tebuconazol	0,002	Flocos de trigo, aveia e cevada (1) Flocos de cereais integrais “granola” Biscoito doce tipo rosca com coco Biscoito doce tipo maizena Arroz integral Flocos de arroz e aveia	Traço Traço Traço Traço 0,044 0,025
Tiametoxam	0,002	Arroz integral	0,004
Triclorfon	0,002	Flocos finos de aveia	Traço
Trifloxistrobina	0,0004	Flocos de cereais integrais “granola”	Traço

Traço = quantidade detectada abaixo do LOQ (limite de quantificação)

Das 15 amostras analisadas, 10 deram positivo para pelo menos 1 analito em nível traço (abaixo do menor valor quantificável determinado pela curva analítica). Ao total, foram identificados 12 compostos. Os compostos azoxistrobina, carbofuran, ciromazina, imidacloprido, triclorfon e trifloxistrobina foram identificados apenas em nível traço. Os compostos acetamiprido, fluquinconazol, malationa, piraclostrobina, tebuconazol e tiametoxam foram quantificados.

5.5. Discussão

Os resultados obtidos dos Testes 1 e 2 (B) demonstraram que o método de limpeza extrusivo com seringa possui uma taxa de recuperação dos compostos similar à limpeza dispersiva em tubos. Por maior simplicidade e menor tempo de análise no

preparo da amostra em relação ao método de limpeza dispersiva, o teste com a seringa foi escolhido para os Testes 3 e 4. O Teste 3 foi escolhido como o método de limpeza para análise das amostras por ter obtido os melhores resultados no ensaio de recuperação dos analitos.

Na amostra de arroz integral analisada foi encontrado traços de acetamiprido (LMR = 3 mg/kg; ANVISA, 2025) e imidacloprido (LMR = 2 mg/kg; ANVISA, 2025), dois inseticidas neonicotinóides. Nesta amostra também foi encontrado 0,044 mg/kg de tebuconazol (LMR = 6 mg/kg; ANVISA, 2024), um fungicida triazol, e 0,004 mg/kg de tiametoxam (LMR = 1 mg/kg; ANVISA, 2024), um inseticida neonicotinóide.

A amostra de “granola” possuía traços de fluquinconazol e tebuconazol, dois fungicidas triazóis, e traço de trifloxistrobina, um fungicida da classe das estrobilurinas.

Na amostra de “biscoito tipo maizena”, foi encontrado traço de tebuconazol, e concentrações de 0,003 mg/kg de fluquinconazol, 0,004 mg/kg de malationa, um inseticida organofosforado, e 0,001 mg/kg de piraclostrobina, um fungicida da classe estrobilurina.

Na amostra de “rosquinhas de coco” foi encontrado traço de tebuconazol e foi determinado 0,007 mg/kg de fluquinconazol. Na amostra de “flocos de milho com açúcar” foi encontrada uma concentração de 0,003 mg/kg de tebuconazol.

Na amostra de “flocos finos de aveia” foi encontrado traço de triclorfon, um inseticida organofosforado, na amostra de farinha de trigo 100% integral foi encontrado traço de carbofuran, um carbamato, e na amostra de macarrão de sêmola foi encontrado traço de ciromazina, um larvicida da classe das triazinaminas.

A amostra de “flocos de trigo, aveia e cevada”, produtos destinados ao consumo infantil, possuía traços de azoxistrobina, fluquinconazol e piraclostrobina, as quais são fungicidas da classe das estrobilurinas, e traço de tebuconazol. Na amostra de “flocos de arroz e aveia”, que também é destinada ao consumo infantil, foi encontrada uma concentração de 0,003 mg/kg de acetamiprido e 0,025 mg/kg de tebuconazol.

A União Europeia determinou um LMR de 0,01 mg/kg para alimentos processados destinados ao consumo de bebês e crianças pequenas (Directiva 2006/125/CE). No Brasil, ainda não há LMRs determinados para a maioria dos alimentos processados e ultraprocessados, com exceção para farinhas (ANVISA, 2025).

Para a amostra de farinha de trigo 100% integral há LMRs determinados para somente três pesticidas – malationa, pirimifós-metílico e fosfina (ANVISA, 2025). A utilização de carbofuran e produtos derivados de carbofuran, encontrado em nível traço na amostra, está desde 2017 proibida em culturas de trigo e outras culturas agrícolas (RDC 185/2017; ANVISA).

Para a amostra de “flocos de aveia” só há LMR determinado para fosfina. No entanto, foi encontrado traço de triclorfon. O triclorfon foi avaliado pela ANVISA e, em decorrência de suas características genotóxicas, neurotóxicas e teratogênicas, foi proibido seu registro para uso agrícola e domissanitário (RDC 37/2010; ANVISA).

A ciromazina, encontrada em nível traço no macarrão de sêmola (derivado do trigo) possui LMRs definidos para culturas de outros tipos de alimentos, mas não para trigo. E o fluquinconazol, encontrado em diversas amostras de alimentos processados e ultraprocessados à base de aveia, cevada, milho e trigo, só possui LMR determinado para trigo (0,05 mg/kg; ANVISA, 2025).

6. Conclusão

Os níveis de resíduos de pesticidas nos alimentos processados e ultraprocessados que foram quantificados se encontravam em baixos níveis (<0,1 mg/kg). Os resultados positivos para traços de carbofuran e triclorfon, pesticidas com registro proibido no Brasil, mostram que ainda precisamos melhorar o sistema de fiscalização do uso de pesticidas como defensivos agrícolas, principalmente em culturas destinadas à produção de alimentos infantis. Esse estudo deve ser continuado com a análise de amostras adicionais desses produtos para se ter um banco de dados que possibilite a condução de estudos de avaliação de risco.

7. Referências

- Anastassiades, M.; Lehotay, S.J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F.J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce (2003). J AOAC, 86(2):412–31. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12723926/>.
- Anastassiades, M.; Tasdelen, B.; Scherbaum, E.; Stajnbaher, D. Recent Developments in QuEChERS Methodology for Pesticide Multiresidue Analysis (2007). <https://doi.org/10.1002/9783527611249.ch46>.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. <http://www.anvisa.gov.br>, acessada em Dezembro 2024.
- Barboza, H.T.G.; Nascimento, X.P.R.; Freitas-Silva, O.; Soares, A.G.; Costa, J.B.N. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura (2018). Rev. Virtual Quim. 10(1):172–93. <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/BarbozaNoPrelo.pdf>.
- Boaretto, A.; Natale, W. Importância da Nutrição Adequada Para Produtividade e Qualidade dos Alimentos (2016). Nutrição e Adubação de Hortaliças. 1(3)45–74. https://www.researchgate.net/publication/301800747_Importancia_da_Nutricao_Adequada_para_Produtividade_e_Qualidade_dos_Alimentos.
- Bordin, A.B.; Minetto, L.; Filho, I.N.; Beal, L.L.; Moura, S. Determination of Pesticide Residues in Whole Wheat Flour Using Modified QuEChERS and LC-MS/MS (2017). Food Anal. Methods. 10:1–9. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0542-2>.
- Cabrera, L.C.; Caldas, S.S.; Prestes, O.D.; Primel, E.G.; Zanella, R. Evaluation of alternative sorbents for dispersive solid-phase extraction clean-up in the QuEChERS method for the determination of pesticide residues in rice by liquid chromatography

with tandem mass spectrometry (2016). *J Sep Sci*; 39(10):1945–54. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501204>.

Caldas, E.D.; Souza, L.C.K.R. Chronic dietary risk assessment for pesticide residues in Brazilian food (2000). *Rev. Saúde Pública*. 34(5):529–37. <https://www.scielo.org/pdf/rsp/2000.v34n5/529-537/pt>.

Castro, A.E.A; Gusmão, R.S; Souza, D.A.G.; Sá, H.P.A; Pereira, R.M.S.; dos Santos, M.L. Surgimento e Evolução do Cromatógrafo Líquido de Ultra Alta Eficiência (UPLC), sua Aplicabilidade, Vantagens e Desvantagens (2021). *UNICIÊNCIAS*, 25(2):86–92. <https://doi.org/10.17921/1415-5141.2021v25n2p86-92>.

Chen, G.; Cao, P.; Liu, R. A multi-residue method for fast determination of pesticides in tea by ultra performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry combined with modified QuEChERS sample preparation procedure (2011). *Food Chemistry*. 125(4):1406–11. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.017>.

Chiaradia, M.C.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos (2008). *Química Nova*, 31(3):623–636. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000300030>.

Directiva 2006/125/CE da Comissão de 5 de Dezembro de 2006, relativa aos alimentos à base de cereais e aos alimentos para bebês destinados a lactantes e crianças jovens. <http://data.europa.eu/eli/dir/2006/125/oj>.

Dong, F.; Chen, X; Liu, X.; Xu, J.; Li, Y.; Shan, W.; Zheng, Y. Simultaneous determination of five pyrazole fungicides in cereals, vegetables and fruits using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*; 1262:98–106. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.100>.

Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G.S.; Coutinho, C.F.B.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Machado, S.A.S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos (2006). *Química Nova*, 29(1):105–112. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100020>.

González-Curbelo, M.Á.; Hernández-Borges, J.; Borges-Miquel, T.M.; Rodríguez-Delgado, M.A.R. Determination of pesticides and their metabolites in processed cereal samples (2012). *Food Additives & Contaminants, A*, 29(1):104–116. [10.1080/19440049.2011.615032](https://doi.org/10.1080/19440049.2011.615032).

González-Curbelo, M.Á.; Hernández-Borges, J.; Borges-Miquel, T.M.; Rodríguez-Delgado, M.A.R. Determination of organophosphorus pesticides and metabolites in cereal-based baby foods and wheat flour by means of ultrasound-assisted extraction and hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography with nitrogen phosphorus detection (2013). *Journal of Chromatography A*. 1313:166–74. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.081>.

Guo, T.; Wang, X.; Wang, H.; Hu, Y.; Zhang, S.; Zhao, R. Determination of Phenoxy Acid Herbicides in Cereals Using High-Performance Liquid Chromatography-Tandem

Mass Spectrometry. J Food Prot; 82(7):1160–1165.
<https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-18-558>.

Harischandra Naik, R.; Pallavi, M.S.; Pavan Kumar, K. et al. Determination of 72 Chemical Pesticides and Estimation of Measurement of Uncertainty in Rice Using LC-MS/MS and GC-MS/MS (2021). Food Anal. 14, 1788–1805.
<https://doi.org/10.1007/s12161-021-02000-9>.

Jardim, A.N.O.; Caldas, E.D. Exposição humana a substâncias químicas potencialmente tóxicas na dieta e os riscos para saúde (2009). Quím Nova [Internet]. 32(7):1898–909.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700036>.

Karthikeyan, S.; Suganthi, A.; Bhuvaneswari, K.; Kennedy, J.S. Validation and quantification of neonicotinoid insecticide residues in rice whole grain and rice straw using LC-MS/MS (2019). Food Addit Contam Part A. Chem Anal Control Expo Risk Assess; 36(2):270–77. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1562229>.

Kecojević, I.; Đekić, S.; Lazović, M.; Mrkajić, D.; Baošić, R.; Lolić, A. Evaluation of LC-MS/MS methodology for determination of 179 multi-class pesticides in cabbage and rice by modified QuEChERS extraction (2021). Food Control, 123, 107693.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107693>.

Klaassen, C.D.; Watkins III, J.B. Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull, 2^a Edição (2010). ISBN: 978-85-8055-132-7.

Koesukwiwat, U.; Lehotay, S.J.; Mastovska, K.; Dorweiler, K.J.; Leepipatpiboon, N. Extension of the QuEChERS Method for Pesticide Residues in Cereals to Flaxseeds, Peanuts, and Doughs (2010). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(10): 5950–58. <https://doi.org/10.1021/jf902988b>.

Kresse, M.; Drinda, H.; Romanotto, A.; Speer, K. Simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, and metabolites as well as other contaminants in cereals by LC-MS/MS (2019). Journal of Chromatography B, 1117:86–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.04.013>.

Lacina, O.; Zachariasova, M.; Urbanova, J.; Vaclavikova, M.; Cajka, T.; Hajslova, J. Critical assessment of extraction methods for the simultaneous determination of pesticide residues and mycotoxins in fruits, cereals, spices and oil seeds employing ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (2012). Journal of Chromatography A, 1262:8–18.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.097>.

Leandro, C.C.; Hancock, P.; Fussell, R.J.; Keely, B.J. Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of priority pesticides in baby foods by tandem quadrupole mass spectrometry (2006). Journal of Chromatography A, 1103, 1,2006, 94–101.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.10.077>.

Lehotay, S.J.; Mastovská, K.; Yun, S.J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes (2005). J. AOAC Int. 88(2):630–38.
<https://doi.org/10.1093/jaoac/88.2.630>.

Lingfei, M.; Wang, Y.; Li, H.; Peng, F.; Qiu, B.; Yang, Z. Development of QuEChERS-DDLME method for determination of neonicotinoid pesticide residues in grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (2020). Food Chem., 331:127190. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127190>.

Maldaner, L.; Jardim, I.S.S.F. UHPLC – Uma abordagem atual: desenvolvimentos e desafios recentes (2012). Scientia Chromatographica. Instituto Internacional de Cromatografia. 4(3):197–207. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.014>.

Mastovska, K.; Dorweiler, K.J.; my, S.J.; Wegscheid J.S.; Szpylka, K.A. Pesticide Multiresidue Analysis in Cereal Grains Using Modified QuEChERS Method Combined with Automated Direct Sample Introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS Techniques. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58 (10), 5959-5972, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf9029892>.

Melo, M.G.; Carqueijo, A.; Freitas, A.; Barbosa, J.; Silva, A.S. Modified QuEChERS Extraction and HPLC-MS/MS for Simultaneous Determination of 155 Pesticide Residues in Rice (*Oryza sativa* L.) (2020). Foods, 9, 18. <https://doi.org/10.3390/foods9010018>.

Meurer, E.C. Espectrometria de massas para iniciantes (2020). ISBN: 978-65-86034-40-0.

Ministério da Agricultura e Pecuária. Consulta LMR - Painel de Consulta de Limites Máximos de Resíduos (LMR) (2024). <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/painel-consulta-lmr#:~:text=O%20Limite%20M%C3%A1ximo%20de%20Res%C3%ADduos,de%20agrot%C3%B3xicos%20permitida%20nos%20alimentos>.

Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 1.081, de 27 de setembro de 2023. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-n-1.081-de-27-de-setembro-de-2023-513474980>.

Ministério da Saúde. Guia Alimentar para a População Brasileira (2014). https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-brasil/publicacoes-para-promocao-a-saude/guia_alimentar_populacao_brasileira_2ed.pdf/view.

Ministério da Saúde. In natura, processados, ultraprocessados: conheça os tipos de alimento (2021). Saúde Brasil. <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-brasil/eu-quero-me-alimentar-melhor/noticias/2021/in-natura-processados-ultraprocessados-conheca-os-tipos-de-alimento>.

Monografias de agrotóxicos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Acesso em: janeiro de 2025. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>

Nguyen, T.D.; Lee, B.S.; Lee, B.R.; Lee, D.M.; Lee, G.H. (2007). A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) sample preparation method and gas

chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration (2007). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21:3115–3122. <https://doi.org/10.1002/rcm.3199>.

PARA. Programa de Análise de Resíduos de Pesticidas em Alimentos. Relatório dos resultados das análises de amostras monitoradas no ciclo 2023. Gerência-Geral de Toxicologia, 2024. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/relatorio-2013-para-2023>.

Pareja, L.; Fernández-Alba, A.R.; Cesio, V.; Heinzen, H. Analytical methods for pesticide residues in rice (2011). *Trends in Analytical Chemistry*. 30(2). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.001>.

Pareja, L.; Cesio, V.; Heinzen, H.; Fernández-Alba, A.R. Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC–MS/MS (2011). *Talanta*. 83(5):1613–22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.052>.

Payá, P.; Anastassiades, M.; Mack, D.; Sigalova, I.; Tasdelen, B.; Oliva, J.; Barba, A. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection (2007). *Anal Bioanal Chem*, 389, 1697–1714. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1610-7>

Picó, Y.; Blasco, C.; Font, G. Environmental and food applications of LC-tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview (2003). *MassSpectrometryReviews*, 23(1):45–85. <https://doi.org/10.1002/mas.10071>.

Prestes, O.D.; Friggi, C.A.; Adaime, M.B.; Zanella, R. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas (2009). *Química Nova*, 32(6):1620–34. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600046>.

Queiroz, S.C.N.; Ferracini, V.L.; Rosa, M.A. Validação de método multirresíduo para determinação de pesticidas em alimentos empregando QuEChERS E UPLC-MS/MS (2012). *Química Nova*, 35(1):185–92. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100032>.

RDC 37/2010. Resolução de Diretoria Colegiada nº 37, de 16 de agosto de 2010. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0037_16_08_2010.html.

RDC 185/2017. Resolução de Diretoria Colegiada nº 185, de 18 de outubro de 2017. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0185_17_10_2017.pdf.

Secretaria Especial para Assuntos Jurídicos. Lei nº 14.785 de 27 de dezembro de 2023. https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2023/lei/l14785.htm.

Shinde, R.; Shiragave, P.; Lakade, A.; Thorat, P.; Banerjee, K. Multi-residue analyses of captan, captafol, folpet and iprodione in cereals using liquid chromatography with

UNC. Global Food Research Program. Alimentos ultraprocessados: Uma ameaça global à saúde pública (2021). University of North Carolina at Chapel Hill. [UNC UPF Fact Sheet May2021 Portugues-1.pdf \(usp.br\)](#).

Yang, A.; El-Aty, A.M.A.; Park, J.H.; Godah, A.; Rahman, M.M.; Do, J.A.; Choi, O.J.; Shim, J.H. Analysis of 10 systemic pesticide residues in various baby foods using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (2014). Biomed Chromatogr; 28(6):735–41. <https://doi.org/10.1002/bmc.3092>.

41