



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JAMYLLLE FÁTIMA DE JESUS GOMES

ESTUDO COMPARATIVO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM TOMATES
COMERCIALIZADOS NO ESTADO DO CEARÁ

FORTALEZA

2022

JAMYLLE FÁTIMA DE JESUS GOMES

ESTUDO COMPARATIVO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM TOMATES
COMERCIALIZADOS NO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química, com habilitação industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Fátima Miranda Nunes.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G614e Gomes, Janylle Fátima de Jesus.
Estudo comparativo de resíduos de agrotóxicos em tomates comercializados no estado do Ceará /
Janylle Fátima de Jesus Gomes. – 2022.
50 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Profa. Dra. Fátima Miranda Nunes.
1. Agrotóxicos. 2. QuEChERS. 3. Tomates. I. Título.

CDD 540

JAMYLLLE FÁTIMA DE JESUS GOMES

ESTUDO COMPARATIVO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM TOMATES
COMERCIALIZADOS NO ESTADO DO CEARÁ

Monografia apresentada ao Curso de Química da
Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Química, com
habilitação industrial.

Aprovada em: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Fátima Miranda Nunes (Orientadora pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. Crisiana de Andrade Nobre
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nutec)

Me. Gladiane Santos da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Mauro e Janaina.

Aos meus avós, Mário e Clay.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por me dar força a cada novo dia.

Aos meus pais, Mauro e Janaina, e a minha avó, Clay, por não medirem esforços para que eu chegasse até aqui, por me incentivarem desde o início, confiando e me apoiando em cada passo e escolha, me ensinando a nunca desistir e superar as adversidades. Vocês são a razão de tudo, todo meu esforço é por vocês, e tudo que sou é graças a vocês.

Ao meu avô, Mário, que embora não esteja mais aqui, sonhou com este momento, e esteve presente em meu coração em cada fase e conquista. Será eternamente meu amor sem medidas.

Ao meu irmão, Janderson, aos meus tios e primos, que sempre foram base para minha caminhada, fonte de segurança, apoio, incentivo, em todos os âmbitos da minha vida. Nenhuma conquista teria sentido sem vocês para comemorar cada uma delas comigo, vocês são meu alicerce.

Ao meu namorado, Gregory, por toda parceria, paciência, ajuda e dedicação, esses 4 anos teriam sido mais difíceis sem sua companhia.

A minha amiga, Victoria, por me acompanhar nas etapas importantes da minha vida desde o ensino médio, por me ouvir, aconselhar, incentivar, por ser uma amiga incrível.

A minha amiga, Anne Carolayne, que me acompanhou durante toda a graduação, desde o primeiro semestre, uma grande amizade que ganhei nos meus anos de UECE e UFC.

Aos demais colegas que a graduação me proporcionou, por todos momentos de alegria, por toda ajuda e conhecimento compartilhado.

Ao Dr. Vitor Paulo, por ter aceitado me orientar, por estar sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas e pelos ensinamentos.

Ao Profa. Dra. Fátima Miranda, por ter se disponibilizado a me orientar, por esclarecer minhas dúvidas e por ser uma professora excepcional.

A banca examinadora, Me. Gladiane Santos e a Me. Crisiana de Andrade, por estarem dispostas a contribuir com meu trabalho.

A Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), por permitir a realização das atividades deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Instrumental (LQI), Cleidiane, Mairlane, Ivaniely, Denilson e Renata, por todo o ensinamento e por me acolherem tão bem.

A todos os professores do departamento de química, por todos os ensinamentos.

"Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos."

- Marie Curie.

RESUMO

O tomate é um fruto, todavia é estudado no grupo das hortaliças sendo uma das mais cultivadas e consumidas no Brasil e no mundo. Há diversas doenças causadas por fungos e bactérias que podem atingir o tomate, bem como, uma grande variedade de pragas que podem atingir o tomateiro desde o cultivo até a colheita, e por isso uma intensa pulverização com agrotóxicos nesta cultura é praticada com o intuito de proteger as plantações. Deste modo, frequentemente resíduos de agrotóxicos são encontrados em monitoramentos realizados em tomates. Este estudo teve como objetivo comparar a presença de resíduos de agrotóxicos em tomates orgânicos e tomates convencionais, e quantificar estes resíduos, comparando os resultados com a legislação nacional. Utilizando o método de extração QuEChERS citrato, foram analisadas oito amostras de tomate, sendo quatro de tomates orgânicos e quatro de tomates convencionais, por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS). Das quatro amostras de tomate orgânico (TOP, TOS, TOSL e TOPA), nenhuma apresentou resíduo de agrotóxico, sendo consideradas satisfatórias. Mas em três, das quatro amostras de tomate convencional (TNG, TNR, TNC e TNCR), foi detectado resíduo de agrotóxicos. As amostras TNG e TNR apresentaram clorpirifós nas concentrações 0,158mg/kg e 0,351 mg/kg, respectivamente, os valores encontrados estão dentro do limite máximo de resíduos permitido para a cultura do tomate, que é de 0,500 mg/kg, valor estabelecido pela RE N° 2.241 de 14 de setembro de 2005. Dessa forma, as amostras TNG, TNR e TNC foram consideradas satisfatórias. Já a amostra TNCR apresentou resíduos de bifentrina e permetrina, com concentrações de 0,130 mg/kg e 1,243 mg/kg, respectivamente. Esses valores encontrados estão acima do limite máximo de resíduos permitido pela RE N° 165 de agosto de 2003 para a cultura do tomate, que é de 0,020 para a bifentrina e de 0,500 mg/kg para a cipermetrina, a amostra TNCR foi a única considerada insatisfatória.

Palavras-chave: agrotóxicos; QuEChERS; tomates.

ABSTRACT

The tomato is a fruit, however it is studied in the group of vegetables, being one of the most cultivated and consumed in Brazil and in the world. There are several diseases caused by fungi and bacteria that can affect the tomato, as well as a wide variety of pests that can affect the tomato plant from cultivation to harvest, and therefore an intense spraying with pesticides in this culture is practiced in order to protect crops. Thus, pesticide residues are often found in monitoring carried out on tomatoes. This study aimed to compare the presence of pesticide residues in organic and conventional tomatoes, and to quantify these residues, comparing the results with national legislation. Using the QuEChERS citrate extraction method, eight tomato samples were analyzed, four from organic tomatoes and four from conventional tomatoes, by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). Of the four samples of organic tomato (TOP, TOS, TOSL and TOPA), none showed pesticide residue, being considered satisfactory. But in three of the four samples of conventional tomato (TNG, TNR, TNC and TNCR), pesticide residue was detected. The TNG and TNR samples showed chlorpyrifos at concentrations of 0.158 mg/kg and 0.351 mg/kg, respectively, the values found are within the maximum residue limit allowed for tomato cultivation, which is 0.500 mg/kg, a value established by the RE No. 2,241 of September 14, 2005. Thus, the TNG, TNR and TNC samples were considered satisfactory. The TNCR sample showed residues of bifenthrin and permethrin, with concentrations of 0.130 mg/kg and 1.243 mg/kg, respectively. These values found are above the maximum residue limit allowed by RE N° 165 of August 2003 for tomato crops, which is 0.020 for bifenthrin and 0.500 mg/kg for cypermethrin, the TNCR sample was the only one considered unsatisfactory .

Keywords: pesticides; QuEChERS; tomatoes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Tomate.....	21
Figura 2	– Dano causado por mosca-branca em frutos do tomate.....	23
Figura 3	– Dano causado por traça-do-tomateiro em frutos do tomate.....	23
Figura 4	– Fórmula estrutural acefato.....	24
Figura 5	– Fórmula estrutural bifentria.....	25
Figura 6	– Fórmula estrutural cipermetrina.....	26
Figura 7	– Fórmula estrutural clorpirifós.....	26
Figura 8	– Fórmula estrutural imidacloprido.....	27
Figura 9	– Fórmula estrutural tubeconazol.....	27
Figura 10	– Instrumentação CG-MS.....	30
Figura 11	– Após a etapa de extração/particionamento.....	33
Figura 12	– Após a etapa de clean-up.....	34
Figura 13	– Fluxograma QuEChERS citrato.....	34
Figura 14	– Cromatógrafo a gás acoplado espectrômetro de massa.....	35
Figura 15	– Cromatograma da mistura dos padrões analíticos dos agrotóxicos 2 mg L ⁻¹	36
Figura 16	– Cromatograma amostra TNG.....	37
Figura 17	– Cromatograma do agrotóxico clorpirifós.....	37
Figura 18	– Espectro de massas do agrotóxico clorpirifós.....	37
Figura 19	– Cromatograma amostra TNC.....	38
Figura 20	– Cromatograma amostra TNCR.....	38
Figura 21	– Cromatograma do agrotóxico bifentrina.....	38
Figura 22	– Espectro de massas do agrotóxico bifentrina.....	39
Figura 23	– Cromatograma do agrotóxico cipermetrina.....	39
Figura 24	– Espectro de massas do agrotóxico cipermetrina.....	39
Figura 25	– Cromatograma amostra TNR.....	40
Figura 26	– Cromatograma do agrotóxico clorpirifós.....	40
Figura 27	– Espectro de massas do agrotóxico clorpirifós.....	40
Figura 28	– Cromatograma amostra TOP.....	41
Figura 29	– Cromatograma amostra TOS.....	41

Figura 30 – Cromatograma amostra TOSL.....	41
Figura 31 – Cromatograma amostra TOPA.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos, baseada na DL ₅₀	20
Tabela 2 – Principais pragas que causam danos aos tomateiros	22
Tabela 3 – Alguns agrotóxicos permitidos em tomates.....	24
Tabela 4 – Nomenclatura das oito amostras analisadas.....	32
Tabela 5 – Composição de cada Solução-Padrão Mix.....	32
Tabela 6 – Tabela modo SIM e tempo de retenção.	42
Tabela 7 – Resultados da análise quantitativa das amostras TNG, TNCR e TNR.....	43
Tabela 8 – Dados utilizados para cálculo das concentrações da tabela 7... ..	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BPA	Boas Práticas Agrícolas
CEN	European Committee for Standardization
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
DL ₅₀	Dose Letal
D-SPE	Dispersive Solid Phase Extraction
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
GCB	Graphitized Carbon Black
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente dos Recursos Naturais Renováveis
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
IDA	Ingestão Diária Aceitável
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite Máximo de Resíduos
LQ	Limite de Quantificação
LQI	Laboratório de Química Instrumental
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
OIT	Organização Internacional do Trabalho
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PSA	Primary Secondary Amine
SIM	Selected Ion Monitoring

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivo Específico	15
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Agrotóxicos	16
3.1.1	<i>Histórico de uso</i>	16
3.1.2	<i>Legislação de agrotóxicos no Brasil</i>	16
3.1.3	<i>Classificação</i>	18
3.1.4	<i>Efeitos na saúde e no meio ambiente</i>	19
3.2	Tomates	20
3.2.1	<i>Pragas na cultura do tomate</i>	21
3.2.2	<i>Agrotóxicos no tomate</i>	23
3.3	QuEChERS	27
3.4	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa	28
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	Lavagem das vidrarias e vials	31
4.2	Obtenção dos tomates orgânicos e convencionais	31
4.3	Preparo da Solução-Padrão de Agrotóxicos Mix	32
4.4	Obtenção do extrato de tomates orgânicos e convencionais	33
4.5	Análise no GC-MS	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Análise qualitativa dos agrotóxicos por CG-MS	36
5.2	Análise qualitativa dos agrotóxicos por CG-MS	42
5.3	Análise Comparativa	44
6.	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Agrotóxicos são substâncias utilizadas para combater pragas, larvas, insetos e germes em alimentos e são manejadas no Brasil, tanto no meio rural quanto no meio urbano, tendo como objetivo evitar a proliferação de doenças nas culturas com potencial dano ao ser humano. Todavia, os agrotóxicos devem ser utilizados de maneira controlada pelos riscos que seus resíduos podem causar nos alimentos (BRASIL, 2002; INCA, 20).

Mesmo protegendo as plantações de pragas e doenças, os agrotóxicos ao serem utilizados frequentemente e de maneira incorreta, também podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente, como contaminação de solos agrícolas, alimentos, águas subterrâneas e águas superficiais. Em graves casos de contaminação, o uso destes meios podem se tornar inviáveis, bem como, podem causar riscos como intoxicação a organismos terrestres e aquáticos ao consumirem alimentos e água contaminados (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). A intoxicação por agrotóxicos à saúde humana dependerá da forma de exposição ao produto químico, do tempo em que o indivíduo foi exposto e da quantidade da exposição. De acordo com a Anvisa, os agrotóxicos podem causar efeitos agudos, subagudos e crônicos (ANVISA, 2022), além da grande preocupação com intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

O tomate é classificado como um fruto, mas é estudado no grupo das hortaliças e estima-se que ocupa o segundo lugar entre as hortaliças mais cultivadas no mundo e o primeiro em volume industrializado (CONAB, 2019). De acordo com Horto Info da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), com 3.753.595 kg de tomate o Brasil estava entre os dez maiores produtores de tomate do mundo no ano de 2020, atrás da China, Índia, Turquia, EUA, Egito, Itália, Irã, Espanha e México (FAO, 2022). O estado do Ceará foi 7º maior produtor de tomate do Brasil no ano de 2017 (CONAB, 2019). Por ser uma cultura tão explorada, existe uma grande variedade de doenças e pragas que podem atingir o cultivo dessa fruta, o que torna o uso intensivo de agrotóxicos frequente nas plantações de tomate (EMBRAPA, 2022). Os resíduos desses agrotóxicos são frequentemente encontrados em monitoramentos realizados nesses frutos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Analisar a presença de resíduos de agrotóxicos e quantificar estes resíduos encontrados, em oito amostras de tomates comercializados no estado do Ceará, sendo quatro de tomates orgânicos e quatro de tomates convencionais.

2.2 Objetivos específicos

- Adquirir e estudar o cromatograma dos extratos de tomates orgânicos e convencionais;
- Quantificar os agrotóxicos encontrados nas amostras e comparar com Limite Máximo de Resíduos (LMR) em culturas de tomate estabelecido pela legislação nacional;
- Analisar e comparar a presença de agrotóxicos em tomates convencionais e orgânicos comercializados em locais distintos no estado do Ceará;
- Comparar a presença de agrotóxicos em tomates convencionais e orgânicos cultivados nos mesmos locais no estado do Ceará, mas em datas distintas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Agrotóxicos

3.1.1 Histórico de uso

O homem sempre procurou na natureza fontes de alimento e sustento, e no início do século 20, com o aumento da população e o adensamento das cidades, houve também um aumento na demanda de alimentos, havendo a necessidade de um manejo mais eficiente das diversas culturas (FARIA, 2003). A partir daí iniciou-se a utilização de componentes químicos que aumentassem a produção final e que aparentemente, eram nocivos apenas aos praguicidas presentes nas plantações, diminuindo a presença destes. Todavia, com o passar do tempo, soube-se que essas substâncias também podiam afetar os seres humanos (ANDREOLI, et al., 2007).

Os chineses, no início do século 19, misturavam arsênico e água e utilizavam para o controle de insetos. Neste século, descobriu-se também a capacidade, que algumas substâncias vindas de plantas possuíam, de controlar diversas pragas (EMBRAPA, 2007). Já durante a primeira guerra mundial, a Alemanha foi impossibilitada de importar adubos nitrogenados, pois explosivos poderiam ser fabricados a partir destes compostos, assim os alemães começaram a produzir e, ao fim da guerra, haviam estoques de nitratos, que os agricultores foram obrigados a usar (BERTOTTI, 2020). Na segunda guerra mundial (1939-1945), inúmeras substâncias químicas foram sintetizadas para fins militares, porém, ao descobrirem efeitos biocidas nestas substâncias, o uso destes auxiliares agrícolas se intensificaram (SANTOS; POLINARSKI, 2012). Em 1939 a capacidade inseticida do DDT, um agrotóxico organoclorado (EMBRAPA, 2006), foi descoberta por Paul Muller, que recebeu o Nobel da química por isto. Assim, ao fim da segunda guerra mundial, indústrias norte-americanas começaram a produzir agrotóxicos com finalidade industrial (SANTOS; POLINARSKI, 2012). No Brasil, o DDT chegou em 1947, iniciando a utilização de agentes químicos organossintéticos, mas foi a partir da década de 1960, com a revolução verde, que chegaram novas tecnologias agrícolas, com amplo uso dos agrotóxicos, com a finalidade de aumentar a produção e diminuir doenças e pragas nas plantações (EMBRAPA, 2006).

3.1.2 Legislação de agrotóxicos no Brasil

No Brasil, a ampla utilização de agrotóxicos teve início na década de 70 trazendo a ideia de que os agrotóxicos garantiriam a produção de alimentos para combater a fome e com o inofensivo nome de "defensivos agrícolas", ganhando assim diversos incentivos financeiros. (SILVA, 2017). Com a utilização em larga escala, veio a necessidade de regulamentação do uso de agrotóxicos (SOARES; FREITAS; COUTINHO, 2005).

Disposto na Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989:

Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

O Brasil é um dos principais produtores de alimento do mundo e tem 90% de sua produção agrícola atrelada à utilização de agrotóxicos, o que o faz, em escala mundial, ser o país que mais consome agrotóxicos desde 2008 (REICHERT et al., 2015). Os tipos de agrotóxicos mais utilizados no Brasil são os herbicidas, que representam 50% da utilização total, seguido por inseticidas, fungicidas e acaricidas. Somente em 2001, de 158,7 mil toneladas de agrotóxicos utilizados no Brasil, 91,8 mil toneladas correspondiam ao uso de herbicidas. (IBGE, 2004).

De acordo com a legislação brasileira, o uso de agrotóxicos no Brasil depende das diretrizes e exigências impostas pelos órgãos competentes, assim, ligados à agricultura tem-se o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), ligados ao meio ambiente, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e ligados à saúde, cabe a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (INC, 2019).

Disposto pelo decreto Nº 4.074, de 4 de Janeiro 2002, Capítulo III, Seção I:

Os agrotóxicos, seus componentes e afins só poderão ser produzidos, manipulados, importados, exportados, comercializados e utilizados no território nacional se previamente registrados no órgão federal competente, atendidas as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente.

Outrossim, ao MAPA compete controlar e a fiscalizar a produção, a importação e exportação de agrotóxico. Aos Estados compete a fiscalização do uso e consumo, fiscalização estabelecimentos que comercializam agrotóxicos, da devolução e destinação adequada das embalagens vazias dos produtos impróprios ou em produtos que não se usam mais, do transporte interno de agrotóxicos e destinação final aos produtos e embalagens (MPSP, 2018).

À ANVISA e ao MAPA cabe avaliar e classificar os agrotóxicos toxicologicamente, cada um na sua área de competência, porém compete à ANVISA monitorar os resíduos de agrotóxicos em alimentos, estabelecer intervalo de segurança de cada ingrediente ativo de agrotóxico para cada cultura agrícola e o Limite Máximo de Resíduos (LMR), que é quantidade máxima de resíduo de agrotóxico aceita em alimentos. É um parâmetro agrônômico relacionado ao uso adequado do agrotóxico pelo agricultor, expresso em miligrama de resíduo por quilograma de alimento (mg/kg), que indica o potencial risco à saúde do consumidor. Também é necessário realizar avaliações de risco, em que se compara a exposição esperada com parâmetros de referência toxicológicos agudos e crônicos. (ANVISA, 2019; MAPA, 2014).

Com intuito de promover a qualidade dos alimentos em relação ao uso de agrotóxicos, a ANVISA desenvolveu o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), com o objetivo de avaliar os produtos consumidos pela população, avaliar uso inadequado e não autorizado de agrotóxico nas mais diversas culturas agrícolas, estimular Boas Práticas Agrícolas (BPA) e reavaliar estudos apresentados com a finalidade registrar agrotóxicos (ANVISA, 2019).

3.1.3 Classificação

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com sua química origem como orgânicos — como organofosforados e organoclorados, e inorgânicos — com composição à base de arsênio, tálio, bário, fósforo, ferro, chumbo, mercúrio, zinco, cobre, etc. (BAIRD, 2002).

Há também a classificação de acordo com a finalidade do agrotóxico, ou seja, será definido em função da ação que ele causará para determinada praga. Assim, podem ser: acaricidas, para controle de ácaros; bactericidas, para controle de bactérias; inseticidas, para

controle de insetos; raticidas, para controle de roedores; vermífugos, para controle de vermes, entre outros (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com sua toxicidade (Tabela 1) e os efeitos na saúde dos seres humanos. A princípio classificavam-se em 4 classes de riscos, mas, em 2019, a ANVISA, reclassificou os agrotóxicos em seis classes de danos à saúde humana: extremamente tóxicos, altamente tóxicos, moderadamente tóxicos, pouco tóxicos, improvável de causar dano agudo e não classificado. Cada produto contém rótulos desses produtos, além das cores que representam cada classe, são indicadas também as doses de letalidade de cada uma. (ANVISA, 2019)

O grau de toxicidade é medido pela DL₅₀, que é a dose da substância química suficiente para matar 50% da população testada após intoxicação oral ou dérmica, expressa-se em miligramas da substância por quilograma de peso do corpo do animal intoxicado. (ANVISA, 2019).

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos, baseada na DL₅₀.

	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERADAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
ORAL	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
DÉRMICA	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
INALATÓRIA	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	VERMELHO	VERMELHO	AMARELO	AZUL	AZUL	VERDE

Fonte: Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva, 2019

3.1.4 Efeitos na saúde e no meio ambiente

Resíduos de agrotóxicos podem afetar de maneira severa tanto o meio ambiente quanto as pessoas, principalmente os agricultores, que estão constantemente em contato direto com manipulação e a aplicação destas substâncias (LONDRES, 2012). Os efeitos desta intoxicação podem ser a curto e a longo prazo e pesquisas apontam sintomas de saúde como dificuldades respiratórias, problemas de memória e de pele, alteração no funcionamento do fígado e dos rins, alteração nos hormônios dos ovários, próstata e tireoide, infertilidade, etc (ANVISA, 2022). Segundo a Organização Internacional do Trabalho (OIT), por ano, há 70 mil casos de intoxicação por agrotóxicos que evoluem para o óbito e outros 7 milhões de casos de intoxicação que causam doenças que não são fatais. (CARNEIRO *et al.*, 2015).

A intoxicação por agrotóxicos pode gerar danos agudos, que são de aparecimento rápido, minutos ou horas após o contato excessivo com produto químico, e pode se classificar em intoxicação aguda leve — irritação e coceira na pele, dor de cabeça, náusea, tontura leve, etc —, intoxicação aguda moderada — cefaléia intensa, vômitos, cólicas abdominais, fraqueza generalizada, salivação e sudorese aumentadas, etc — e intoxicação aguda grave — arritmias cardíacas, insuficiência respiratória, edema agudo de pulmão, pneumonite química, convulsões, alterações da consciência, choque, coma, podendo evoluir para a morte (SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DO PARANÁ, 2006).

A intoxicação crônica ocorre por meio de um contato por um longo período de tempo, em que a pessoa é exposta a uma baixa quantidade de agrotóxicos repetidas vezes por período prolongado (ANVISA, 2022). A manifestação dos efeitos da intoxicação crônica pode aparecer das mais diversas formas: dificuldade para dormir, depressão, aborto, impotência, problemas respiratórios graves, alteração do funcionamento do fígado e dos rins, anormalidade da produção de hormônios da tireoide, dos ovários e da próstata, incapacidade de gerar filhos, etc. (ANVISA, 2022).

No meio ambiente também há inúmeros impactos dos agrotóxicos, no solo podem causar contaminação e, até mesmo desertificação se não for aplicado com os cuidados corretos. Ao ser utilizado de forma intensa, pode alcançar lençóis freáticos e aquíferos, comprometer a equilíbrios biológicos e ecológicos, alguns de forma irreversível (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). Neste âmbito, o monitoramento ambiental de agrotóxicos, torna-se imprescindível para acompanhar o impacto real da utilização destes meios.

3.2 Tomate

O tomate (*Solanum lycopersicum*) (Figura 1) é uma fruta que teve origem na América do Sul, na Cordilheira dos Andes, e é uma das hortaliças mais consumidas do mundo, seja *in natura*, em saladas, purês, molhos, doces, geleias ou sucos. É uma planta que pertence à família Solanaceas, assim como o pimentão e a berinjela. O Brasil, além de um grande consumidor, é um dos principais produtores de tomate. Pode ser cultivado nas mais diversas regiões do Brasil, mas em determinados períodos do ano, levando em consideração fatores como: a variação da temperatura, a altitude, a distribuição de chuvas (EMBRAPA, 1993). É preferencialmente cultivado em épocas com pouca precipitação pluvial ou em locais de pouca precipitação pluvial, e também baixa umidade relativa (EMBRAPA,1993).

Figura 1 - tomate.



Fonte: EMBRAPA, 2013

A cor vermelha do tomate, indica alto teor de licopeno, substância antioxidante, que age inibindo radicais livres. É fonte de vitaminas de vitamina C, sais minerais, carboidratos, fibras e ácidos fenólicos. Diversos benefícios são atribuídos ao tomate como: redução do risco de câncer próstata, câncer de estômago e câncer de mama; redução do colesterol, do risco de aterosclerose e de doenças cardiovasculares; fortalecimento do sistema imunológico; melhoramento na saúde da pele e do fluxo sanguíneo; e formação de colágeno (EMBRAPA, 2012).

3.2.1 Pragas na cultura do tomate

O tomate é um alimento sensível a várias doenças (Tabela 2), e há uma grande variedade de pragas que podem atingir o tomateiro nas mais diversas fases, desde do cultivo até a colheita, causando danos aos frutos, folhas, galhos e troncos de diversos modos, tornando imprópria a comercialização e o consumo do fruto após a colheita (EMBRAPA, 2022). Se exposto a altos níveis de chuva e alta umidade relativa, a cultura do tomate fica suscetível também ao aparecimento de doenças causadas principalmente por fungos e bactérias, e a constante pulverização de agrotóxicos, torna-se imprescindível (EMBRAPA, 2022).

Tabela 2 - Principais pragas que causam danos aos tomateiros.

PRAGA	NOME CIENTÍFICO	CLASSIFICAÇÃO
Broca pequena	<i>Neoleucinodes elegantalis</i>	Inseto
Broca grande	<i>Helicoverpa zea</i>	Inseto
Mosca- branca	<i>Bemisia tabaci</i>	Inseto
Traça-do-tomateiro	<i>Tuta absoluta</i>	Inseto
Tripes	<i>Frankliniella spp. e Thrips spp.</i>	Inseto
Ácaros-do-bronzeamento	<i>Aculops lycopersici</i>	Ácaros

Fonte: EMBRAPA, 2006

Altas e frequentes dosagens de agrotóxicos para combater a traça-do-tomate, atingem também a broca grande, o que diminui o risco destas pragas nas plantações. Sem esse controle químico, o dano causado pela broca grande aos frutos poderia chegar a 80%. Bem como, para combater a broca pequena, é necessário pulverizações desde o florescimento, pois esta praga cresce no interior do fruto, alimentando-se da polpa (EMBRAPA, 2022).

A mosca-branca (Figura 2) se desenvolve e se dispersa facilmente em períodos secos, causando danos tanto por se alimentarem da seiva da planta sadia, quanto por sugarem o fruto, injetando toxinas, comprometendo todo o fruto, causando perda de folhas e de até 50% dos frutos, etc. A traça-do-tomateiro (Figura 3) é uma das pragas mais importantes na cultura do tomate, também se desenvolve em períodos secos e quase desaparece em períodos de chuva, as larvas se alimentam do interior das folhas, podendo destruir quase todas as folhas e de 25-30% dos frutos. Para o controle destas pragas, é necessário que o controle químico

seja feito de forma racional, o uso descontrolado destes produtos pode causar efeito adverso, aumentando a população de pragas (EMBRAPA, 2022).

Figura 2 - Dano causado por mosca-branca em frutos do tomate.



Fonte: EMBRAPA, 2006

Figura 3 - Dano causado por traça-do-tomateiro em frutos do tomate.



Fonte: EMBRAPA, 2014

3.2.2 Agrotóxicos no tomate

No relatório do ano de 2007 do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), o tomate foi a hortaliça com mais resíduos agrotóxicos acima do permitido (ANVISA, 2008). De acordo com a ANVISA, há, atualmente, 123 agrotóxicos liberados para uso nas plantações de tomate, cada um possui um Limite Máximo de Resíduos de acordo com a cultura do tomate (ANVISA, 2022). Na tabela 3 são citados alguns dos agrotóxicos que aparecem mais recorrentemente em relatórios do PARA, permitidos na cultura do tomate:

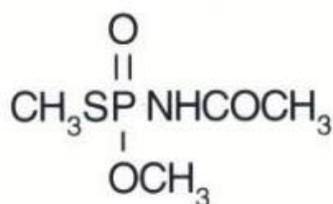
Tabela 3 - Alguns agrotóxicos permitidos em tomates.

AGROTÓXICOS	LMR (mg/kg)	INTERVALO DE SEGURANÇA
Acefato	0,020	35 dias
Bifentrina	0,020	6 dias
Cipermetrina	0,500	10 dias
Clorpirifós	0,500	21 dias
Imidacloprido	0,500	7 dias
Tebuconazol	0,300	7 dias

Fonte: ANVISA, 2020

Acefato (Figura 4) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico dos organofosforados, sua classificação agrônômica é inseticida e acaricida, já na toxicológica, encontra-se na categoria IV, ou seja, pouco tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,0012 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA, 2020). Os efeitos da intoxicação podem variar muito quanto à gravidade e a duração de sintomas, em geral, surgem poucas horas após a exposição. Na maioria dos casos, observam-se distúrbios neurocomportamentais, efeitos gastrintestinais, respiratórios e dérmicos, apresentando sintomas como: náusea, vômito, diarreia, dor abdominal, tremores, taquicardia, sudorese, desorientação, tosse, congestão e pneumonia. Irritação e reações na pele, como inchaço, urticária, vermelhidão e erupções, também são relatadas (CETESB, 2020).

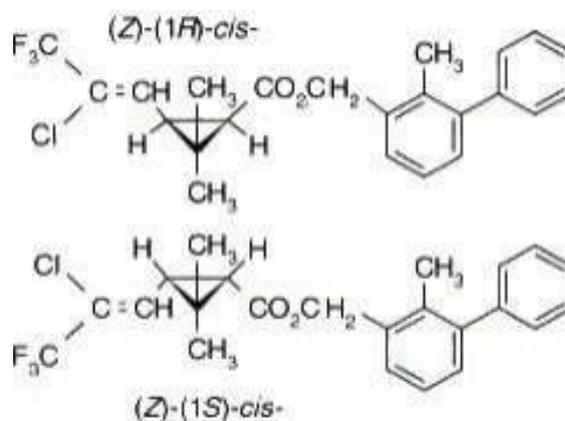
Figura 4 - Fórmula estrutural acefato.



Fonte: ANVISA, 2020

Bifentrina (Figura 5) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico dos piretróides, sua classificação agrônômica é inseticida, formicida e acaricida, já natotoxicológica, encontra-se na categoria IV, ou seja, pouco tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,020 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA,2021). Intoxicação por bifentrina, reações alérgicas na pele, como erupções cutâneas, entorpecimento, queimação e formigamento, podendo provocar danos aos órgãos do sistema nervoso. Têm-se também sintomas de superexposição, que incluem sangramento do nariz, tremores e convulsões (ALBAUGH, 2019).

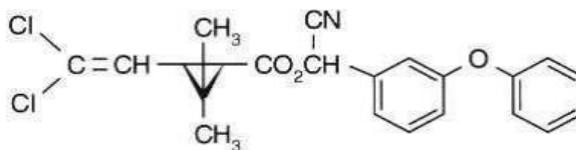
Figura 5 - Fórmula estrutural bifentrina.



Fonte: ANVISA, 2021

Cipermetrina (Figura 6) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico dos piretróides, sua classificação agrônômica é inseticida e formicida, já na toxicológica, encontra-se na categoria II, ou seja, altamente tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,05 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA,2021). A taxa de envenenamento por piretróides é baixa, os efeitos da intoxicação aparecem rapidamente, em geral, em minutos: dor de garganta, náuseas e vômitos, dores na região abdominal, podem surgir também de úlceras bucais e dificuldade para deglutir. Já efeitos sistêmicos como tonturas, dores de cabeça, fadiga e até mesmo convulsões e coma, podem se manifestar em horas, geralmente, de 4 a 48 horas após o momento de exposição ao agrotóxico (BRADBERRY et al., 2005).

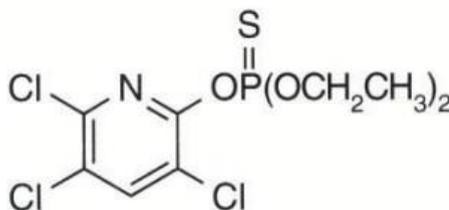
Figura 6 - Fórmula estrutural cipermetrina.



Fonte: ANVISA, 2021

Clorpirifós (Figura 7) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico dos organofosforados, sua classificação agrônômica é inseticida e formicida, já na toxicológica, encontra-se na categoria II, ou seja, altamente tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,01 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA,2021). Deste modo, o clorpirifós pode causar graves intoxicações e riscos à saúde, alguns sintomas da intoxicação por clorpirifós são: cefaléia, diminuição da memória, alteração de sono, fraqueza, fadiga, perda de apetite, inconsciência, pois a inalação ou ingestão deste pesticida afeta o sistema nervoso, o sintomas dependerão da quantidade a qual a pessoa foi exposta e o tempo da exposição (CCIn, 2000).

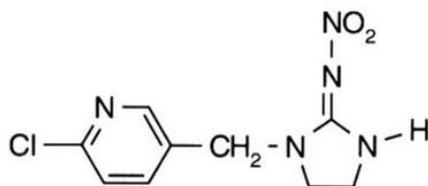
Figura 7 - Fórmula estrutural clorpirifós.



Fonte: ANVISA, 2022

Imidacloprido (Figura 8) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico dos neonicotinóides, sua classificação agrônômica é inseticida, já na toxicológica, encontra-se na categoria V, ou seja, improvável de causar dano agudo. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,05 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA,2021). A intoxicação por ingestão de imidacloprido pode causar os seguintes sintomas: tontura, sonolência, tremores e espasmos. Têm-se também sintomas de superexposição, que incluem diarreia, falta de coordenação e perda de peso (CABALLERO, 2022).

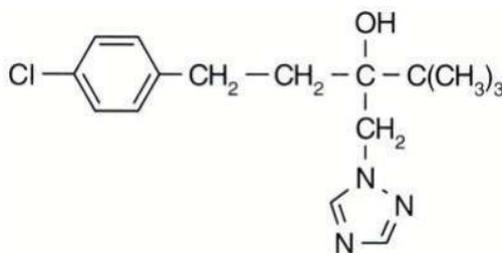
Figura 8 - Fórmula estrutural imidacloprido.



Fonte: ANVISA, 2021

Tebuconazol (Figura 9) é um agrotóxico que pertence ao grupo químico do triazol, sua classificação agrônômica é fungicida, já na toxicológica, encontra-se na categoria IV, ou seja, pouco tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) deste composto é estabelecida em 0,03 mg/kg p. c. (peso corporal) (ANVISA,2021). Apesar de ser considerado seguro para humanos dentro dessas condições de baixo consumo, tem-se uma preocupação quanto ao uso desse agrotóxico já que foi reportada a sua capacidade em causar malformações em células animais, tanto in vivo quanto in vitro. Visto que os trabalhadores rurais estão em contínua exposição a agrotóxicos por aplicação dos mesmos, ou simplesmente por estarem em contato direto com as plantas na coleta de frutos. (TRENTO, 2017).

Figura 9 - Fórmula estrutural tebuconazol.



Fonte: ANVISA, 2021

3.3 QuEChERS

O método QuEChERS é um método moderno de preparo de amostra para determinação de multirresíduos de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. Desde sua introdução em 2003 por Anastassiades e Lehotay et al, o método QuEChERS - Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe

(rápido, fácil, barato, eficaz, robusto, seguro) provou ser eficaz e conveniente para a análise de vários pesticidas em produtos agrícolas. Em 2007 o método QuEChERS acetato foi adotado pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists) como método oficial. Nesse método, com a finalidade de melhorar os percentuais de recuperação, foi proposto o tamponamento utilizando acetato de sódio. Outro método muito usado é QuEChERS citrato, onde o tamponamento é promovido por uma mistura de citrato de sódio tribásico di-hidratado e hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado, ele foi oficializado pelo European Committee for Standardization (CEN) como método de referência na união europeia (PRESTES, ADAIME, ZANELLA, 2011):

A metodologia de extração do QuEChERS se divide em três fases: extração, partição e limpeza. A extração é realizada com acetonitrila como solvente, proporcionando a extração de uma ampla faixa de pesticidas de diferentes polaridades. A adição de sais para promover o efeito salting out. Para diminuir a solubilidade dos compostos polares na fase aquosa, aumentando a recuperação destes analitos polares, é utilizado cloreto de sódio. Já por possuir grande capacidade de remover água em relação a outros sais, utiliza-se sulfato de magnésio, pois ao reduzir o volume da fase aquosa, o $MgSO_4$ se hidrata de forma exotérmica, aquecendo a amostra, e, assim, favorecendo a extração. A última etapa é o clean-up (limpeza) que é de fundamental importância, para evitar que compostos não-voláteis da matriz fiquem na coluna cromatográfica e no sistema de injeção, que é feita por D-SPE (Dispersive Solid Phase Extraction), pode utilizar-se GCB (Graphitized Carbon Black), PSA (Primary Secondary Amine), C18 (octadecilsiloxano), $MgSO_4$, misturas destes e outros. PSA que é uma amina primária secundária com elevado efeito quelante, muito eficaz na remoção de ácidos orgânicos presentes em alimento, como os ácidos graxos, porém, é ineficaz na remoção da clorofila, deste modo, para remoção da clorofila, utiliza-se GCB. O $MgSO_4$ reduz a polaridade do extrato final, age na remoção de água, facilitando a precipitação de co-extrativos polares (PRESTES, ADAIME, ZANELLA, 2011).

3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

Ao ser acoplada à sistemas distintos de detecção, a cromatografia, torna-se uma ferramenta analítica com melhor desempenho para a identificação e quantificação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, bem como, uma das técnicas mais utilizadas (CHIARADIA;

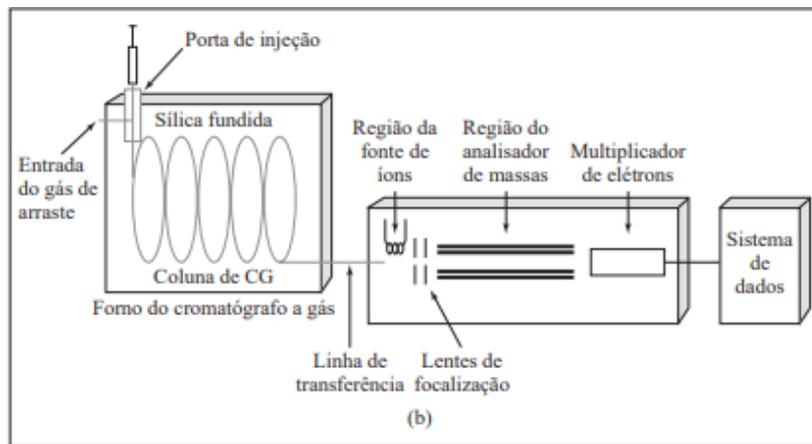
COLLINS; JARDIM; 2008). A cromatografia é uma das técnicas analíticas de separação e quantificação mais utilizadas, sendo possível determinar várias substâncias simultaneamente em uma única análise. Assim, esta técnica baseia-se na distribuição diferencial, em que os analitos têm interações diferentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Um cromatógrafo a gás é composto por (i) sistema de gás de arraste onde esse gás que funcionará como fase móvel de arraste que deve ser quimicamente inerte e altamente puro, o gás ou a mistura de gases devem ser compatíveis com o sistema de detecção; (ii) sistema de injeção da amostra que poderá ocorrer através da utilização de uma seringacalibrada ou injetor automático; (iii) coluna que podem ser recheadas ou tubulares (aberta ou fechada) com comprimento variando de 2 a 50 metros ou mais; (iv) detector que deve seguir algumas características como ideais, como boa sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade, resposta linear em várias ordens de grandeza, faixa de temperatura até pelo menos 400 °C, tempo de resposta curto, alta confiabilidade, facilidade de uso, apresentar respostas similares em mais de uma classe de solutos e não destruir a amostra (SKOOG, 2009).

O espectrômetro de massas é um dos detectores mais poderosos utilizados para a cromatografia gasosa, ele é capaz de medir a razão massa/carga (m/z) de íons que são formados pela amostra. O seu sistema é composto por (i) sistema de introdução, onde a amostra está no estado gasoso, (ii) fonte de ionização que ioniza a amostra com energia suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas, produzindo fragmentos que são denominados íons moleculares, (iii) analisador de massas que separa os íons de massas atômicas, (iv) detector que detecta os íons e (v) processador de sinal que gera um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon x sua razão massa/carga (m/z).

Deste modo, tem-se que vinda do português cromatografia gasosa e do inglês mass spectrometry, a junção da cromatografia a gás com a espectrometria de massas é conhecida como CG-MS. Em CG-MS (Figura 10), durante o experimento cromatográfico, o espectrômetro de massas faz diversas varreduras nas massas, ou seja, se a corrida é realizada em minutos, o espectrômetro fará varredura durante os segundos. Assim, o resultado pode ser dado de diversas formas: pelo modo SIM (monitoramento de íon selecionado), em que se monitora um único valor; por um cromatograma do total de íons ou por um espectro de massa em um determinado momento da eluição (SKOOG, 2009).

Figura 10 – Instrumentação CG-MS



Fonte: SKOOG, 2009.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos executados para a elaboração deste trabalho foram realizados no Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). O LQI realiza análise de multiresíduos de agrotóxicos em frutas, hortaliças em água por cromatografia gasosa e por cromatografia líquida, bem como, realiza análise de metais pesados utilizando ICP-OES.

4.1 Lavagem das vidrarias e vials

As vidrarias utilizadas foram lavadas com água duas vezes, lavadas com detergente neutro duas vezes, enxaguadas três vezes com água corrente, em seguida, foram enxaguadas com água destilada duas vezes e com água deionizada (Milli-Q) duas vezes. As vidrarias permaneceram sob secagem expostas ao ar livre.

Os vials utilizados foram lavados com água corrente duas vezes, em seguida, foram colocados em um béquer de 500 mL com água corrente suficiente para submergi-los, adicionou-se detergente neutro, e, deixou-se por 15 minutos no ultrassom. Ao fim, lavou-se diversas vezes com água corrente para remover todo o sabão, e, após, lavou-se com água destilada. Em seguida, os vials foram colocados em um béquer de 500 mL com água destilada suficiente para submergi-los, e deixados no ultrassom por mais 15 minutos. Ao fim, lavou-se com água deionizada (Milli-Q) três vezes, e passou-se acetona grau cromatográfico em pequenas porções. Os vials permaneceram sob secagem expostas ao ar livre.

4.2 Obtenção dos tomates orgânicos e convencionais

Foram adquiridos aproximadamente 2 kg das amostras de tomates convencional e orgânico, comercializados em diferentes localidades do Estado do Ceará. A tabela 4 apresenta os códigos dessas amostras e a procedência de seu cultivo.

Tabela 4 - Nomenclatura das oito amostras analisadas

TOMATE CONVENCIONAL	Local de cultivo	TOMATE ORGÂNICO	Local de cultivo
TNCR	Maracanaú-CE	TOP	Baturité-CE
TNR	Maracanaú-CE	TOS	Baturité-CE
TNG	Guaramiranga-CE	TOSL	Tianguá-CE
TNC	Ubajara-CE	TOPA	Itaitinga-SP

Fonte: autor.

As amostras TNCR e TNR foram cultivadas no mesmo sítio em datas distintas, na cidade de Maracanaú-CE, assim como as amostras TOP e TOS que foram cultivadas na cidade de Baturité-CE.

4.3 Preparo da Solução-Padrão de Agrotóxicos Mix

Em um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se uma alíquota de 20 µL da solução estoque individual de 1000 mg.L⁻¹, para obter Solução-Padrão de Agrotóxicos Mix 2,0 mg.L⁻¹ referente ao Mix 1, Mix 2 e Mix 3 (Tabela 5). Aferiu-se o balão com metanol e transferiu-se para um vial de vidro, tampou-se e identificou-se.

Tabela 5 - Composição de cada Solução-Padrão Mix.

MIX 1 (15 compostos)	MIX 2 (15 compostos)	MIX 3 (12 compostos)
Atrazina	β-Ciflutrina	4,4'-DDD
Azoxistrombina	Bupropenzina	4,4'-DDE
Bifentrina	Clorpirifós	4,4'-DDT
Cipermetrina	Crezoxim-metil	Alacloro
Ciproconazol	Fention	Aldrin
Clorotalonil	Heptacloro	Ametrina
Deltametrina	l-Cialotrina	Clordano

Difenoconazol	Malation	Dieldrin
Endossulfan	Metalaxil-M	Endossulfan Sais
Pendimentalina	Mirex	Endrin
Permetrina	Molinato	Lindano (α -BHC)
Piraclostrobina	Paration metil	Metolacloro
Propiconazol	Piriproxifen	
Tebuconazol	Simazina	
Triazofós	Trifluralina	

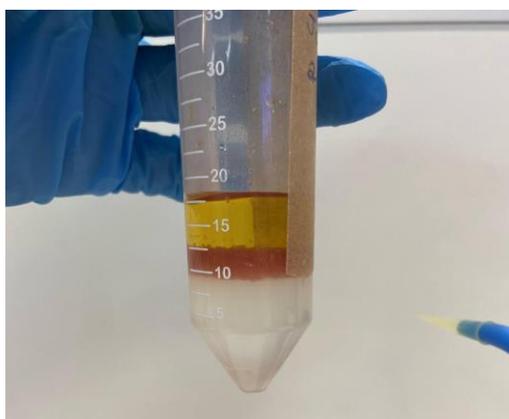
Fonte: autor.

4.4 Obtenção do extrato de tomates orgânicos e convencionais

Uma parte das amostras de tomates foram cortados manualmente em pedaços pequenos e transferidos para um liquidificador para processamento em 10 ciclos de 30s. Em seguida 10 g de amostra foi transferida para um tubo de 50 mL de polipropileno com fundo cônico (tubo tipo falcon), para proceder com a extração pelo método QuEChERS (Figura 13). A amostra não utilizada foi armazenada sob refrigeração em recipiente fechado.

Em seguida, para a etapa de extração (Figura 11), adicionou-se 10 mL de acetonitrila ao tubo falcon com a amostra, fechou-se e agitou-se o tubo em um agitador de tubos (vórtex) por 1 minuto. Posteriormente, adicionou-se 4g de sulfato de magnésio anidro, 1g de cloreto de sódio, 1g de citrato de sódio tribásico dihidratado e 0,5 g de hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado, pesados em uma etapa anterior. Após, fechou-se e agitou-se o tubo em um agitador de tubos (vórtex) por 1 minuto. Em seguida, centrifugou-se por 5 minutos 3000g.

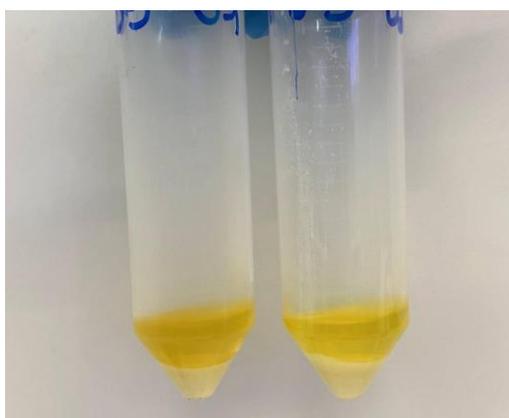
Figura 11 - Após etapa de extração/particionamento.



Fonte: autor.

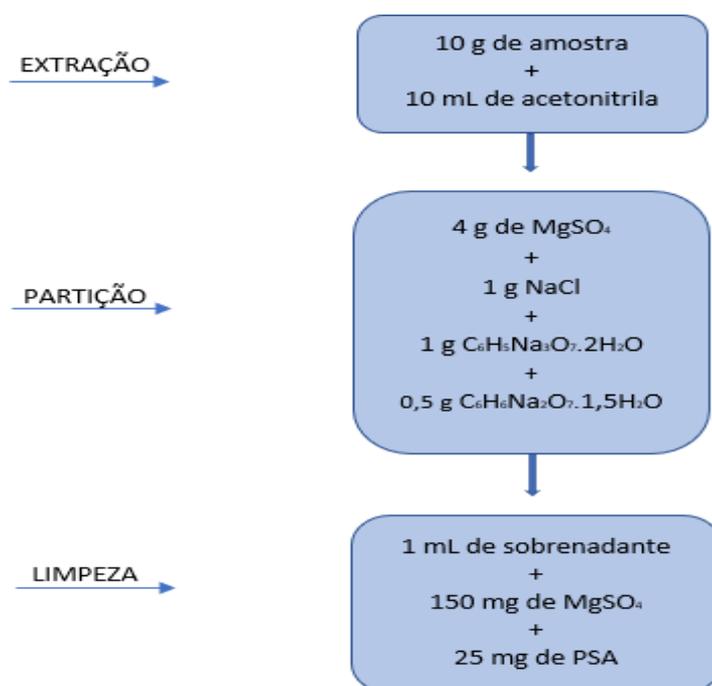
Na etapa de clean-up (Figura 12), com uma micropipeta transferiu-se 4 mL de extrato para um tubo de 50 mL do tipo falcon, e, posteriormente, adicionou-se 0,100 g de PSA e 0,60 g de $MgSO_4$, pesados em uma etapa anterior. Em seguida, fechou-se e agitou-se o tubo em um agitador de tubos (vórtex) por 30 segundos. Após, centrifugou-se por 5 minutos a 3000g. Finalmente, transferiu-se 1,5 μL do sobrenadante para um vial de 2 mL, que foi fechado, identificado e colocado sob refrigeração para posterior injeção.

Figura 12 - Após a etapa de clean-up



Fonte: autor.

Figura 13 - Fluxograma QuEChERS citrato.

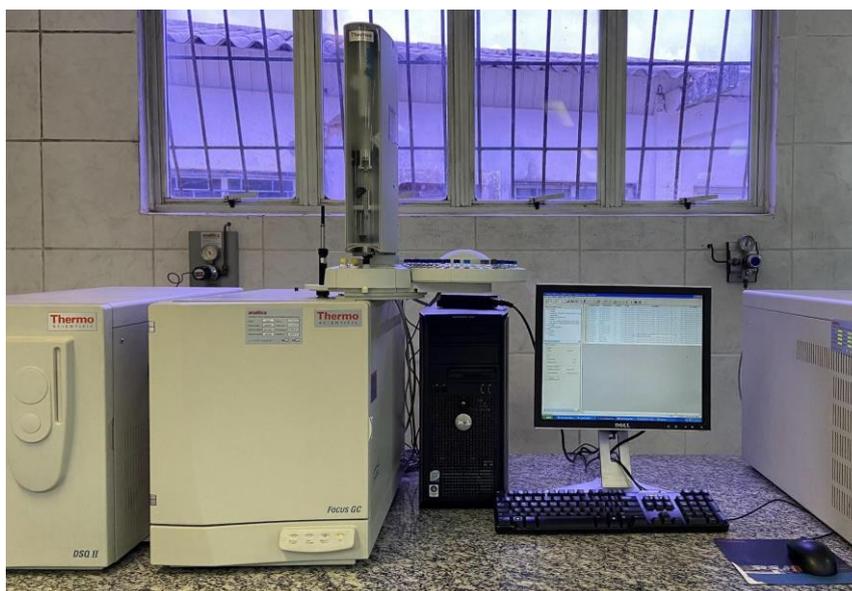


Fonte: PRESTES, 2011

4.5 Análise no GC-MS

As análises das amostras de tomate foram realizadas em duplicata, utilizou-se cromatógrafo a gás acoplado a detector espectrômetro de massas (GC-MS) (Figura 14). Foi usada uma coluna cromatográfica capilar Agilent J&W, fase (5%-fenil)-metilpolisiloxano, com as dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i (diâmetro interno) e 0,25 μm de espessura de filme da fase estacionária. As injeções foram realizadas injetando-se 1,0 μL da amostra, com temperatura do injetor de 260 $^{\circ}\text{C}$ operando no modo *splitless* (sem divisão de fluxo), tempo *splitless* igual a 3 minutos, sendo utilizado gás hélio como gás de arraste (fase móvel) com vazão de 1,2 mL min^{-1} , temperatura da interface a 300 $^{\circ}\text{C}$. A programação de temperatura utilizada nas análises cromatográficas foram executadas empregando-se a seguinte ordem: temperatura inicial de 80 $^{\circ}\text{C}$ permanecendo por 1,0 min, rampa de aquecimento de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200 $^{\circ}\text{C}$, em seguida, 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 min. Os dados foram obtidos pelo monitoramento dos fragmentos das moléculas dos agrotóxicos, aplicando o modo SIM (Selected Ion Monitoring), monitoramento por íon selecionado, com temperatura da fonte de íons a 250 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 14 – Cromatógrafo a gás acoplado espectrômetro de massa.



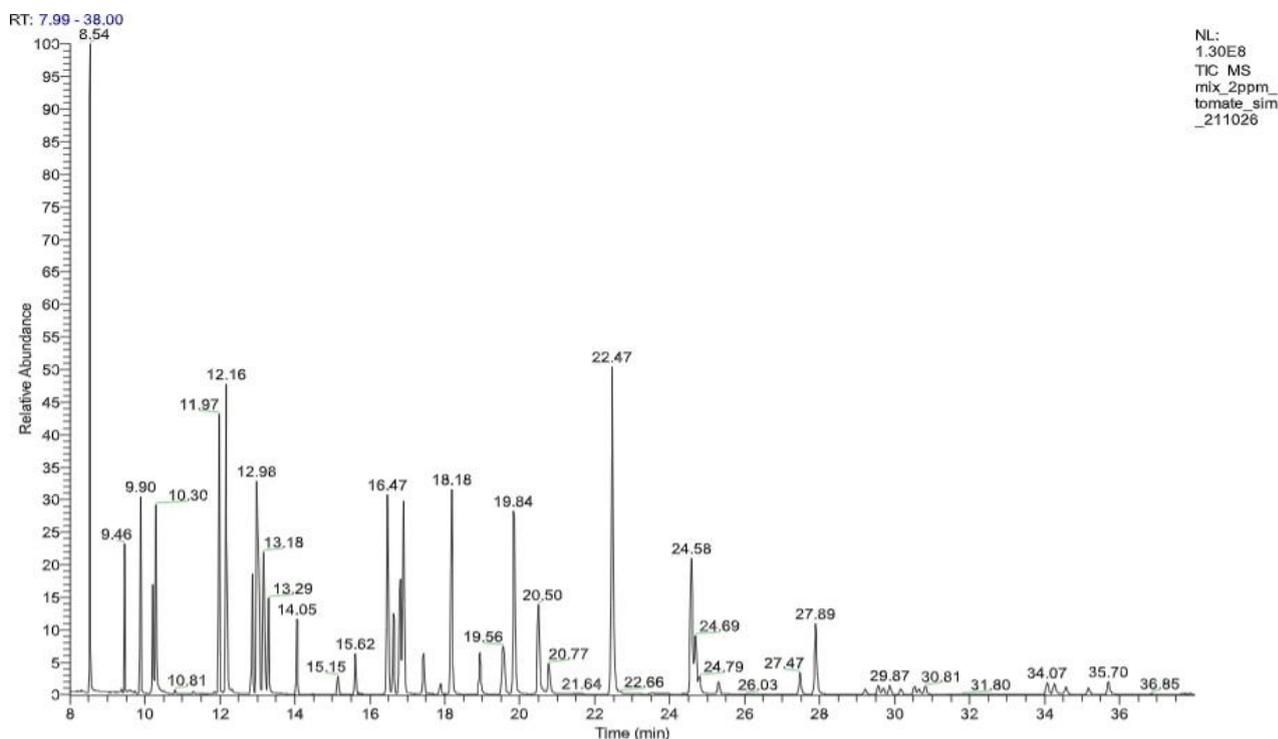
Fonte: autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise qualitativa dos agrotóxicos por CG-MS

O cromatograma dos padrões analíticos dos agrotóxicos (Figura 15) apresenta esses padrões e seus respectivos tem de retenção: Molinato (8,54 min) ; Trifluralina (9,46 min); α -BHC (lindano) (9,90 min); Simazina (10,30 min); Clorotalonil (10,81 min); Alacloro (11,97 min); Metalaxil-M (12,16 min); Clorpirifós (12,98 min); Fention (13,18 min); Paration metil (13,29 min); Pendimentalina (14,05 min); Clordano I (15,15 min); Clordano II (15,62 min); 4,4'-DDE (16,74 min); Endrin (16,47 min); 4,4'-DDD (18,18 min); Endossulfan sais (19,56 min); 4,4'-DDT (19,84 min); Tebuconazol (20,50 min); Bifentrina (22,47 min); Piriproxifen (24,58 min); Mirex (24,79 min); Cialotrina I (29,89 min); β -Ciflutrina (29,87 min); Cipermetria (30,81 min); Azoxistrombina (35,70 min).

Figura 15 - Cromatograma da mistura dos padrões analíticos dos agrotóxicos 2 mg L⁻¹.

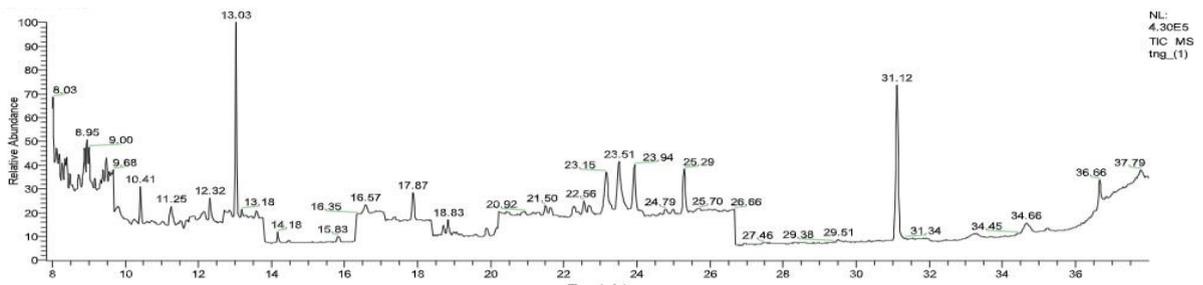


Fonte: autor.

Após a análise dos cromatogramas das amostras e dos espectros de massas dos íons selecionados e comparação com os padrões foram identificados agrotóxicos em três, das quatro amostras de tomate convencional. Na amostra TNG identificou-se clorpirifós (Figura 16 – 18); na amostra TNC (Figura 19) nenhum pesticida foi identificado; na amostra TNCR (Figura 20 - 24) foram identificados dois pesticidas, a bifentrina e a cipermetrina; na amostra TNR (Figura 25 - 27) identificou-se clorpirifós. Não foi identificada presença de agrotóxico em nenhuma das quatro amostras de tomate orgânico, TOP (Figura 28), TOS (Figura 29), TOSL (Figura 30), TOPA (Figura 31). A tabela 6 contém os fragmentos do espectro de massa, do modo SIM e o tempo de retenção de cada agrotóxico detectado.

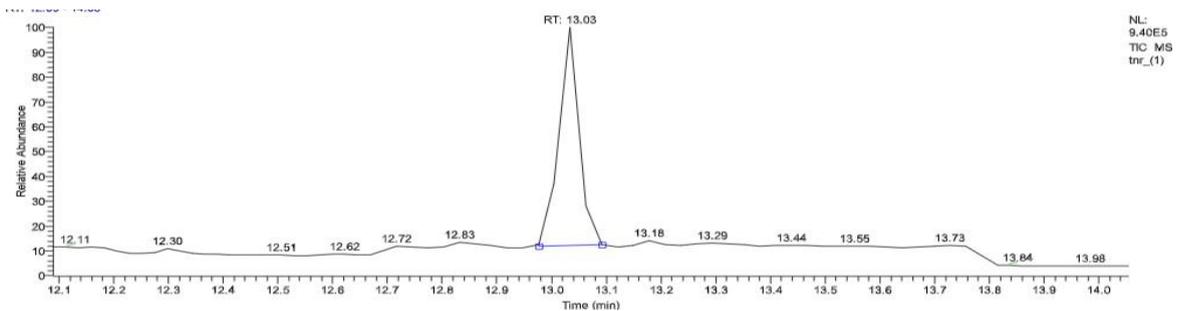
Amostra TNG:

Figura 16 - Cromatograma amostra TNG.



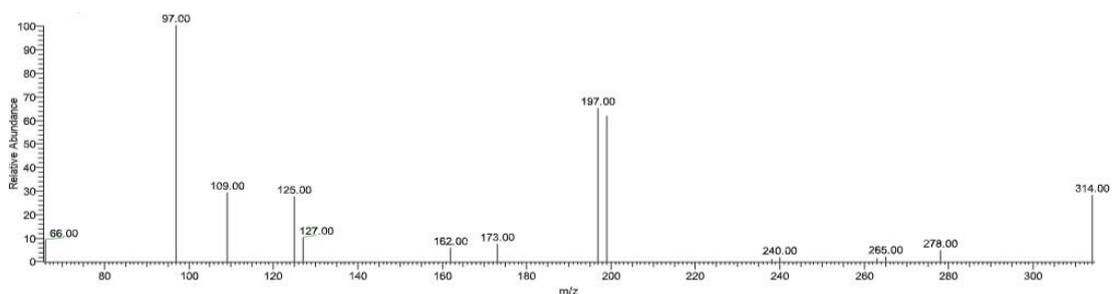
Fonte: autor.

Figura 17 - Cromatograma do agrotóxico clorpirifós.



Fonte: autor.

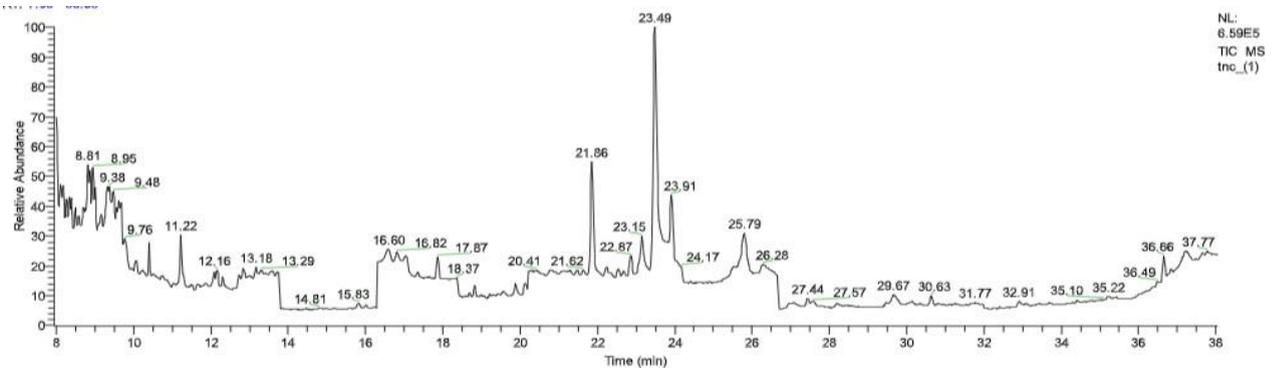
Figura 18 - Espectro de massas do agrotóxico clorpirifós.



Fonte: autor.

Amostra TNC:

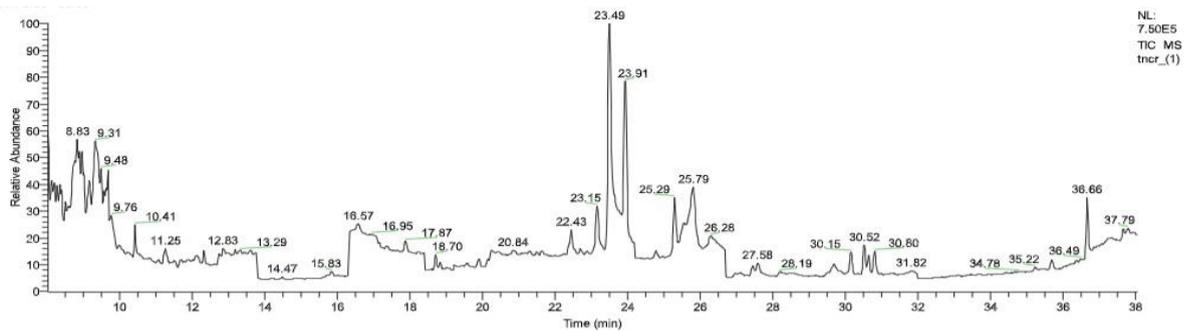
Figura 19 - Cromatograma amostra TNC.



Fonte: autor.

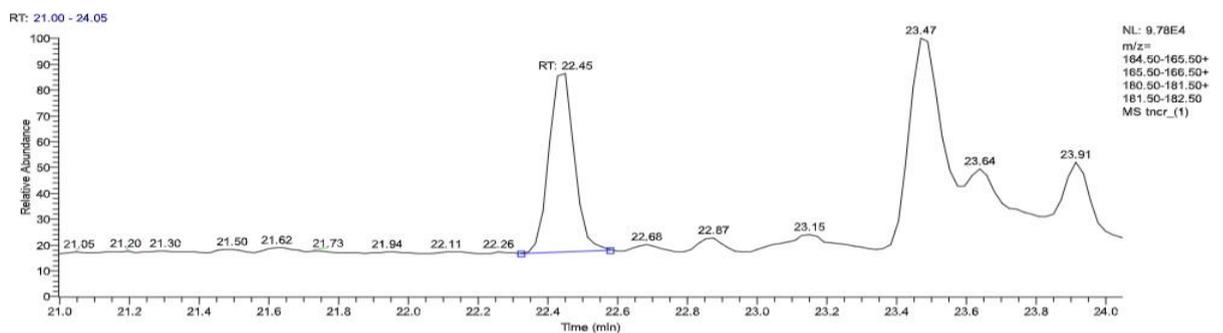
Amostra TNCR:

Figura 20 - Cromatograma da amostra TNCR.



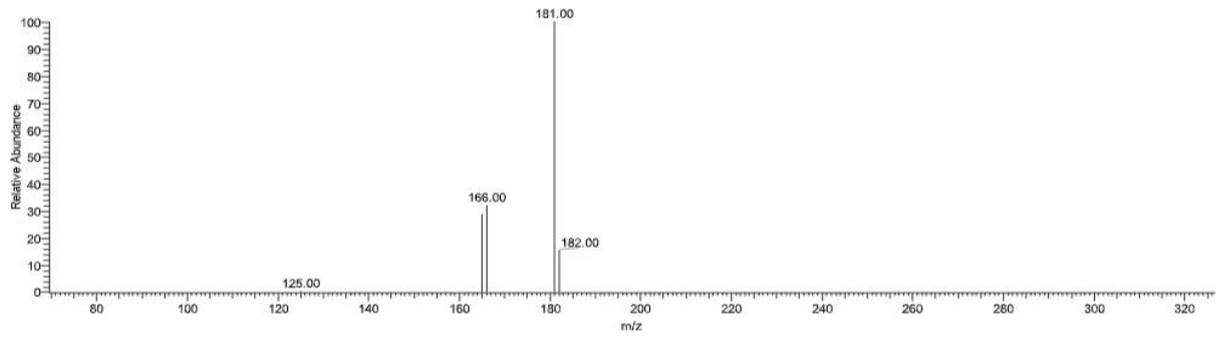
Fonte: autor.

Figura 21 - Cromatograma do agrotóxico bifentrina.



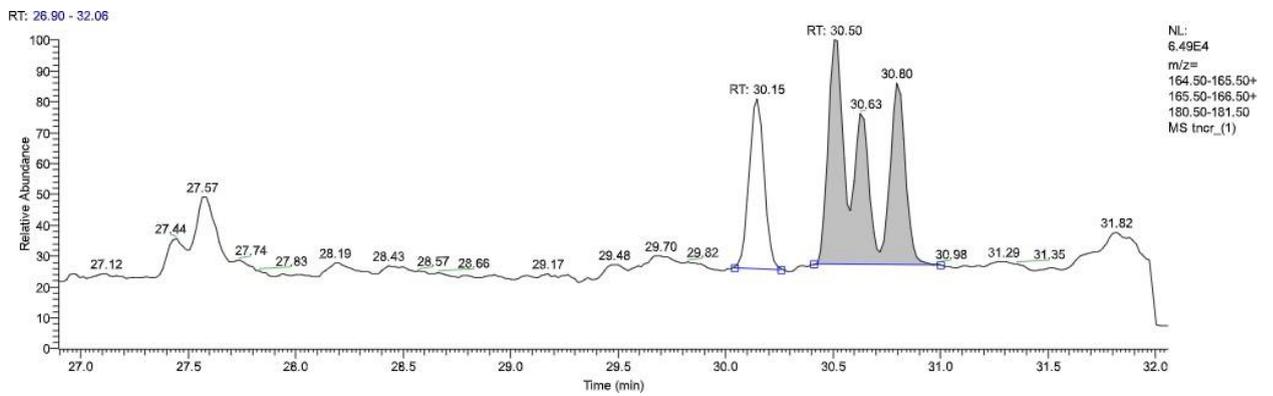
Fonte: autor.

Figura 22 - Espectro de massas do agrotóxico bifentrina.



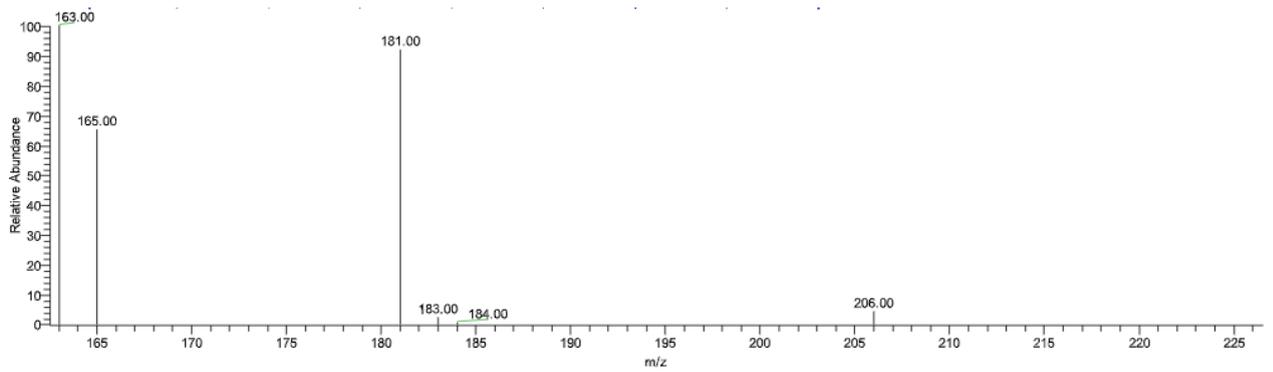
Fonte: autor.

Figura 23 - Cromatograma do agrotóxico cipermetrina.



Fonte: autor.

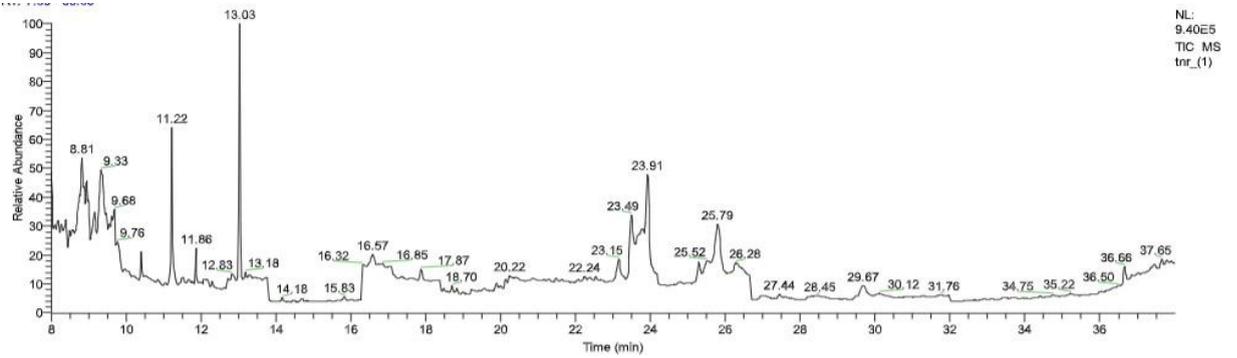
Figura 24 - Espectro de massas do agrotóxico cipermetrina.



Fonte: autor.

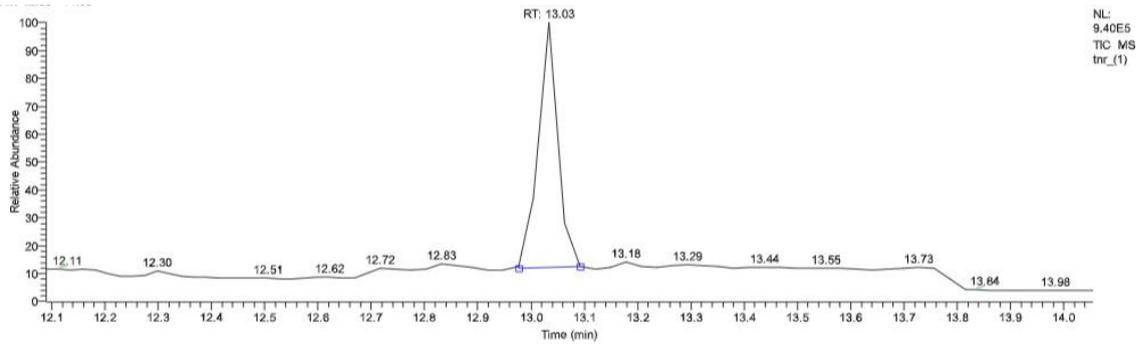
Amostra TNR:

Figura 25 - Cromatograma da amostra TNR.



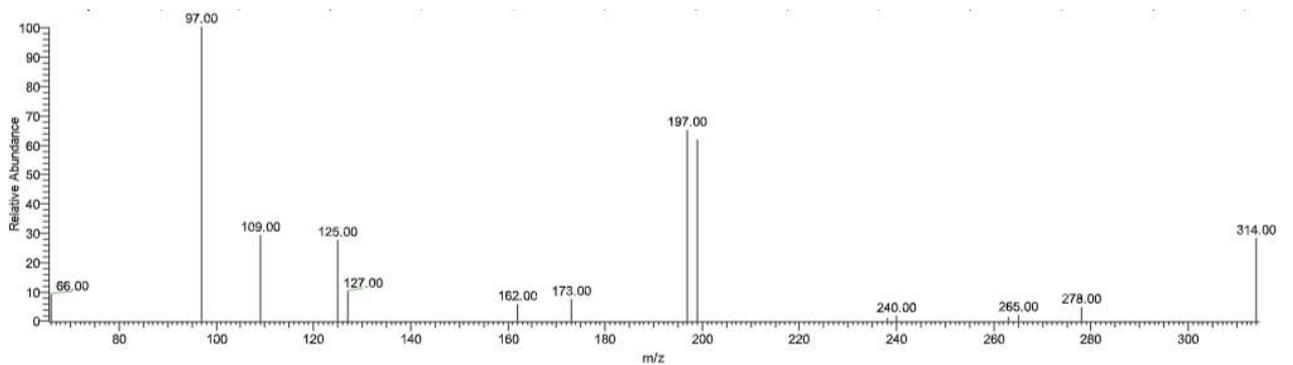
Fonte: autor.

Figura 26 - Cromatograma do agrotóxico clorpirifós.



Fonte: autor.

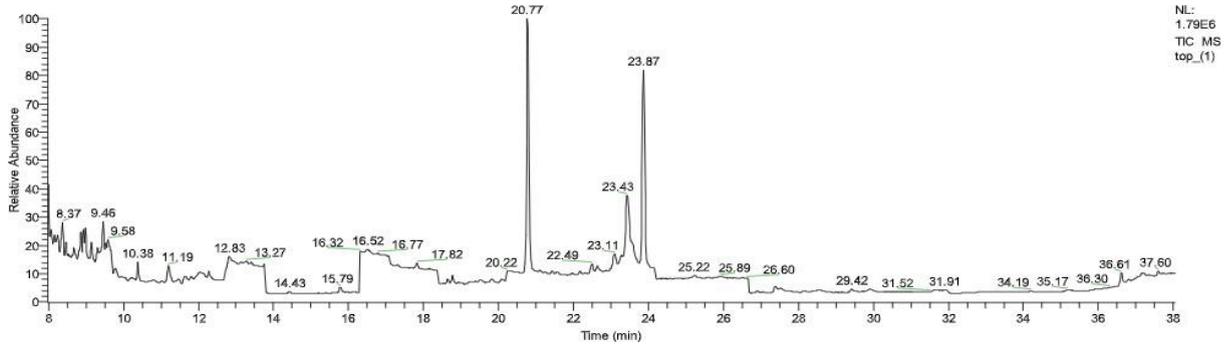
Figura 27 - Espectro de massas do agrotóxico clorpirifós.



Fonte: autor.

Amostra TOP:

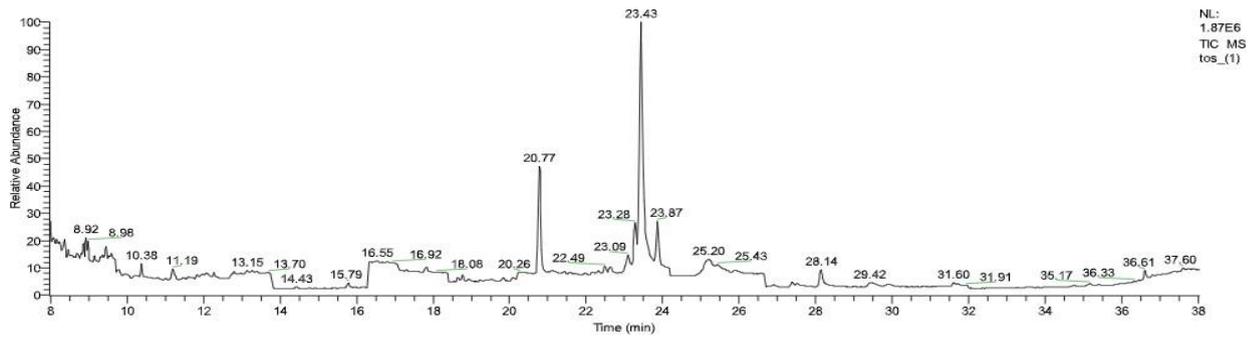
Figura 28 - Cromatograma da amostra TOP.



Fonte: autor.

Amostra TOS:

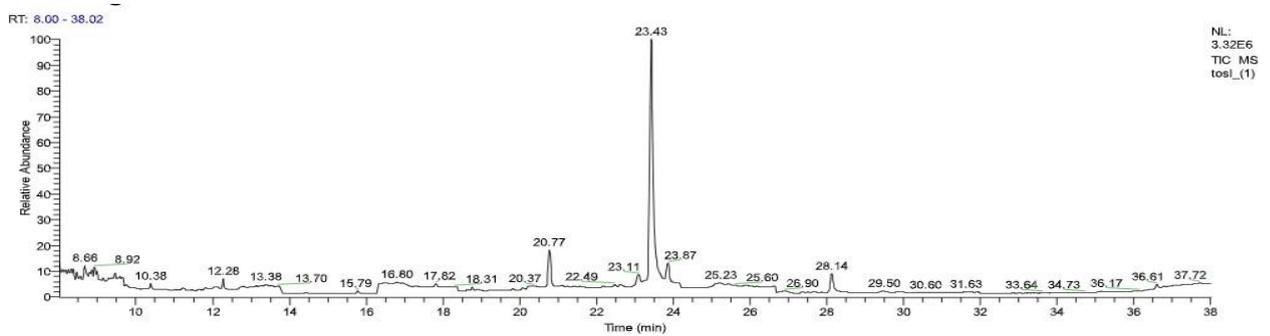
Figura 29- Cromatograma da amostra TOS.



Fonte: autor.

Amostra TOSL:

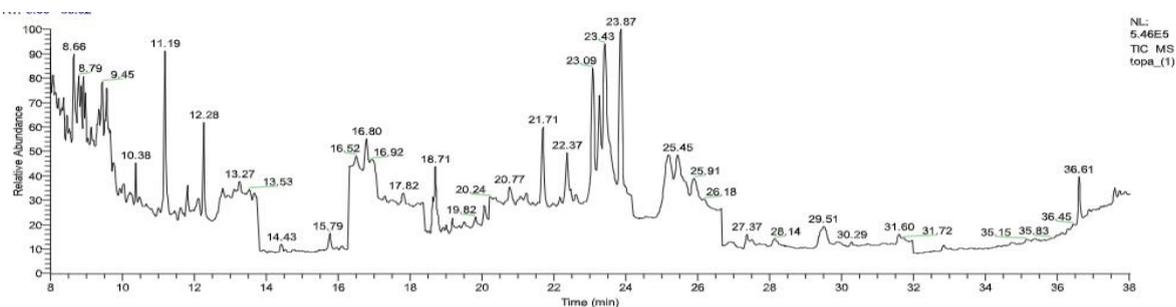
Figura 30 - Cromatograma da amostra TOSL.



Fonte: autor.

Amostra TOPA:

Figura 31 - Cromatograma da amostra TOPA.



Fonte: autor.

Tabela 6 - Tabela modo SIM e tempo de retenção.

AGROTÓXICOS	Tempo de Retenção	FRAGMENTOS		
		Pico base	Picos íon molecular	
Clorpirifós	13.07	97	197	
Bifentrina	22.49	181	165	162
Cipermetrina	30.18	163	183	
Cipermetrina	30.55	163	181	
Cipermetrina	30.64	163	181	
Cipermetrina	30.83	163	181	

Fonte: autor.

5.2 Análise quantitativa dos agrotóxicos por CG-MS

O Limite Máximo de Resíduos (LMR) de uso de cipermetrina e bifentrina para o tomate é estabelecido pela Resolução - RE N° 165 de agosto de 2003, já para o clorpirifós é dado pela Resolução - RE N° 2.241 de 14 de setembro de 2005 (ANVISA, 2022). Na tabela 7, observa-se o LMR no tomate para cada agrotóxico identificado nas amostras utilizadas, bem como, a concentração (Tabela 8) de resíduos de agrotóxico encontrado nas amostras:

Tabela 7 - Resultados da análise quantitativa das amostras TNG, TNCR e TNR.

AMOSTRAS	AGROTÓXICOS	LMR (mg/kg)	RESULTADOS (mg/kg)
TNG	Clorpirifós	0,500	0,158
TNCR	Bifentrina	0,020	0,130
TNCR	Cipermetrina	0,500	1,243
TNR	Clorpirifós	0,500	0,351

Fonte: ANVISA, 2022

As concentrações apresentadas na tabela 7 foram obtidas utilizando a equação de uma função de primeiro grau ($y = ax + b$), utilizando os valores da tabela 8, em que o y corresponde a área do pico do agrotóxico encontrado e os termos a e b são constantes, e referem-se ao coeficiente angular e ao coeficiente linear, respectivamente.

O LMR é um parâmetro agrônômico, ele está relacionado ao uso do agrotóxico pelo agricultor, a amostra é considerada satisfatória ao não possuir nenhuma detecção irregular, ou seja, ausência de resíduos de agrotóxicos não permitidos para sua cultura e resíduos dentro do LMR para os agrotóxicos permitidos. Por outro lado, a amostra é considerada insatisfatória ao possuir pelo menos uma detecção irregular, seja em relação ao LMR ou à resíduos de agrotóxicos não permitidos na cultura (ANVISA, 2019).

Deste modo, pode perceber-se que a concentração de resíduos de agrotóxico nas amostras TNG e TNR está de acordo com o Limite Máximo de Resíduos, e o resíduo encontrado nestas amostras foi o clorpirifós, que é um agrotóxico autorizado para a cultura do tomate, assim, têm-se que, de acordo com a ANVISA, estas amostras são consideradas satisfatórias. Mas a concentração de resíduos dos dois agrotóxicos identificados nas amostras de TNCR estão acima do LMR, embora a bifentrina e a cipermetrina sejam agrotóxicos permitidos para a cultura do tomate, de acordo com a ANVISA, esta amostra é considerada insatisfatória.

Tabela 8 - Dados utilizados para cálculo das concentrações da tabela 7.

AGROTÓXICO	Faixa de Trabalho	r	Coeficiente da curva	
			Angular	Linear
Bifentrina	0,03- 2,0	0.989	12066786	-1225876

Cipermetrina	0,1 - 2,0	0.982	1182987	-255467
Clorpirifós	0,03- 2,0	0.999	4100653	-364711

Fonte: autor.

5.3 Análise comparativa

Ao realizar comparação entre os tomates orgânicos comercializados em mercados distintos do estado do Ceará, têm-se que todos estão adequados para consumo, pois, de acordo com a análise, nenhuma das quatro amostras apresentaram resíduos de agrotóxicos, assim, cumprindo o que o produto promete ao ser comercializados nas quatro redes de supermercado em que estes foram obtidos.

Por conseguinte, ao realizar comparação entre os quatro tomates convencionais comercializados em mercados distintos do estado do Ceará, pode-se dizer que as os tomates das amostras TNR, que, de acordo com a análise, não apresentou nenhum resíduos de agrotóxicos, TNG e TNC, que apresentaram resíduos de agrotóxicos autorizados para acultura do tomate e dentro LMR, estão adequados para consumo, porém, o tomate da amostra TCNR, que, embora o resíduo de agrotóxico encontrado seja permitido para o tomate, apresentou concentração acima do LMR, é menos adequado para consumo comparado às outras amostras de tomate. De acordo com a ANVISA, em casos em que há detecção de resíduos de agrotóxicos acima do LMR, há a necessidade da avaliação para verificar se há risco à saúde do consumidor, uma vez que a ingestão de alimentos com resíduos de agrotóxicos pode causar exposição dietética aguda, que é uma estimativa máxima de exposição em um período de 24 hrs, e exposição dietética crônica, que é uma estimativa de exposição ao longo da vida. Esses parâmetros são expressos em mg de resíduo por quilogramade peso corpóreo (mg/kg p.c.), e em ambos os casos de exposição dietética é necessário realizar esta avaliação risco (PARA, 2019), pois em hortaliças em condição insatisfatória, como o caso da amostra TNCR, esta exposição é maior comparada a amostras que apresentaram resíduos dentro do LMR estabelecido pela legislação nacional.

Os tomates orgânicos cultivados no mesmo lugar em datas distintas, as amostras TOP e TOS, apresentaram as mesmas condições de acordo com a análise, nenhum resíduo de agrotóxicos. Já os tomates convencionais, que foram cultivados no mesmo sítio, em datas distintas. As amostras TNCR e TNR, apresentaram condições muito diferentes, pois o resultado do tomate da amostra TNCR indicaram como resíduo de agrotóxico a bifentrina e a

cipermetrina, enquanto da amostra TNR indicou clorpirifós, bem como, as concentrações dos resíduos na amostra TNCR estavam acima da legislação nacional, e na amostra TNR, as concentrações encontradas estavam dentro do limite estabelecido.

6 CONCLUSÃO

Através da extração por QuEChERS e por meio da técnica CG-MS, foi possível detectar clorpirifós nas amostras de tomate convencional TNG e TNR, bifentrina e cipermetrina na amostra TNCR, e identificar a ausência de resíduo de agrotóxicos na amostra de tomate convencional TNC e nas amostras de tomate orgânico TOP, TOS, TOSL e TOPA.

Através da quantificação das amostras conclui-se que a concentração de resíduos de agrotóxicos encontrados nas amostras de tomate convencional TNG e TNR estão de acordo com a Resolução - RE N° 2.241 de 14 de setembro de 2005, mas a concentração de resíduos encontrados na amostra TNCR estava acima do limite máximo permitido pela Resolução - RE N° 165 de agosto de 2003, ou seja, esta amostra foi exposta a um maior nível de agrotóxico.

Ao comparar as amostras de tomate orgânico — TOP, TOS, TOSL, TOPA — tem-se que todos estão aptos para consumo e que, de acordo com a análise, estão cumprindo objetivo da sua comercialização, pois não apresentaram resíduos de agrotóxicos. E ao comparar as amostras de tomate convencional tem-se que, segundo a ANVISA, apenas as amostras TNC, TNG e TNR, apresentaram detecção regular, a amostra TNCR apresentou detecção irregular.

REFERÊNCIAS

ALBAUGH, <FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO - FISPQ - BIFENTRINA, 2019> acessado em Fevereiro de 2022

ANDREOLI, C. V. et al. Agrotóxicos. In PATRICIA, L. T. (org.). Alguns fios para entretecer o pensar e o agir. Curitiba: SENAR-PR, 2007

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Monografias autorizadas**. Brasília, DF: ANVISA, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/a/acefato>> ANVISA, 2020

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/b/bifentrina>> ANVISA, 2021

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/cipermetria>> ANVISA, 2020

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/clorpirifos>> ANVISA, 2020

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/i/imidacloprido>> ANVISA, 2020

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/t/tebuconazol>> ANVISA, 20

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos - PARA**. Relatório das Amostras Analisadas no período de 2001-2007. Brasília, DF: ANVISA, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos - PARA**. Relatório das Amostras Analisadas no período de 2017-2018. Brasília, DF: ANVISA, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Regulamentação. **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. Brasília, DF: ANVISA, 2019.

BAIRD, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

BERTOTTI, J. L. F., “PRODUTOR RURAL E O LIMITE JURISPRUDENCIAL DA (DES)CONSIDERAÇÃO ENQUANTO CONSUMIDOR DE AGROTÓXICOS FRENTE O PRINCÍPIO DA INFORMAÇÃO E SUSTENTABILIDADE”, 2020

BRADBERRY, S. M.; CAGE, S. A.; PROUDFOOT, A. T.; VALE, J. A. Poisoning due to Pyrethroids. *Toxicological Reviews*, v. 24, n. 2, p. 93-106, 2005

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 2002.

CABALLERO, L., “Imidacloprido: entenda os perigos desse inseticida” <<https://www.ecycle.com.br/imidacloprido/>> acessado em Fevereiro de 2022

CARNEIRO, F. F. et al. Segurança Alimentar e nutricional e saúde. Parte 1. In CARNEIRO, Fernando Ferreira et al. (org.) **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015

CCIn, “INTOXICAÇÕES EXÓGENAS AGUDAS POR CARBAMATOS, ORGANOFOSFORADOS, COMPOSTOS BIPYRIDÍLICOS E PIRETRÓIDES” - Centro de Controle de Intoxicações de Niterói - RJ, 2000

CHIARADIA, M C; COLLINS, C H; JARDIM, I C S F. O estado da arte da cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. São Paulo: Editora Unicamp, 2006.

CONAB. Tomate: Análise dos Indicadores da Produção e Comercialização no Mercado Mundial, Brasileiro e Catarinense”. *Compêndio de estudos CONAB*, V.21, 2019

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, Ficha de Informação Toxicológica - FIT, Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, 2020

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, “Coleção Plantar: Tomateiro (para mesa)”, 1993.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, 2006
<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustrial_2ed/importancia.htm> acessado em Fevereiro de 2022

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, “Cores e Sabores: A importância nutricional das hortaliças”, 2012

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, “INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS NO TRANSPORTE DE AGROTÓXICOS NO AMBIENTE”, 2006

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, "Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos: Fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental", 2007

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA
<<https://www.embrapa.br/hortalicas/tomate-de-mesa/caracteristicas>>acessado em Fevereiro de 2022.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA
<<https://www.embrapa.br/hortalicas/tomate-de-mesa/clima>>acessado em Fevereiro de 2022.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA
<<https://www.embrapa.br/hortalicas/tomate-de-mesa/pragas1>> acessado em Fevereiro de 2022.

FAO <<https://www.fao.org/brasil/pt/>> acessado em Fevereiro, 2022

FARIA, M. V. C. Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos. In PERES, F.; MOREIRA, J. C. (orgs.). É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003.

INC, https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/INC01_16_01_2014_atualizada_ato_69_01_10_19.pdf-INC01_16_01_2014_atualizada_ato_69_01_10_19

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBGE; *Indicadores de desenvolvimento sustentável*, Brasil, 2004.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. Exposição no trabalho e no ambiente. Agrotóxico. Rio de Janeiro: INCA, 2019.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2016

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. 2. ed. Rio de Janeiro: Rede Brasileira de Justiça Ambiental; Articulação Nacional de Agroecologia, 2012.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE J. A.; QUEIROZ S. C. do N. de. “Resíduo de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs”, 2009

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Guia: Validação e Controle de Qualidade Analítica (Fármacos em Produtos para Alimentação Animal e Medicamentos Veterinários), Brasília, 2011

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Sistema de agrotóxicos fitossanitários (AGROFIT).

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE SÃO PAULO <<http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/Cartilhas/RoteiroAtua%C3%A7%C3%A3o-Agrot%C3%B3xico.pdf>>RoteiroAtuação-AgrotóxicoRoteiro, MPSP, 2018

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. Química Nova. v.32, 2009

PRESTES O. D.; ADAIME M. B.; ZANELLA R., “QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostras para determinação de multiresíduos de pesticidas em alimentos.”, 2011

REICHERT, B. et al. Validation and application of micro flow liquid chromatography– tandem mass spectrometry for the determination of pesticide residues in fruit jams. *Talanta*, v.,2015.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. v.27, 2004.

SANTOS, J. P. dos; POLINARSKI, C. A., “Ação local efeito global: quem são os agrotóxicos?”, 2012

Secretaria de Saúde do Estado do Paraná, “Diretrizes para atenção integral à saúde do trabalhador de complexidade diferenciada: protocolo de atenção à saúde dos trabalhadores expostos a agrotóxicos”, 2006

SILVA, W. B. da. Os riscos no uso indiscriminado de agrotóxicos: uma contaminação invisível. INTESA – Informativo Técnico do Semiárido, 2017.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. Sao Paulo: Cengage Learning , 2009.

SOARES, W. L.; FREITAS, E. A. V. D.; COUTINHO, J. A. G. Trabalho rural e saúde: intoxicações por agrotóxicos no município de Teresópolis-RJ. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 43, p. 685-701, 2005.

TRENTO, Marcus Vinicius Cardoso. Tebuconazol e difenoconazol: efeitos citogenotóxicos e sobre a hemostasia humana. Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.