



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

**MARIA VITÓRIA LIMA RAMOS**

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM PIMENTÕES VERDES  
CONVENCIONAIS E ORGÂNCIOS COMERCIALIZADOS EM FORTALEZA - CE.**

**FORTALEZA**

**2022**

MARIA VITÓRIA LIMA RAMOS

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM PIMENTÕES VERDES  
CONVENCIONAIS E ORGÂNCIOS COMERCIALIZADOS EM FORTALEZA -CE.

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

Orientadora Pedagógica: Profa. Dra. Ruth  
Maria Bonfim Vidal.

Orientadora Profissional: Renata de Oliveira  
Silva.

FORTALEZA

2022

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

---

R144d Ramos, Maria Vitória Lima.  
Determinação de resíduos de agrotóxicos em pimentões verdes convencionais e orgânicos comercializados em Fortaleza - CE / Maria Vitória Lima Ramos. – 2022.  
53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.  
Coorientação: Profa. Dra. Renata de Oliveira Silva.

1. Pimentão. 2. Agrotóxicos. 3. Cromatografia gasosa. I. Título.

CDD 540

---

MARIA VITÓRIA LIMA RAMOS

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM PIMENTÕES VERDES  
CONVENCIONAIS E ORGÂNCIOS COMERCIALIZADOS EM FORTALEZA - CE.

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

Aprovada em: 08/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora pedagógica)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Renata de Oliveira Silva (Orientador Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Me. Nadia Aline de Oliveira Pitombeira (Examinadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Maria Ivanda e Fábio.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Ivanda e Fábio, por toda a dedicação, apoio e suporte, vocês são o meu pilar.

Aos meus avós, Maria Aldenizia e João, por estarem sempre me apoiando e acreditando em mim.

Ao Édipo e ao Armando Diego, por todas as conversas, conselhos e momentos de descontração. Vocês são pessoas maravilhosas.

Aos meus amigos, Ivaniely, Ana Clara, Cláudio Brener, Túlio, Andreza, Ludmila, por todo apoio durante a minha jornada acadêmica, por toda ajuda e por tornarem os momentos na universidade mais prazerosos.

A todas as pessoas que eu conheci ao longo do curso, por terem me proporcionado bons momentos e que contribuíram, de certa forma, na minha vida acadêmica.

A Profa. Dra. Ruth Vidal, por ter aceitado me orientar, por ter disponibilizado do seu tempo para tirar todas as minhas dúvidas e por ser uma excelente professora.

A Dra. Renata de Oliveira, por ter me aceitado no laboratório e pela orientação, por todos os ensinamentos durante o meu período de estágio e por todo acolhimento, sou extremamente grata.

A Me. Nadia Aline, por ter aceitado participar da minha banca e por ser uma pessoa extremamente solícita, que não mede esforços para ajudar o próximo.

A Mairlane, por todo o suporte que eu tive no laboratório, ajuda durante minha pesquisa, por toda paciência e ensinamentos que me foram passados durante o meu estágio.

Aos meus colegas de laboratório, Cleidiane e Denilson, pelo acolhimento no laboratório e ensinamentos passados.

“Estamos correndo todo esse risco para quê? Precisamos urgentemente acabar com essas falsas garantias, com o adoçamento das amargas verdades. A população precisa decidir se deseja continuar no caminho atual, e só poderá fazê-lo quando estiver em plena posse dos fatos. Nas palavras de Jean Rostand: a obrigação de suportar nos dá o direito de saber". (Rachel Carson, 1962).

## RESUMO

Apesar da grande vantagem que os agrotóxicos possuem no que diz respeito ao combate de pragas, o que, conseqüentemente, promove o aumento da produtividade, esses compostos causam diversos prejuízos para o meio ambiente e para a saúde humana. Uma das formas em que os seres humanos podem se contaminar com esses tipos de substâncias é por meio da contaminação de alimentos. O pimentão é um fruto, sendo também considerado como uma hortaliça, originário da América Latina e bastante consumido em todo o Brasil. Segundo o relatório do Programa de Análise de Resíduos em Alimentos (PARA) de 2017, o pimentão foi uma das hortaliças com maior número de irregularidades, devido à intensa utilização de agrotóxicos que não são autorizados para esse tipo de cultura e pela detecção da concentração de resíduos de agrotóxicos que são autorizados para o seu cultivo, mas estão acima do Limites Máximos de Resíduo (LMR) estabelecido para esses compostos. Este trabalho teve como objetivo determinar resíduos de agrotóxicos em pimentões verdes convencionais e orgânicos, com a utilização do método QuEChERS citrato, para a extração dos agrotóxicos. A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) foi a técnica utilizada para análise de identificação e quantificação das amostras estudadas. No método utilizado, foram detectados resíduos de agrotóxicos em todas as amostras de pimentão convencional e em uma amostra de pimentão orgânico. O clorotalonil foi identificado e quantificado nas amostras PC - 2, PC - 4 e PO - 1; o difenoconazol foi detectado e quantificado na amostra PC - 5; e o clorpirifós foi detectado e quantificado nas amostras PC - 1 e PC - 3. Portanto, pode-se concluir que a utilização do método QuEChERS citrato e da técnica de CG-MS foram satisfatórias para a extração, identificação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos.

**Palavras-chave:** Pimentão; agrotóxicos; cromatografia gasosa.



## ABSTRACT

Despite the great advantage that pesticides have in terms of combating pests, which consequently promotes increased productivity, these compounds cause several damages to the environment and human health. One of the ways in which humans can become contaminated with these types of substances is through food contamination. The bell pepper is a fruit, being also considered as a vegetable, originating in Latin America and widely consumed throughout Brazil. According to the 2017 report of the Food Residue Analysis Program (PARA), bell pepper was one of the vegetables with the highest number of irregularities, due to the intense use of pesticides that are not authorized for this type of crop and the detection of concentration of pesticide residues that are authorized for their cultivation, but are above the Maximum Residue Limits (MRL) established for these compounds. This study aimed to determine pesticide residues in conventional and organic green bell peppers, using the QuEChERS citrate method, for the extraction of pesticides. Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was the technique used to analyze the identification and quantification of the studied samples. In the method used, pesticide residues were detected in all samples of conventional peppers and in one sample of organic peppers. Chlorothalonil was identified and quantified in samples PC - 2, PC - 4 and PO - 1; difenoconazole was detected and quantified in the PC - 5 sample; and chlorpyrifos was detected and quantified in PC - 1 and PC - 3 samples. Therefore, it can be concluded that the use of the QuEChERS citrate method and the GC-MS technique were satisfactory for the extraction, identification and quantification of pesticide residues.

**Keywords:** Bell pepper; pesticides; gas chromatography.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Selo da SisOrg para produtos orgânicos.....	24
Figura 2	– Pimentão verde.....	25
Figura 3	– Dano causado ao pimentão pelo mosca-branca.....	27
Figura 4	– Dano causado ao pimentão pelo mosaico-das-nervuras.....	27
Figura 5	– Fórmula estrutural da (a) azostroquina e (b) do clorotalonil.....	29
Figura 6	– Fórmula estrutural da (a) bifentrina e (b) da deltametrina.....	29
Figura 7	– Fórmula estrutural da (a) difenoconazol e (b) do tebuconazol.....	30
Figura 8	– Fórmula estrutural do PSA.....	31
Figura 9	– Fluxograma do método QuEChERS.....	32
Figura 10	– Esquema de um CG-MS.....	33
Figura 11	– Três fases obtidas após as etapas de extração/partição.....	36
Figura 12	– Extrato final obtido após a etapa de <i>clean-up</i> .....	36
Figura 13	– Soluções armazenadas em <i>vials</i> de 2,0 mL para injeção no CG-MS.....	37
Figura 14	– Equipamento de CG-MS.....	38
Figura 15	– Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de clorotalonil.....	41
Figura 16	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PC – 2.....	41
Figura 17	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PC – 4.....	42
Figura 18	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PO – 1.....	42
Figura 19	– Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de clorpirifós.....	43
Figura 20	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorpirifós para a amostra PC – 1.....	43

Figura 21	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorpirifós para a amostra PC – 3.....	44
Figura 22	– Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de difenoconazol.....	44
Figura 23	– Cromatograma individual e espectro de massas do composto difenoconazol para a amostra PC – 5 .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA.....	22
Tabela 2	– Alguns agrotóxicos utilizados no plantio do pimentão.....	28
Tabela 3	– Nomenclatura dada as amostras de pimentões.....	34
Tabela 4	– Agrotóxicos presentes nas soluções padrões de agrotóxicos Mix.....	35
Tabela 5	– Pontos da curva de calibração.....	39
Tabela 6	– Tempo de retenção e fragmentos dos agrotóxicos analisados.....	40
Tabela 7	– Faixa de trabalho, equações da reta, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) dos agrotóxicos analisados.....	45
Tabela 8	– Concentrações obtidas das amostras de pimentões convencionais e os LMR dos agrotóxicos analisados.....	46
Tabela 9	– Concentrações obtidas das amostras de pimentões orgânicos e os LMR dos agrotóxicos analisados.....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIO	Associação de Agricultores Biológicos
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CEN	Comité Europeu de Normalização ( <i>Comité Européen de Normalisation</i> )
CG	Cromatografia Gasosa
CG-MS	Cromatografia Gasosa - <i>Mass Spectrometry</i>
DL <sub>50</sub>	Dose Letal 50%
D-SPE	Extração em Fase Sólida Dispersiva ( <i>Dispersive Solid Phase Extraction</i> )
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão Diária Aceitável
IMO	Instituto de Mercado Ecológico
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LD	Limite de Detecção
LMR	Limites Máximos de Resíduo
LQ	Limite de Quantificação
LQI	Laboratório de Química Instrumental
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento
MIP	Manejo Integrado de Pragas
NUTEC	Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PC	Pimentão convencional
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
PO	Pimentão Orgânico
PSA	Amina Primária Secundária ( <i>primary secondary amine</i> )
QuEChERS	Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro ( <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i> )
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
SIM	Monitoramento de Íon Seleccionado ( <i>Selected Ion Monitoring</i> )
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)
C <sub>18</sub>	Octadecilsiloxano
MgSO <sub>4</sub>	Sulfato de magnésio
NaCl	Cloreto de sódio
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Citrato de sódio tribásico dihidratado
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	Hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBEJTIVOS</b> .....	18
2.1	<b>Objetivos gerais</b> .....	18
2.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	18
3	<b>REFENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
3.1	<b>Agrotóxicos</b> .....	19
3.1.1	<i>Histórico de uso</i> .....	19
3.1.2	<i>Legislação do uso de agrotóxicos no Brasil</i> .....	19
3.1.3	<i>Classificação</i> .....	21
3.1.4	<i>Efeitos no meio ambiente e na saúde humana</i> .....	22
3.2	<b>Produtos orgânicos</b> .....	23
3.3	<b>Pimentão</b> .....	24
3.3.1	<i>Pragas na cultura do pimentão</i> .....	26
3.3.2	<i>Agrotóxicos utilizados no pimentão</i> .....	28
3.4	<b>QuEChERS</b> .....	30
3.5	<b>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas</b> .....	32
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	34
4.1	<b>Preparo da Soluções Padrão de Agrotóxicos Mix</b> .....	34
4.2	<b>Obtenção do extrato de pimentões orgânicos e convencionais</b> .....	35
4.3	<b>Condições de análise por CG-MS</b> .....	37
4.3.1	<i>Análises das amostras de pimentões verdes</i> .....	38
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
5.1	<b>Análise qualitativas e quantitativas</b> .....	40
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	50
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são amplamente utilizados com a finalidade de aumentar a produtividade agrícola, devido à capacidade de combate às pragas. Contudo, esses compostos geram impactos negativos em razão da sua toxicidade e persistência no meio ambiente, o que ocasiona desequilíbrios no ecossistema. Isso se deve ao manuseio inadequado desse tipo de produto, à falta de orientação e treinamento adequados, por parte dos trabalhadores rurais (NORONHA; ALMEIDA, 2017).

Os efeitos prejudiciais dos agrotóxicos à saúde humana e ao meio ambiente são extremamente graves. Além de causar intoxicações, devido à poluição dos recursos hídricos e do solo, os agrotóxicos podem provocar mutações não espontâneas em seres vivos, promover o surgimento de diversas doenças, como o câncer, e podem levar à morte de animais ou indivíduos (ANDREOLI *et al.*, 2007). Tais efeitos começaram a ganhar destaque durante as décadas de 50 e 60, principalmente após a publicação do livro *Primavera Silenciosa*, de Rachel Carson, que relatava acerca dos efeitos nocivos do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil), mais conhecido como DDT, em aves (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Uma das formas em que os agrotóxicos oferecem riscos aos seres humanos é por meio da contaminação alimentar, em decorrência de uma exposição crônica. Diante deste fato, diversos países implementaram programas com a finalidade de inspecionar os níveis de resíduos de agrotóxicos, além de impor os Limites Máximos de Resíduo (LMR), que indicam uma concentração máxima permitida de agrotóxicos nos alimentos. Tais medidas visam garantir tanto uma maior segurança ambiental quanto uma maior segurança alimentar (BANDEIRA *et al.*, 2014).

O Brasil é uma das maiores potências mundiais do setor agrícola, e seu processo produtivo é extremamente dependente de agrotóxicos e fertilizantes químicos. Na última década houve uma rápida expansão do mercado brasileiro de pesticidas (por volta de 190%), sendo maior que o crescimento mundial (cerca de 93%). Nas safras de 2010 – 2011, o consumo de agrotóxicos no país foi de cerca de 936 mil toneladas (MENDES, 2019).

O pimentão é uma das hortaliças mais consumidas e produzidas nacionalmente, possuindo um status de grande importância econômica (REZENDE, 2021). Entretanto, de acordo com o relatório de 2017 do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), o pimentão apresenta um alto índice de irregularidades, em decorrência da presença de agrotóxicos que não são permitidos para sua cultura e devido a concentrações de



determinados agrotóxicos autorizados estarem acima do LMR, fato que confirma o pimentão como uma Cultura de Suporte Fitossanitário insuficiente (ANVISA, 2019a). Desse modo, é necessário que se tenha um monitoramento contínuo desse tipo de cultura.

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas é uma técnica bastante utilizada para a análise de agrotóxicos, tanto por promover uma análise em baixas concentrações quanto pelo seu ótimo desempenho, eficiência na separação de compostos em matrizes complexas e por permitir a análise de uma gama de agrotóxicos simultaneamente. Ademais, o método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro), é amplamente empregado para o preparo de amostras que envolvem análises de agrotóxicos, por ser seletivo, robusto, sensível e promover a extração de diversos agrotóxicos de diferentes polaridades.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Analisar e quantificar os resíduos de agrotóxicos presentes em cinco amostras de pimentões convencionais (PC) e em quatro amostras de pimentões orgânicos (PO) que são comercializados em Fortaleza – CE.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Obter os extratos dos pimentões convencionais e orgânicos por meio do método QuEChERS;
- Quantificar os agrotóxicos obtidos, por meio do CG-MS, e comparar de acordo com o Limites Máximos de Resíduo (LMR) estabelecidos pela legislação brasileira;
- Comparar a presença de resíduos de agrotóxicos em pimentões convencionais e orgânicos que são comercializados em Fortaleza – CE.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Agrotóxicos

##### 3.1.1 *Histórico de uso*

O desejo do homem em buscar meios que promovessem melhores condições de vida o levou ao desenvolvimento de substâncias que proporcionassem um aumento da produção alimentícia. As pragas sempre estiveram presentes nos diferentes períodos da história, desde os registros bíblicos até os dias atuais, atacando plantações e interferindo na vida dos indivíduos. No século XIV, por exemplo, os chineses usavam o arsênio, a fim de combater insetos. Já no final do século XIX, com o objetivo de conter diversos tipos de pragas, foram desenvolvidos diferentes compostos e misturas, como a mistura de cal e enxofre, para o controle de sarna-da-maçã, e o sulfato ferroso, sendo utilizado como um herbicida seletivo (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Os agrotóxicos começaram a exercer um papel de maior importância após a Segunda Guerra Mundial. Durante esse período, diversos compostos, que apresentavam propriedades biocidas, foram desenvolvidos para que fossem utilizados com propósitos militares. Desse modo, as pesquisas voltadas à descoberta de novos inseticidas promoveram a criação de agrotóxicos que são utilizados até os dias atuais (FARIA, 2003). Um importante marco na história dos agrotóxicos foi a descoberta das propriedades inseticidas do 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) (DDT), por Paul Müller, em 1939. Tal composto foi usado, inicialmente, pelo exército dos Estados Unidos no combate a vetores de doenças como a malária, o tifo e a peste bubônica. Além disso, na Itália, o DDT era pulverizado em casas, como um repelente. Rapidamente, esse pesticida passou a ser amplamente utilizado na agricultura para o controle de pragas (MATTHEWS, 2018).

O DDT é um exemplo de agrotóxico organoclorado, assim como o eldrin e o dieldrin. Além disso, outros tipos de pesticidas foram desenvolvidos durante o período da Segunda Guerra, como os organofosforados, sendo estes mais tóxicos quando comparados aos organoclorados, e os carbamatos (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

##### 3.1.2 *Legislação do uso de agrotóxicos no Brasil*

No Brasil, os agrotóxicos passaram a ter uma maior utilização durante a década de

70. A agricultura brasileira vinha passando por uma ampla reestruturação, a fim de aumentar a produtividade, desse modo, como forma de impulsionar o mercado de agroquímicos no país, houve a criação, em 1975, do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas, no âmbito do II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) (SANTOS; POLINARSKI, 2012). Esse programa, além de ter proporcionado recursos financeiros para a instalação de transnacionais e a criação de empresas nacionais do setor de insumos agrícolas, promoveu um aumento significativo na utilização de agrotóxicos no país. Como consequência, várias substâncias tóxicas foram registradas, já que não havia nenhum controle (PELAEZ *et al.*, 2010).

Com o objetivo de tornar rigorosas as regras que dizem respeito ao controle de agrotóxicos, e ampliar a fiscalização de insumos agrícolas, em 11 julho de 1989, foi aprovada a Lei Federal nº 7.802, mais conhecida como “Lei dos Agrotóxicos”:

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. (BRASIL,1989).

Além disso, essa Lei definiu o termo agrotóxico como sendo:

Os produtos e os 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 implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

O registro de agrotóxicos no Brasil ocorre por meio da análise de três órgãos federais: a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), responsável por uma avaliação toxicológica, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento (MAPA), responsável pela avaliação da bula e do rótulo do produto, e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), responsável por uma avaliação ambiental e ecotoxicológica (FOOD SAFETY BRAZIL, 2017).

A ANVISA é o órgão brasileiro responsável pela determinação do Limites Máximos de Resíduo (LMR), além de publicar as monografias acerca dos ingredientes ativos e recomendar a Ingestão Diária Aceitável (IDA) (FOOD SAFETY BRAZIL, 2017). O LMR diz

respeito à quantidade máxima de resíduos de agrotóxicos que são permitidos em alimentos, em razão da aplicação desses compostos em uma cultura agrícola, sendo expresso em miligramas do agrotóxico por quilo do alimento (mg/kg). Já a IDA é um parâmetro que indica a quantidade máxima diária de agrotóxicos que um humano pode ingerir, no decorrer da vida, de maneira que não haja danos à saúde, sendo expressa em mg/kg (ANVISA, 2020b).

Em 2001, com a finalidade de promover uma avaliação dos níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos que chegam ao consumidor, o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) criou o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), com coordenação da ANVISA em conjunto com órgãos municipais e estaduais de vigilância sanitária. Os relatórios produzidos por esse programa são importantes pois indicam acerca da qualidade dos alimentos que chegam até o consumidor (ANVISA, 2020c).

### ***3.1.3 Classificação***

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com a finalidade, como sendo acaricidas, utilizados no controle de ácaros, fungicidas, para o controle de fungos, herbicidas, usados no combate a plantas invasoras, inseticidas, utilizados no combate a insetos, vermífugos, para o controle de vermes, entre outros; pelo modo de ação, que possui as possibilidades de ser por ingestão, por contato, fumegante e microbiano; por meio de sua origem, sendo orgânicos, tais como os carbamatos, clorados, fosforados e clorofosforados, e inorgânicos, em cuja composição apresenta compostos como arsênio, tálio, bário, cádmio, ferro, etc. (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009; OSHITA; JARDIM, 2012).

Além disso, os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com as classes toxicológicas, em conformidade com a dose letal 50% (DL<sub>50</sub>). A DL<sub>50</sub> é referente à dose de uma substância química que é responsável por, pelo menos, 50% das mortes das espécies estudadas, devido a uma intoxicação oral ou dérmica, sendo expressa em miligrama do produto tóxico por quilograma de massa viva. A partir do enquadramento dos agrotóxicos com relação a DL<sub>50</sub> é que há sua classificação toxicológica (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Em 2019 a ANVISA ampliou de quatro para cinco as categorias de classificação toxicológica, sendo elas: categoria 1 - produto extremamente tóxico; categoria 2 - produto altamente tóxico; categoria 3 - produto moderadamente tóxico; categoria 4 - produto pouco tóxico; e categoria 5 - produto improvável de causar dano agudo. Cada uma dessas categorias possui uma coloração específica, as categorias 1 e 2 são representadas pela cor vermelha, a

categoria 3, sendo representada pela cor amarela e as categorias 4 e 5 pela cor azul, como observado na Tabela 1. Vale ressaltar que também houve a inclusão do item “não classificado”, sendo utilizado para produtos com baixíssimo potencial de dano, sendo representado pela coloração verde. (ANVISA, 2019b; SILVA, 2017).

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA.

	CATEGORIA 1 EXTREMAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 2 ALTAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 3 MODERADAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 4 POUCO TÓXICO	CATEGORIA 5 IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO 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.	-
DINÂMICA	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.	-
INALATÓRIO	Fatal se inalado.	Fatal se inalado.	Tóxico se inalado.	Nocivo se inalado.	Pode ser perigoso se inalado.	-
COR DA FAIXA	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

Fonte: Idaf.

### 3.1.4 Efeitos no meio ambiente e na saúde humana

O uso de agrotóxicos na agricultura tem sido eficiente no que diz respeito ao aumento da produtividade, devido ao controle de pragas. Entretanto, o uso indiscriminado dessas substâncias gera sérias consequências tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente (RÓDIO, 2021).

A contaminação ambiental causada por agrotóxicos gera diversos impactos, já que esses compostos causam interferência em diversos processos importantes para o funcionamento de um ecossistema, tais como o ciclo de nutrientes, a respiração do solo e a quebra da matéria orgânica. Fatores como a deriva de pesticidas durante a aplicação, que ocorre durante o processo de pulverização e faz com que esses compostos sejam transportados para fora da área alvo, lavagem de folhas tratadas, lixiviação, resíduos de embalagens vazias e aplicação direta em águas para controle de doenças, são responsáveis pela contaminação do solo e da água. Desse modo, inúmeras consequências são atreladas a essa contaminação, como a deterioração de águas subterrâneas e superficiais, poluição de rios, contaminação de alimentos, interferência nos processos biológicos responsáveis pela oferta de nutrientes e efeitos prejudiciais em polinizadores, como as abelhas (SILVA, 2017).

Devido à atuação de agrotóxicos em funções fisiológicas e bioquímicas em organismos prejudiciais às culturas agrícolas, e essas funções serem similares a de seres vivos, como os seres humanos, há uma série de danos às quais esses seres ficam suscetíveis em razão da toxicidade dos defensivos agrícolas. A saúde humana pode ser exposta aos efeitos nocivos desses compostos por meio de três modos: o ocupacional, com o qual os trabalhadores que manipulam essas substâncias são contaminados; o ambiental, através da dispersão dos agrotóxicos em elementos do meio ambiente; e o alimentar, pela ingestão de produtos contaminados (SILVA, 2017).

Os agrotóxicos podem causar intoxicação aguda, em que os sintomas, tais como, espasmos musculares, náuseas, desmaios, dificuldade respiratória e convulsões, aparecem após uma exposição excessiva a produtos extremamente tóxicos. Além disso, há a intoxicação crônica, a qual os efeitos aparecem, meses, semanas ou até anos depois do contato com os pesticidas e quando há uma exposição baixa ou moderada a esses tipos de produtos. Entre os sintomas desenvolvidos por esse tipo de intoxicação estão o câncer, lesões hepáticas, arritmia cardíaca e distúrbios no sistema reprodutivo (PERES, 2003).

### **3.2 Produtos orgânicos**

De acordo com a legislação brasileira, considera-se um produto orgânico aquele que é proveniente de um sistema orgânico de produção agropecuária ou processo extrativista sustentável, que não prejudique o meio ambiente local (MAPA, 2020). A agricultura orgânica exerce um importante papel em garantir a saúde e a sustentabilidade de ecossistemas e organismos que o constituem, desde a produção até o consumo. Esse tipo de agricultura tem por finalidade diminuir todas as formas de poluição, evitar a utilização de fertilizantes sintéticos e agrotóxicos, manter e aumentar a fertilidade do solo, manter a diversidade genética da produção, considerar o amplo impacto ecológico e social do sistema produtivo e garantir a segurança alimentar e o bem estar humano (IFOAM, 2014; MORAES; OLIVEIRA, 2017).

A produção e o consumo de alimentos orgânicos têm apresentado um significativo crescimento mundial, principalmente devido à expansão da demanda desses alimentos e de bebidas orgânicas em países da Europa, nos Estados Unidos e na China. No Brasil, a produção e o consumo desses tipos de produtos também aumentaram, porém em um ritmo mais lento. A Lei nº 10.831, aprovada em dezembro de 2003, e regulamentada em dezembro de 2007, pelo Decreto nº 6.323, que dispõe acerca da agricultura orgânica no país, é considerada como um

marco regulatório (BRASIL, 2003; BRASIL, 2007; LIMA *et al.*, 2020).

A certificação de produtos orgânicos tem por finalidade garantir uma maior transparência aos princípios e às práticas que foram usados na produção de um produto orgânico, além de promover uma maior confiabilidade frente ao consumidor (MORAES; OLIVEIRA, 2017). No Brasil, cabe ao MAPA fiscalizar, acompanhar e credenciar os órgãos que serão responsáveis pela certificação dos produtos orgânicos. Antes de serem habilitados pelo MAPA, esses organismos serão acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) (NASCIMENTO *et al.*, 2013). Em âmbito nacional, há três tipos de certificação atualmente: a certificação por auditoria, o Sistema Participativo de Garantia e a Organização de Controle Social. (MORAES; OLIVEIRA, 2017).

Todos os produtos orgânicos comercializados nacionalmente devem apresentar um selo advindo do Sistema de Avaliação da Conformidade Orgânica (SisOrg) (Figura 1), com exceção de produtores que vendem diretamente ao consumidor (MUÑOZ *et al.*, 2016). Alguns exemplos de certificadoras atuantes no país são a ABIO (Associação de Agricultores Biológicos), TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná) e IMO (Instituto de Mercado Ecológico) (MORAES; OLIVEIRA, 2017).

Figura 1 – Selo da SisOrg para produtos orgânicos.



Fonte: Foodmed, 2015.

### 3.3 Pimentão

O pimentão (*Capsicum annuum* L.) (Figura 2) é originário da América Latina, sendo pertencente à família das solanáceas, juntamente com o tomate, a batata, a pimenta e a berinjela (LANA, 2010). É cultivado, principalmente, em regiões tropicais e subtropicais, já que possui um melhor desenvolvimento em temperaturas elevadas ou amenas. Seu cultivo é prejudicado em baixas temperaturas, porém, durante o inverno, pode ser produzido em estufas (BLAT, 2007). O pimentão é um fruto, mas também pode ser denominado como uma hortaliça



não folhosa (ANIVSA, 2016; LANA, 2010).

Figura 2 – Pimentão verde.



Fonte: Pró ativa alimentos.

A planta do pimentão é anual, autógama, ou seja, sua reprodução ocorre por autofecundação, é uma planta arbustiva, com um tamanho que varia entre 40 cm e 150 cm e suas raízes atingem cerca de 1 m de profundidade (BLAT, 2007). Esse fruto pode possuir formas retangulares, cônicas ou quadradas. Além disso, pode possuir uma coloração verde quando imaturo, vermelha, amarela, ou outras cores, como a laranja, quando está maduro (MAROUELLI; SILVA, 2012).

No Brasil, o pimentão está entre as dez hortaliças mais consumidas no mercado nacional (BLAT, 2007). Seu cultivo é realizado, majoritariamente, em campo aberto, e corresponde a uma área cultivada de cerca de 13 mil hectares e sua produção chega a, aproximadamente, 290 mil toneladas. Os principais estados produtores são São Paulo, Minas Gerais, Bahia e Rio de Janeiro (MAROUELLI; SILVA, 2012). No Ceará o pimentão é produzido nos municípios de Guaraciaba do Norte, Tianguá, Ubajara, Ipu, São Benedito, Limoeiro do Norte e Pena Forte (CEASA - CE, 2017).

É um fruto que possui bastantes nutrientes e minerais, sendo rico em vitamina C, vitamina B1, B2 e vitamina A quando maduro. Há também a presença de minerais como o cálcio, ferro, potássio e fósforo. Além disso, o pimentão é uma fonte de ácido fólico, polifenóis, flavonóides e capsaicinóides, o que faz com que essa hortaliça possua propriedades

antioxidantes, antimicrobianas e anticancerígenas (FU, 2022). O pimentão pode ser consumido de diversas formas, cru em saladas, cozido, assado, como condimento para o preparo de molhos, além de ser utilizado na produção de corante e de páprica (LANA, 2010).

### ***3.3.1 Pragas na cultura do pimentão***

Independente do cultivo do pimentão ser convencional ou agroecológico, diversos insetos e ácaros fitófagos utilizam essa hortaliça como planta hospedeira, nas mais diversas fases de crescimento dessa planta (GUIMARÃES, 2020).

As pragas que prejudicam o cultivo do pimentão são divididas em dois grupos, para que haja uma maior facilidade quanto a identificação, que são denominadas como pragas chaves e pragas secundárias. As pragas chaves estão relacionadas aos insetos e ácaros fitófagos que prejudicam com uma maior incidência a maioria das regiões produtoras e que, conseqüentemente, causam prejuízos econômicos. Já as pragas secundárias embora causem danos, dificilmente irão provocar prejuízos e quando isso ocorre é em um determinado período e em uma região específica (GUIMARÃES, 2020).

Entre as pragas chaves vale destacar o ácaro branco, pulgões, tripés, mosca-branca e ácaros tetraniquídeos. Os pulgões, a mosca-branca (Figura 3) e os tripés causam danos diretos, em decorrência da sucção da seiva, e indiretos, devido a transmissão de viroses ao plantio do pimentão (MOURA, 2013). As doenças transmitidas por essas pragas podem prejudicar tanto o desenvolvimento de novos frutos, quanto causar alterações no desenvolvimento reprodutivo dessas plantas, ou até mesmo levar à morte. O mosaico-das-nervuras (Figura 4), o mosaico-amarelo-do-pimentão, a geminivirose, são algumas das viroses que podem ser transmitidas ao pimentão (GUIMARÃES, 2020).

Figura 3 – Dano causado ao pimentão pelo mosca-branca.



Fonte: Guimarães, 2020.

Figura 4 - Dano causado ao pimentão pelo mosaico-das-nervuras.



Fonte: Guimarães, 2020.

Entre as pragas secundárias estão a lagarta-rosa, a lagarta-militar, a mosca-do-pimentão, a broca-grande e o percevejo rendado. Quando há um surto populacional dessas pragas, os danos causados são os mais diversos, como o comprometimento do crescimento da planta, a necessidade de um replantio de mudas, a queda de flores e frutos e a desfolha (GUIMARÃES, 2020).

Devido a esses fatores, é interessante que durante o plantio do pimentão seja implementado o manejo integrado de pragas (MIP), para que haja uma redução do uso de agrotóxicos, gerando um maior equilíbrio do agrossistema, além de auxiliar na regulação das populações de pragas. O MIP permite que o técnico ou agricultor possua importantes informações, como o início da infestação, o local de entrada das pragas no cultivo, a identificação dos focos de distribuição dessas pragas no cultivo e a estimativa populacional

destas. Essas informações são de suma importância para a decisão de qual método de controle será utilizado. Além disso, as inspeções do cultivo são importantes para o controle fitossanitário (MOURA, 2015).

### 3.3.2 Agrotóxicos utilizados no pimentão

De acordo com o relatório PARA de 2017 das 326 amostras de pimentão analisadas, apenas 59 atenderam aos parâmetros exigidos pela ANVISA. Além disso, foi alarmante o número de detecções de agrotóxicos que não são autorizados para esse tipo de cultura, como o acefato, o metomil e o clorpirifós (ANVISA, 2019a). Atualmente existem 58 ingredientes ativos que são autorizados para o cultivo do pimentão, entre eles inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, nematocidas e cupinocidas (ANVISA, 2019a; 2021). A Tabela 2 apresenta alguns dos agrotóxicos autorizados para o cultivo pimentão:

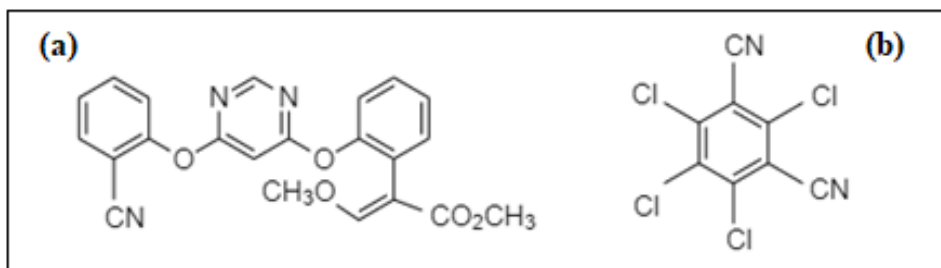
Tabela 2 – Alguns agrotóxicos utilizados no plantio do pimentão.

<b>Agrotóxicos</b>	<b>LMR (mg/kg)</b>
Azoxistrobina	0,50
Bifentrina	0,30
Clorotalonil	5,00
Deltametrina	0,06
Difenoconazol	0,50
Tebuconazol	0,20

Fonte: Autora (2022).

A azoxistrobina (Figura 5) é um fungicida pertencente ao grupo químico da estrobilurina, que age prejudicando o crescimento fúngico, devido a sua interferência no processo de formação da ATP (PRIORI, 2022). O clorotalonil (Figura 5) também é fungicida, porém pertence ao grupo químico isoftalonitrila. Seu mecanismo de ação consiste na interrupção da glicólise na germinação da célula fúngica, por meio da desativação da enzima gliceraldeído-3-fosfato de hidrogenase, o que, conseqüentemente, faz com que o ciclo de Krebs não seja concluído e não há a produção de ATP, levando a morte celular (CLOROTALONIL NORTOX, 2021).

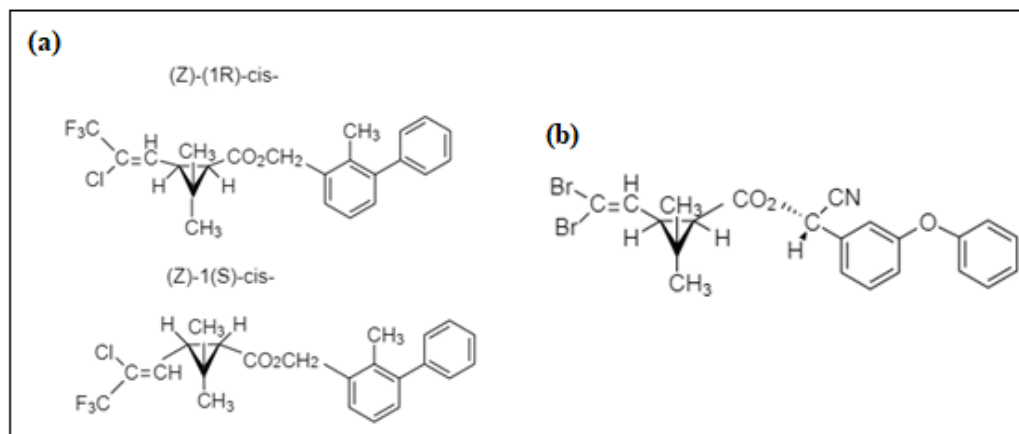
Figura 5 – Fórmula estrutural da (a) azostrobina e (b) do clorotalonil.



Fonte: Autora (2022).

A bifentrina (Figura 6) é classificada como um inseticida, formicida e acaricida, pertencente ao grupo químico dos pitetroides. Seu modo de ação é por contato e ingestão, atuando nos canais de sódio das células nervosas do sistema nervoso central e periférico de insetos (DE OLIVEIRA, 2021). A deltametrina (Figura 6) também é pertencente ao grupo químico dos piretroides, sendo classificado como inseticida e formicida. Esse composto age nos gânglios basais do sistema nervoso devido ao prolongamento da permeabilidade do sódio, além de suprimir o efluxo de potássio (DELTAMETRINA).

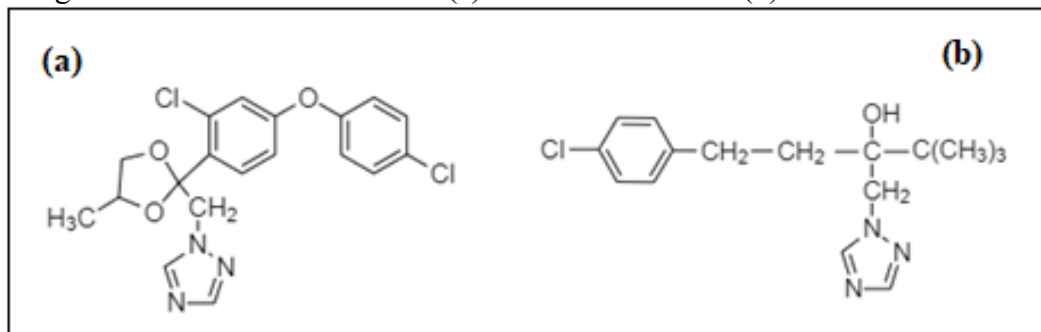
Figura 6 - Fórmula estrutural da (a) bifentrina e (b) da deltametrina.



Fonte: Autora (2022).

O difenoconazol (Figura 7) é um fungicida pertencente ao grupo químico triazol, que age na inibição da germinação dos esporos, além de interferir no crescimento do fungo (TRENTO, 2017). O tebuconazol (Figura 7) também é um fungicida pertencente ao grupo químico triazol, sendo responsável pela interferência na biossíntese do ergosterol, um esteroide de suma importância para a constituição das membranas celulares fúngicas (CASTRO, 2016).

Figura 7 - Fórmula estrutural do (a) difenoconazol e do (b) tebuconazol.



Fonte: Autora (2022).

### 3.4 QuEChERS

O método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro) foi criado em 2003 por Anastassiades *et al.* e validado por Lehotay *et al.* em 2005. Tal método foi desenvolvido com o objetivo de que houvesse melhorias relacionadas aos métodos multirresíduos existentes e se mostrou eficiente por gerar extratos que podem ser analisados por cromatografia líquida e por cromatografia gasosa acopladas à espectrometria de massas. Essa metodologia possui três etapas: extração, partição e limpeza (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011).

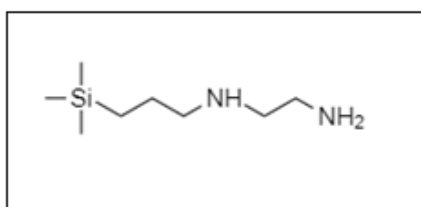
Na etapa de extração do método QuEChERS a acetonitrila é usada como solvente, devido a sua capacidade de extrair uma ampla faixa de agrotóxicos que apresentam diferentes polaridades e de extrair minimamente interferentes lipofílicos. Ademais, quando a acetonitrila é acidificada, há uma boa recuperação de pesticidas que são instáveis (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011).

Na etapa de partição, são adicionados sais para que ocorra o efeito *salting out*. Essa adição promove uma diminuição da solubilidade de analitos polares na fase aquosa, assim como a redução de água na fase orgânica. O sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) foi escolhido como o sal secante por possuir um grande potencial de remover a água. Além disso, devido ao seu processo de hidratação ser uma reação exotérmica, promovendo um aquecimento entre 40°C e 45°C, os compostos apolares são extraídos mais facilmente (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011). O cloreto de sódio (NaCl) é adicionado com a finalidade de transferir os analitos polares para a fase orgânica e promover um melhor percentual de recuperação desses compostos (PRESTES *et al.*, 2009).

A etapa de limpeza (*clean-up*) segue o método de Extração em Fase Sólida

Dispersiva (*Dispersive Solid Phase Extraction*, D-SPE), em que se utiliza como sorvente o PSA (*primary secondary amine*) (amina primária secundária) (Figura 8), e para a redução da água residual o  $MgSO_4$ . O PSA, por possuir uma estrutura bidentada, promove o efeito quelante, em virtude da presença de grupos amino primário e secundário, como consequência, há uma retenção de interferentes presentes na matriz, como ácidos graxos livres e coextrativos polares. Nessa etapa também podem ser adicionados  $C_{18}$  (octadecilsiloxano), para que ocorra uma melhor limpeza de matrizes que contenham gorduras, e carbono grafitizado, para que haja uma diminuição do teor de clorofila presente em amostras de pigmentação verde (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011).

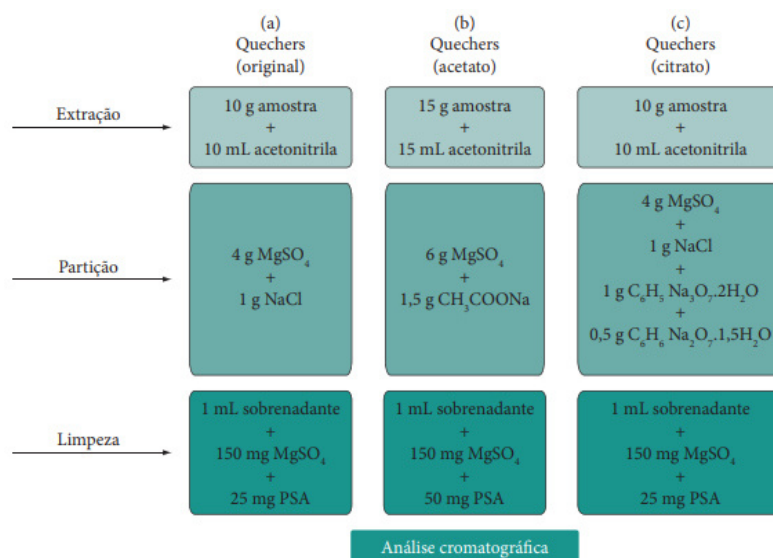
Figura 8 – Fórmula estrutural do PSA.



Fonte: Autora (2022).

O método QuEChERS (Figura 9) passou por algumas modificações, entre elas a adição de compostos que promovessem o efeito tamponante. A adição de uma etapa tamponante nessa metodologia tem por finalidade promover um melhor percentual de recuperação (>70%) em composto que são dependentes do pH. O método QuEChERS acetato foi elaborado por Lehotay *et al.*, a qual é adicionado acetato de sódio para que haja o efeito tamponante em pH 4,8. Em 2007, tal método foi aceito como o oficial *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) para a análise de agrotóxicos em alimentos. Já em 2008, o *Comité Européen de Normalisation* (CEN) adotou o método QuEChERS citrato, desenvolvido por Anastassiades *et al.*, em que se utiliza uma mistura de citrato de sódio dihidratado e hidrogenocitrato sesquihidratado para o efeito tamponante na faixa de pH entre 5,0 e 5,5, como método de referência para a União Europeia (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011).

Figura 9 – Fluxograma do método QuEChERS.



Fonte: Prestes, 2011.

### 3.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia é uma técnica analítica amplamente utilizada, que promove um ótimo desempenho e que possibilita a separação, identificação e determinação de compostos em misturas complexas. Além disso, a cromatografia pode ser acoplada a diferentes tipos de detectores (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008). Esse método consiste na diferença de velocidades em que os constituintes de uma mistura são separados e conduzidos em uma fase estacionária, por uma fase móvel, que pode ser gasosa ou líquida (SKOOG, 2005).

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica bastante usada quando se quer identificar e quantificar uma amostra volátil ou volatilizável. O CG, especialmente quando acoplado a espectrometria de massas, é bastante utilizado para determinação de agrotóxicos, já que permite análises em concentrações menores que as determinadas pelo LMR. Além disso, essa técnica promove análises rápidas e quantifica diversos pesticidas de modo simultâneo (PINHO, 2009).

Um cromatógrafo gasoso possui os seguintes componentes: 1- sistema de gás de arraste, no qual é utilizado um gás como a fase móvel. Este deve ser inerte e apresentar um alto grau de pureza para minimizar as interferências. Dentre esses gases, pode ser utilizado o hélio, o argônio e o nitrogênio; 2- sistema de injeção da amostra, em que a temperatura do injetor deve ser suficiente para vaporizar a amostra imediatamente, sem que ocorra a sua degradação; 3- coluna cromatográfica e forno para a coluna, é nesse sistema que ocorre a interação de modo diferencial

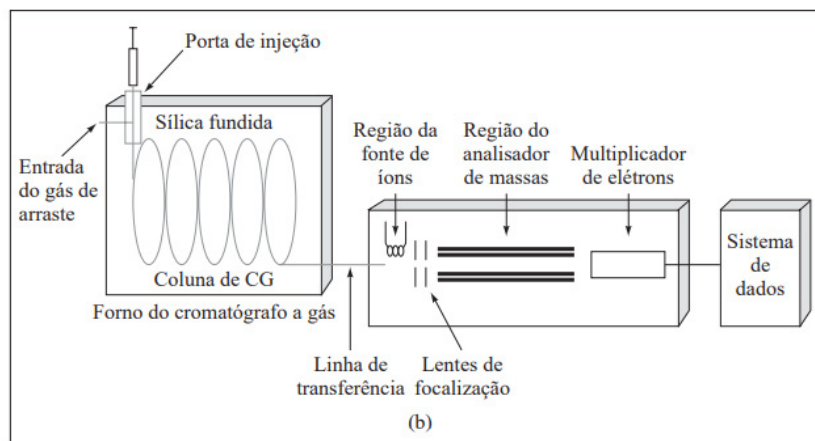


para que haja a separação dos componentes da amostra, em que a coluna pode ser empacotada ou capilar. A temperatura deve ser controlada e é empregado uma programação linear de temperatura, para amostras que apresentam uma extensa faixa de ponto de ebulição; 4- sistema de detecção, que é responsável por gerar um sinal, em que sua intensidade é proporcional a quantidade que foi eluída de uma substância, e que não deve destruir a amostra, possuir uma boa seletividade e sensibilidade, além de possuir um tempo de resposta rápido (COUTRIM, 2016).

O espectrômetro de massas é um detector bastante utilizado em conjunto com um cromatógrafo gasoso, sendo essa combinação mais conhecida como CG-MS (cromatografia gasosa e *mass spectrometry*). Esse tipo de detector mede a razão massa/carga ( $m/z$ ) dos íons que são produzidos pela amostra (SKOOG, 2005). O espectrômetro de massa é composto por cinco componentes: 1- unidade de entrada da amostra, em que a amostra gasosa proveniente do CG, passa da pressão atmosférica do CG para a baixa pressão proveniente do espectrômetro de massas; 2- fonte de íons, responsáveis pela ionização da amostra; 3- analisador de massa, a qual ocorre a separação dos íons da amostra de acordo com sua razão carga/massa ( $m/z$ ); 4- detector, é a parte em que os íons são contados; 5- sistema de dados, em que o sinal é registrado e processado, gerando um gráfico (PAVIA, 2012).

Em um CG-MS (Figura 10), o espectrômetro de massa faz várias varreduras das massas durante uma análise e os dados obtidos podem ser analisados de diversos modos, como um cromatograma total de íons e do monitoramento de íon selecionado (SIM), em que um valor específico da razão massa/carga ( $m/z$ ) é escolhido e monitorado durante todo o experimento (SKOOG, 2005).

Figura 10 – Esquema de um CG-MS.



Fonte: Skoog, 2005.

## 4 METODOLOGIA

Os experimentos feitos nesse trabalho foram realizados no Laboratório de Química Instrumental (LQI), localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEQ), situado no Campus do Pici (Fortaleza - Ce). As amostras utilizadas nos experimentos foram obtidas durante dias distintos do mês de maio, em diferentes localidades da cidade de Fortaleza – Ce. Foram coletadas 5 amostras de pimentão verde convencional (PC), em 5 diferentes supermercados, e 4 amostras de pimentão verde orgânico (PO), de 4 localidades distintas, e receberam as seguintes denominações, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura dada às amostras de pimentões verdes.

<b>Amostras de pimentão convencional</b>	<b>Amostras de pimentão orgânico</b>
PC - 1	PO - 1
PC - 2	PO - 2
PC - 3	PO - 3
PC - 4	PO - 4
PC - 5	

Fonte: Autora (2022).

### 4.1 Preparo das Soluções Padrão de Agrotóxicos Mix

Os padrões de agrotóxicos foram divididos em três grupos: Mix 1, Mix 2 e Mix 3, como observado na Tabela 4. Para cada grupo, foram preparadas soluções padrão Mix, de concentrações 50, 2,5 e 0,5 mg/L, totalizando 9 soluções. Para o preparo das soluções padrão Mix de 50 e 2,5 mg/L, foram retiradas alíquotas a partir de soluções estoque individual 1.000 mg/L, referentes ao grupo mix desejado. Para o preparo das soluções de 0,5 mg/L, a alíquota utilizada foi retirada da solução estoque Mix, preparada anteriormente, de 50 mg/L, referente ao grupo Mix desejado. Depois da transferência dessas alíquotas para balões volumétricos de 10 mL, houve a aferição desses balões com metanol. Após esse procedimento, as soluções foram transferidas para um recipiente de vidro, no qual foram devidamente tampadas e identificadas.

Tabela 4 – Agrotóxicos presentes nas soluções padrões de agrotóxicos Mix.

Mix 1 (15 compostos)	Mix 2 (15 compostos)	Mix 3 (12 compostos)
Atrazina	b-Ciflutrina	4,4' – DDD
Azoxistrobina	Buprofezina	4,4' – DDE
Bifentrina	Clorpirifós	4,4' – DDT
Cipermetrina	Cresoxim-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 ( $\alpha$ -BHC)
Piraclostrombina	Paration-metil	Metolacloro
Propiconazol	Piriproxifen	
Tebuconazol	Simazina	
Triazofós	Trifluralina	

Fonte: Autora (2022).

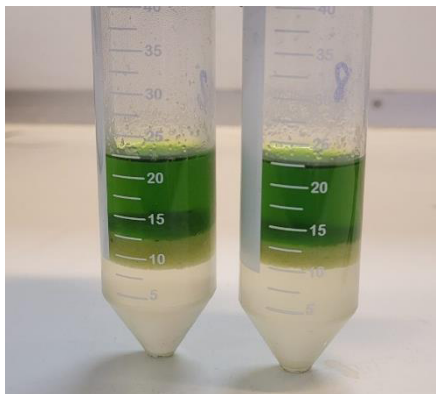
#### 4.2 Obtenção do extrato de pimentões orgânicos e convencionais

Os pimentões foram cortados em pedaços menores e foram transferidos para um liquidificador para que fossem triturados. Em seguida, foram pesados 10 g da amostra triturada e transferidos para um tubo do tipo falcon de 50 mL, para que se desse início aos procedimentos do método QuEChERS. O restante dessa amostra foi armazenado em um recipiente fechado e colocada sob refrigeração.

Na etapa de extração, foram adicionados 10 mL de acetonitrila ao tubo falcon contendo a amostra triturada, seguida de uma agitação, durante 1 min, em um agitador vórtex. Depois, para que ocorresse a partição da amostra, foram adicionados 4,0 g de sulfato de magnésio anidro ( $MgSO_4$ ), 1,0 g de cloreto de sódio ( $NaCl$ ), 1,0 g de citrato de sódio tribásico dihidratado ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ) e 0,5 g de hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado ( $C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1,5H_2O$ ), seguido uma agitação em um agitador vórtex, durante 1 min. Logo após,

a amostra foi centrifugada durante 5 min a 3000 rpm (rotação por minuto). Após a centrifugação, a amostra ficou separada em três fases (Figura 11), uma contendo o extrato do pimentão, outra contendo os sólidos do pimentão e, por fim, uma contendo os sais que não se dissolveram.

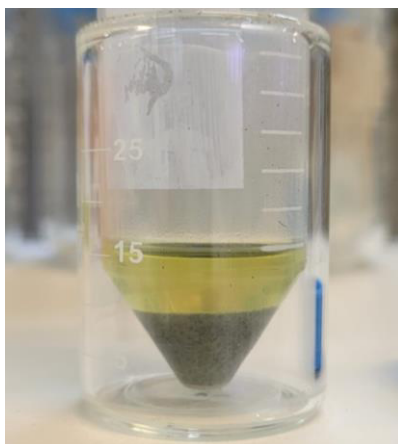
Figura 11 – Três fases obtidas após as etapas de extração/partição.



Fonte: Autora (2022).

No processo de *clean-up*, foram transferidos 4,0 mL do extrato obtido durante o processo de partição para um tubo falcon de 50 mL e logo após foram adicionados 0,600 g de  $MgSO_4$ , 0,100 g de PSA e 50 mg de carvão ativado. Em seguida, o tubo falcon contendo a amostra foi agitado, durante 30s, e posteriormente, houve uma centrifugação, durante 5 min a 3000 rpm. Por fim, foi transferido em torno de 1,5  $\mu$ L do extrato final obtido (Figura 12) para um *vial* de 2 mL (Figura 13), devidamente identificado, para que fosse realizada a injeção no CG-MS.

Figura 12 – Extrato final obtido após a etapa de *clean-up*.



Fonte: Autora (2022).

Figura 13 – Soluções armazenadas em *vials* de 2,0 mL para injeção no CG-MS.

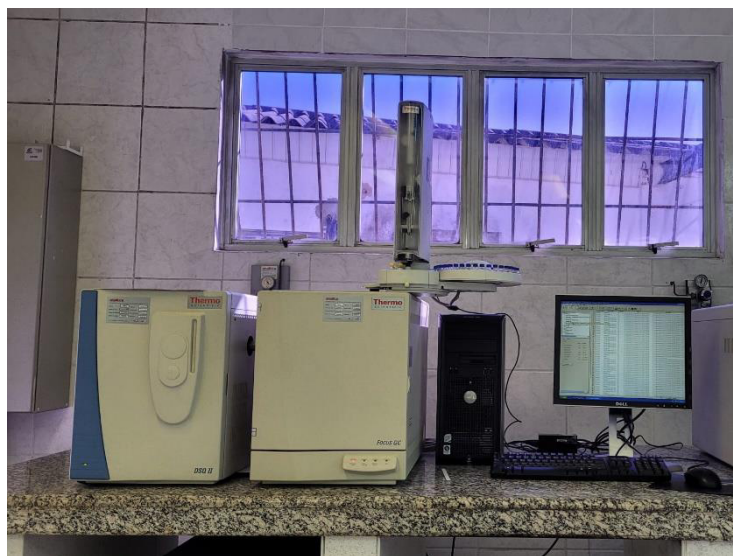


Fonte: Autora (2022).

### 4.3 Condições de análise por CG-MS

As amostras dos pimentões foram analisadas em triplicata, em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Figura 14), da marca Thermo® modelo Focus CG/DSQII. A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo capilar Agilent J&W, fase (5%-fenil)-metilpolisiloxano, que possui as seguintes dimensões: 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme da fase estacionária e 30 mm x 0,25 mm d.i (diâmetro interno). A temperatura do injetor foi de 260 °C e o modo de injeção utilizado foi o *splitless* (sem divisão de fluxo), em que o volume injetado da amostra foi de 1  $\mu\text{L}$ , sendo o tempo *splitless* de 3 min. O hélio foi utilizado como o gás da fase móvel, com fluxo de 1,2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , e a temperatura configurada para a interface foi de 300 °C. A programação da temperatura se deu da seguinte maneira: 80 °C durante 1 min; rampa de 15 °C/min até 200 °C; logo após 3 °C/min até 280 °C; por fim, 15 °C/min até 300 °C, permanecendo por 1 min. No espectrômetro de massa, a temperatura utilizada na fonte de íons foi de 250 °C. O modo de obtenção de dados utilizados foi o SIM.

Figura 14 – Equipamento de CG-MS.



Fonte: Autora (2022).

#### ***4.3.1 Análises das amostras de pimentões verdes***

As análises das amostras foram realizadas utilizando a metodologia do Procedimento Operacional de Trabalho de N° 70, do Laboratório de Química Instrumental (LQI). A metodologia aplicada é composta por 42 agrotóxicos que são identificados em uma corrida de 38 minutos, como mostrado na Tabela 4. No presente trabalho, estudou-se os compostos azoxistrobina, bifentrina, buprofenzina, cresoxim-metil, clorotalonil, deltametrina, difenoconazol, tebuconazol e trifluralina, que tem uso autorizado para a cultura do pimentão e os compostos clorpirifós, permetrina e propiconazol, que não são autorizados para essa cultura, porém são utilizados no cultivo dessa hortaliça.

A superposição da matriz foi o método usado para que a curva de calibração fosse obtida. Esse método foi utilizado como forma de compensar os interferentes presentes na amostra ou o efeito matriz, já que esses fatores podem interferir durante diferentes etapas, como a pré-concentração, extração, separação e detecção do analito a ser analisado (RIBANI, 2004).

Para a quantificação das amostras foi utilizada as curvas de calibração da metodologia já aplicada do LQI. A curva de calibração foi feita utilizando o extrato da matriz isento dos analitos e as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL, em que se usou determinados volumes das soluções padrão Mix de agrotóxicos para que se obtivessem os pontos da curva, apresentados na Tabela 5. As soluções foram homogeneizadas e transferidas

para *vials* de 2 mL, para posterior análise no CG-MS, em que se obteve uma curva de calibração para cada agrotóxico presente nos mixes. A reta obtida para cada composto foi linear, e sua equação se configura como uma equação do primeiro grau  $y = ax + b$ , em que  $y$  corresponde a área do pico do agrotóxico detectado,  $a$  corresponde ao coeficiente angular e  $b$  ao coeficiente linear.

Tabela 5 – Pontos da curva de calibração.

<b>Pontos da Curva</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
P1	0,05
P2	0,10
P3	0,25
P4	0,50
P5	0,75
P6	1,0
P7	1,5

Fonte: Autora (2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises qualitativas e quantitativas

Dentre os 42 agrotóxicos detectados pelo CG-MS presente no LQI, foram estudados aqueles que são autorizados para o cultivo do pimentão e alguns que não são autorizados, porém com uso recorrente no cultivo dessa hortaliça. De acordo com cada cromatograma e espectro de massas dos padrões de agrotóxicos analisados, obteve-se os tempos de retenção e os fragmentos, como observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempo de retenção e fragmentos dos agrotóxicos analisados.

Agrotóxico	Tempo Retenção	Fragmentos			
		Íon base	Confirmação		
Azoxistrobina	35.71	344	388	345	
Bifentrina	22.49	181	165	166	182
Buprofenzina	16.84	105	106	172	
Crezoxim-metil	16.92	116	131	206	
Clorotalonil	10.84	266	264	268	
Clorpirifós	13.07	97	197	199	314
Cresoxim-metil	16.92	116	131	206	
Deltametrina_I	34.59	253	181	251	
Deltametrina_II	35.19	253	181	251	
Difenoconazol	34.07	265	323	267	
Permetrina_I	27.49	183	163	165	184
Permetrina_II	27.92	183	163	165	184
Propiconazol_I	19.59	69	259	261	173
Propiconazol_II	19.86	69	259	261	173
Tebuconazol	20.51	125	70	250	
Trifluralina	9.47	306	264	290	

Fonte: Autora (2022).

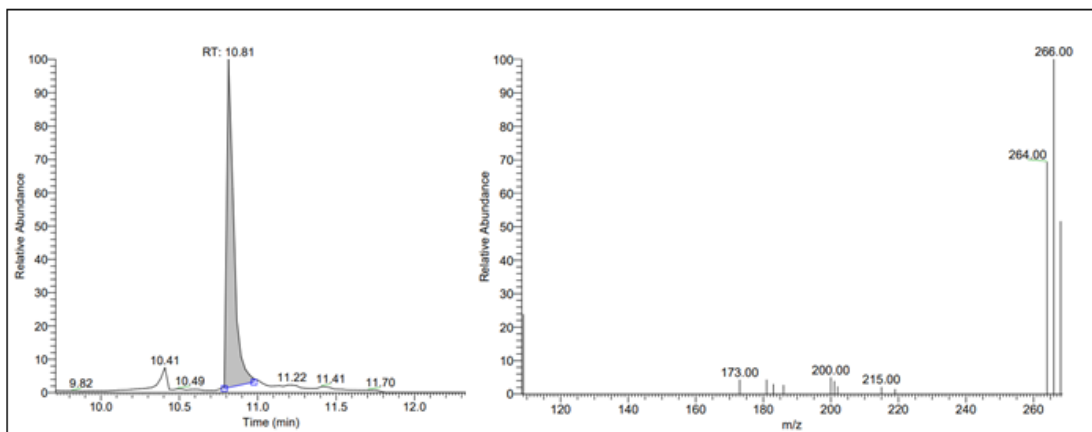
Por meio da comparação dos cromatogramas das amostras de pimentões verdes e do espectro de massas seletivo de íons destas com os dos padrões, foi possível a detecção de agrotóxicos nas cinco amostras de pimentão convencional e em uma amostra de pimentão orgânico. O clorotalonil foi detectado nas amostras PC - 2, PC - 4 e PO - 1, o clorpirifós foi detectado nas amostras PC - 1 e PC - 3, e o difenoconazol foi identificado na amostra PC - 5.

Através das análises das Figuras 15 – 18, relacionadas ao padrão de clorotalonil e às amostras PC - 2, PC - 4 e PO - 1; das Figuras 19 – 21, referentes ao padrão de clorpirifós e



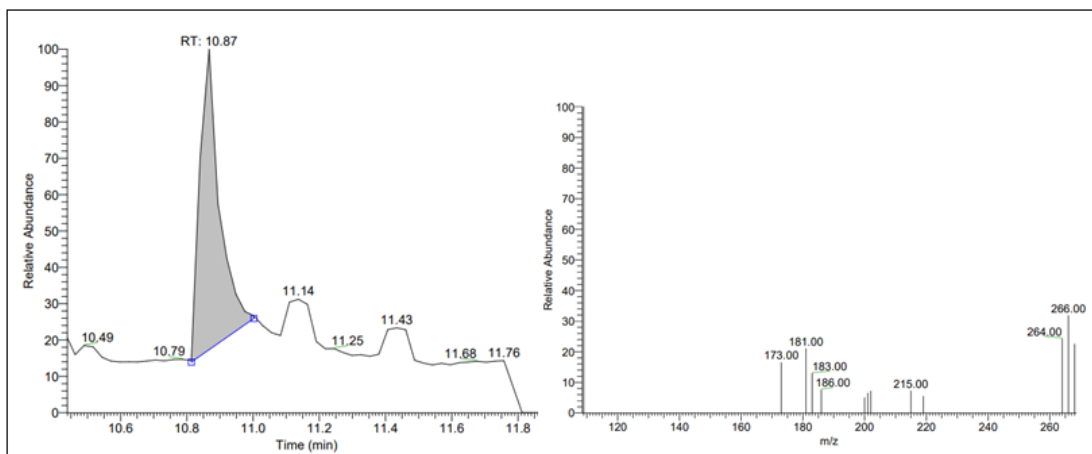
às amostras PC – 1 e PC – 3; e das Figuras 22 e 23, relacionadas ao padrão de difenoconazol e à amostra PC – 5, foi possível observar que nessas amostras, quando comparados seus cromatogramas e espectro de massas com os dos respectivos padrões dos agrotóxicos detectados, apresentaram tempos de retenção e espectro de massas semelhantes. Dessa forma, foi possível a identificação desses compostos nas amostras analisadas.

Figura 15 – Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de clorotalonil.



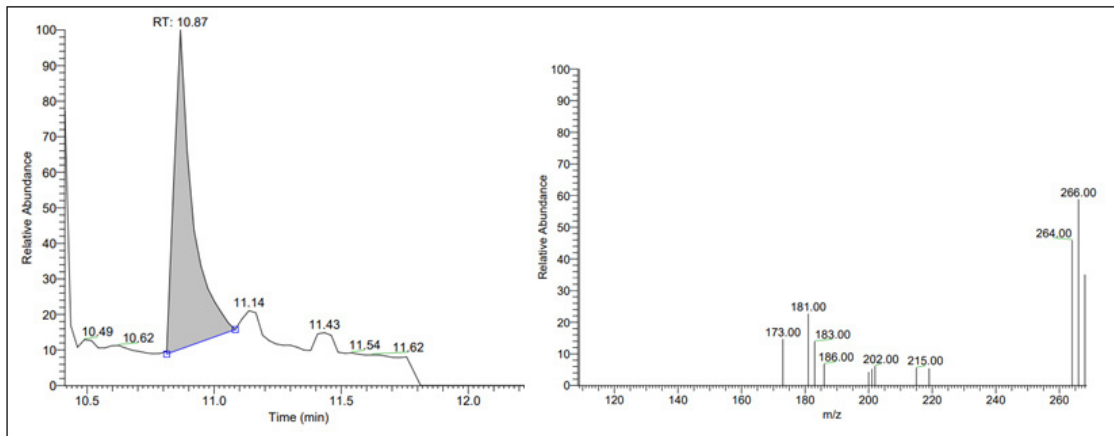
Fonte: Autora (2022).

Figura 16 - Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PC – 2.



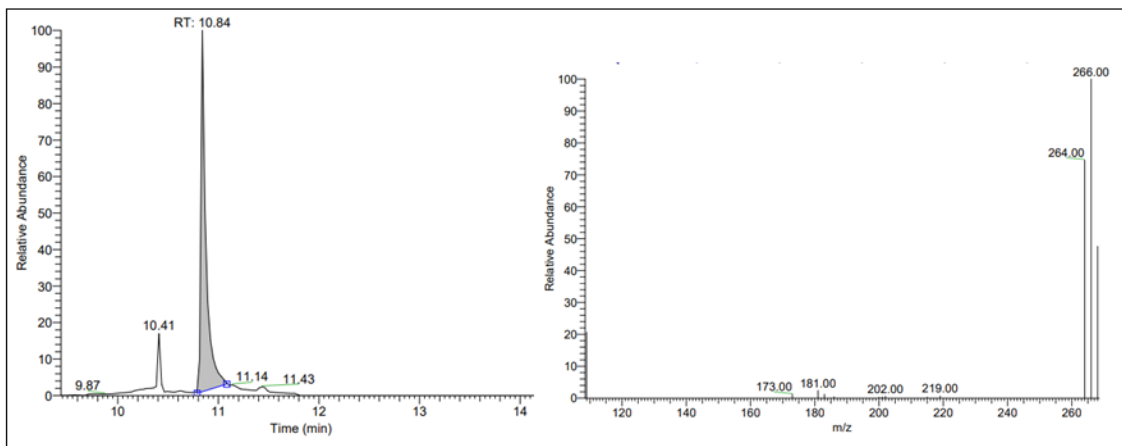
Fonte: Autora (2022).

Figura 17 - Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PC – 4.



Fonte: Autora (2022).

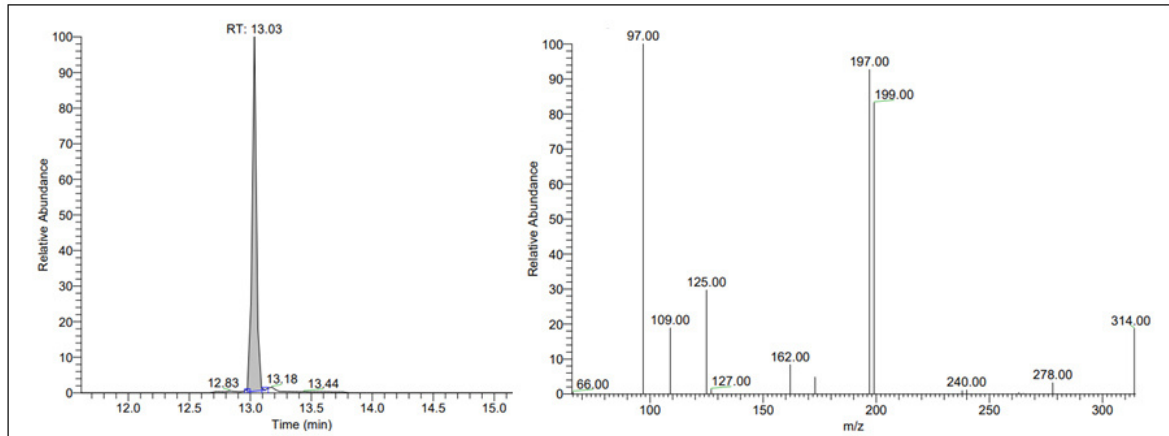
Figura 18 - Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorotalonil para a amostra PO – 1.



Fonte: Autora (2022).

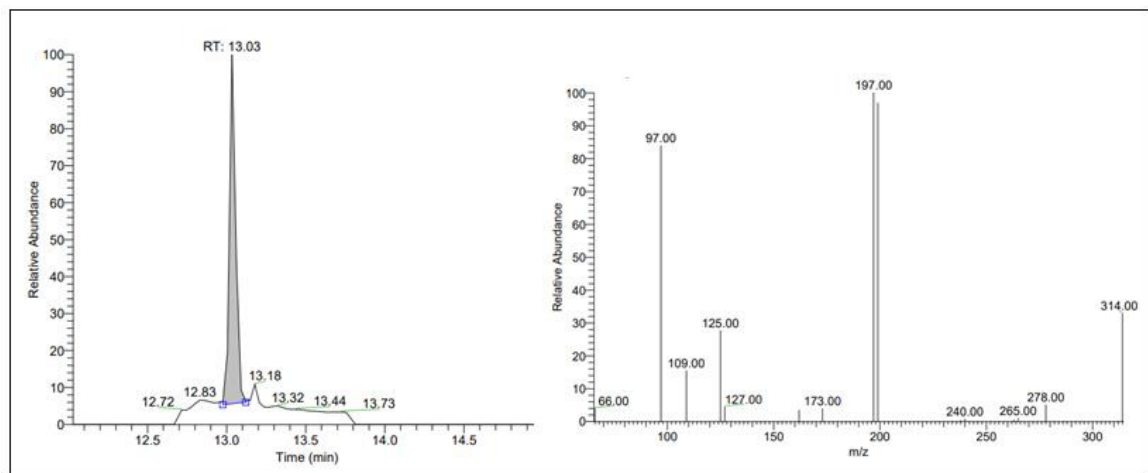
Por meio da análise do cromatograma e do espectro de massas do padrão de clorotalonil, pode-se observar um tempo de retenção de 10,81 min e a presença do íon base, 266, e dos íons de confirmação, 264 e 268. Ao se analisar o cromatograma e o espectro de massas desse composto nas amostras PC – 2, PC – 4 e PO - 1, é possível verificar tempos de retenção semelhantes, 10,87 min nas amostras PC – 2 e PC – 4, e 10,84 min na amostra PO – 1, e a presença do íon base 266 e dos íons de confirmação, 264 e 268.

Figura 19 - Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de clorpirifós.



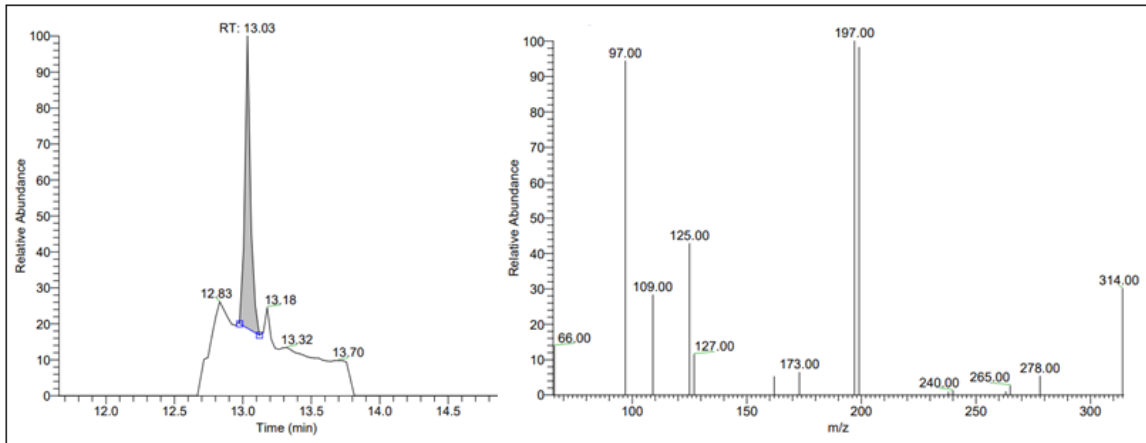
Fonte: Autora (2022).

Figura 20 – Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorpirifós para a amostra PC – 1.



Fonte: Autora (2022).

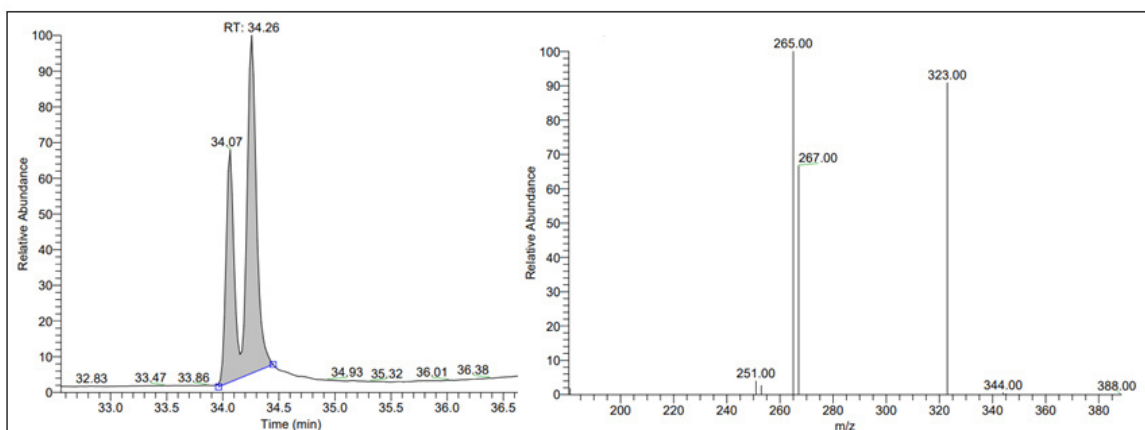
Figura 21 – Cromatograma individual e espectro de massas do composto clorpirifós para a amostra PC – 3.



Fonte: Autora (2022).

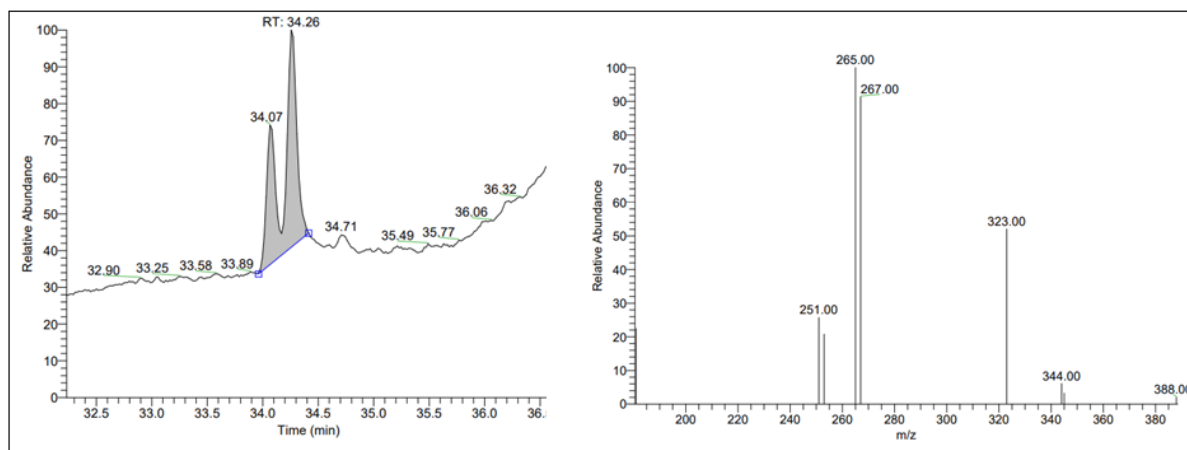
Ao se analisar cromatograma e o espectro de massas do padrão de clorpirifós, observou-se um tempo de retenção de 13,03 min e a presença do íon base 97 e dos íons de confirmação 197, 199 e 314. Por meio da observação do cromatograma e espectro de massas desse composto nas amostras PC – 1 e PC – 3, é possível constatar tempos de retenção similares de 13,03 min nessas duas amostras e a existência do íon base 97 e dos íons de confirmação 197, 199 e 314.

Figura 22 - Cromatograma individual e espectro de massas do padrão de difenoconazol.



Fonte: Autora (2022).

Figura 23 - Cromatograma individual e espectro de massas do composto difenoconazol para a amostra PC – 5.



Fonte: Autora (2022).

Por meio da análise do cromatograma e do espectro de massas do padrão de difenoconazol, pode-se observar a presença de dois picos, devido a esse composto possuir isômeros, com tempos de retenção de 34,07 e 36,26 min e a presença do íon base 265 e dos íons de confirmação 267 e 323. Ao se analisar o cromatograma e o espectro de massas do difenoconazol na amostra PC – 5 foi possível constatar um tempo de retenção semelhante de 34,07 e 36,26 min e a existência do íon base 265 e dos íons de confirmação 267 e 323.

A Tabela 7 mostra os compostos estudados, bem como a faixa de trabalho e as equações da reta utilizadas na quantificação dos agrotóxicos que foram detectados nas amostras PC – 1, PC - 2, PC – 3, PC – 4, PC – 5 e PO - 1. Os valores dos limites de detecção (LD) e dos limites de quantificação (LQ) também são mostrados na mesma.

Tabela 7 – Faixa de trabalho, equações da reta, LD e LQ dos agrotóxicos analisados.

Agrotóxico	Faixa de trabalho (mg/kg)	Equação da reta	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)
Azoxistrobina	0,05 – 1,5	$Y = -211419 + 5,99512 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Bifentrina	0,05 – 1,5	$Y = -875335 + 4,64979 \times 10^7 X$	0,01	0,05
Buprofenzina	0,05 – 1,5	$Y = 37870,2 + 1,06645 \times 10^7 X$	0,01	0,05

Cresoxim-metil	0,05 – 1,5	$Y = 1,02623 \times 10^6 + 3,70749 \times 10^7 X$	0,01	0,05
Clorotalonil	0,05 – 1,5	$Y = -29268,2 + 1,10092 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Clorpirifós	0,05 – 1,5	$Y = 71,7214 + 1,193 \times 10^7 X$	0,01	0,05
Deltametrina_I	0,05 – 1,5	$Y = -83018,7 + 2,23286 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Deltametrina_II	0,05 – 1,5	$Y = 17472,1 + 1,83722 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Difenoconazol	0,05 – 1,5	$Y = -226294 + 9,37666 \times 10^6 X$	0,1	0,05
Permetrina_I	0,05 – 1,5	$Y = 81732,4 + 7,02866 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Permetrina_II	0,05 – 1,5	$Y = -163690 + 1,42976 \times 10^7 X$	0,01	0,05
Propiconazol_I	0,05 – 1,5	$Y = -100399 + 5,18829 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Propiconazol_II	0,05 – 1,5	$Y = -184,993 + 8,02622 \times 10^6 X$	0,01	0,05
Tebuconazol	0,05 – 1,5	$Y = -248827 + 1,19442 \times 10^7 X$	0,05	0,05
Trifluralina	0,05 – 1,5	$Y = -149679 + 6,25518 \times 10^6 X$	0,01	0,05

Fonte: Autora (2022).

O LMR para o clorotalonil é dado pela Resolução - RE N° 3.363 de 17 de setembro de 2008, e para o difenoconazol é dado pela Resolução - RE N° 1.987 de 22 de maio de 2009 (ANVISA, 2021). O clorpirifós não possui LMR para a cultura do pimentão pois a sua utilização para esse tipo de cultivo não é autorizada. A Tabela 8 apresenta as concentrações dos agrotóxicos obtidas em cada uma das amostras de pimentões convencionais analisados

Tabela 8 – Concentrações obtidas das amostras de pimentões convencionais e os LMR dos agrotóxicos analisados

Agrotóxicos	LMR (mg/kg)	Concentração das amostras (mg/kg)				
		PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
Azoxistrobina	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Bifentrina	0,30	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Buprofenzina	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cresoxim-metil	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorotalonil	5,00	< LD	0,0719	< LD	0,1246	< LD
Clorpirifós	Não aut.	0,0805	< LD	0,0327	< LD	< LD
Deltametrina_I	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Deltametrina_II	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Difenoconazol	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0688
Permetrina_I	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Permetrina_II	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazol_I	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazol_II	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Tebuconazol	0,20	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifluralina	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Fonte: Autora (2022).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, o clorotalonil foi detectado nas amostras PC – 2 e PC – 4, nas concentrações de 0,0719 mg/kg e 0,1246 mg/kg, respectivamente. Ambas as amostras podem ser consideradas como regulares, já que os valores encontrados estão de acordo com o LMR estabelecido para esse composto (5,00 mg/kg). O difenoconazol foi identificado na amostra PC – 5, em uma concentração de 0,0688 mg/kg. Esse valor está dentro do LMR estabelecido para esse agrotóxico (0,50 mg/kg), o que faz com que essa amostra possa ser considerada com regular.

A concentração da amostra PC - 2 é similar às concentrações encontradas para o clorotalonil, em amostras de pimentões convencionais (0,01, mg/kg, 0,04 mg/kg e 0,06 mg/kg), comercializados na cidade do Rio de Janeiro, no trabalho realizado por Carmo *et.al.* (2015). Já a amostra PC - 4 apresenta um valor de concentração, aproximadamente, duas vezes maior quando comparada a maior concentração encontrada (0,06 mg/kg) na amostra de pimentão convencional no trabalho citado anteriormente.

Com a comparação entre o valor da concentração do difenoconazol, encontrado na amostra PC - 5, com o valor da concentração (0,01 mg/kg) encontrado no trabalho realizado com pimentões, em São Paulo, por Moreira (2017), é possível inferir que há uma similaridade entre esses valores.

Por mais que se tenha quantificado as amostras PC - 1 (0,0805 mg/kg) e PC - 3 (0,0327 mg/kg), em que o clorpirifós foi identificado, essas amostras são consideradas como irregulares, já que esse tipo de agrotóxico não é autorizado para a cultura do pimentão. Além disso, a concentração obtida para o clorpirifós na amostra PC - 3 não é valor seguro por estar abaixo do limite de quantificação (LQ) (0,05 mg/kg). A concentração encontrada na amostra PC - 1 possui valor semelhante a encontrada por Fernandes (2018), em que uma amostra de pimentão convencional, comercializado na cidade de Fortaleza, apresentou contaminação por clorpirifós, com uma concentração de 0,177 mg/kg.

A Tabela 9 dispõe acerca das concentrações dos agrotóxicos analisado com relação aos pimentões orgânicos.

Tabela 9 - Concentrações obtidas das amostras de pimentões orgânicos e os LMR dos agrotóxicos analisados.

Agrotóxicos	LMR (mg/kg)	Concentração das amostras (mg/kg)			
		PO 1	PO 2	PO 3	PO 4
Azoxistrobina	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD
Bifentrina	0,30	< LD	< LD	< LD	< LD
Buprofenzina	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD
Cresoxim-metil	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorotalonil	5,00	1,2710	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD
Deltametrina_I	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD
Deltametrina_II	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD
Difenoconazol	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD
Permetrina_I	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD
Permetrina_II	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazol_I	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazol_II	Não aut.	< LD	< LD	< LD	< LD
Tebuconazol	0,20	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifluralina	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD

Fonte: Autora (2022).

Na amostra PO 1 foi detectado a presença de clorotalonil. A concentração obtida para esse composto na amostra PO 1 foi de 1,2710 mg/kg, valor que está de acordo com o LMR estabelecido para esse agrotóxico. Além disso, quando comparada essa concentração com o maior valor encontrado para o clorotalonil (0,06 mg/kg) em uma amostra de pimentão convencional, no trabalho realizado por Carmo *et.al* (2015), percebe-se que o valor encontrado para a amostra PO 1 é elevado. Como a produção de orgânicos proíbe o uso de agrotóxicos, essa amostra é considerada irregular. As amostras PO 2, PO 3 e PO 4 podem ser consideradas como regulares, já que não houve detecção de agrotóxicos nelas.



A problemática da detecção, tanto de resíduos de agrotóxicos acima do LMR quanto a de agrotóxicos que não são autorizados para determinado tipo de cultura, está relacionada com o risco dietético, que diz respeito às possibilidades de efeitos prejudiciais à saúde humana, devido ao consumo de alimentos que contenham resíduos de agrotóxicos (ANVISA, 2019a).

## 6 CONCLUSÃO

O método QuEChERS se mostrou eficiente no que tange à obtenção dos extratos de pimentões que continham os resíduos de agrotóxicos analisados. Além disso, a técnica de CG-MS foi eficaz na separação desses compostos, em que foi possível, de modo satisfatório, fazer análises qualitativas e quantitativas das amostras estudadas.

Foi detectada a presença de resíduos de agrotóxicos nas cinco amostras de pimentões convencionais. O clorotalonil foi detectado nas amostras PC 2 e PC 4, e a concentração encontrada em ambas as amostras para esse composto está de acordo com o LMR estabelecido pela legislação brasileira, o que faz com que estas sejam consideradas como regulares. O clorpirifós foi detectado nas amostras PC 1 e PC 3, porém essas amostras são consideradas como irregulares pois a utilização desse agrotóxico não é autorizada para a cultura do pimentão, e devido a esse motivo não há um LMR para esse composto nessa cultura. O difenoconazol foi encontrado na amostra PC 5, e a concentração detectada está de acordo com o LMR estabelecido, o que faz com que essa amostra seja considerada como regular.

Entre as amostras de pimentões orgânicos, na amostra PO 1 foi identificada a contaminação por clorotalonil. Com a quantificação dessa amostra, pode-se concluir que a concentração encontrada na amostra em questão está dentro do LMR estabelecido para esse composto, porém, por se tratar de um produto orgânico, em que a utilização de agrotóxicos não é permitida, a amostra foi considerada como irregular. As amostras PO 2, PO 3 e PO 4 foram consideradas como regulares, já que não houve a detecção de resíduos de agrotóxicos.

## REFERÊNCIAS

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. **Relatório das Amostras Analisadas no período de 2017 a 2018**, 2019a.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**, 2016.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Monografias de agrotóxicos**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoinformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 29 maio 2022.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Monografias autorizadas**. 2020a. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>. Acesso em: 29 maio 2022.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. 2019b. Disponível em: [http://antigo.anvisa.gov.br/pt\\_BR/noticias/-/asset\\_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201/](http://antigo.anvisa.gov.br/pt_BR/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201/). Acesso em: 29 maio 2022.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Agrotóxicos em alimentos**. 2020b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoinformacao/perguntasfrequentest/agrotoxicos/agrotoxicos-em-alimentos/>. Acesso em: 07 jun. 2022.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. 2020c. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos>. Acesso em: 29 maio 2022.

ANASTASSIADES, M. *et al.* Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 00, p. 412-431, 2003.

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

BANDEIRA, G. T. *et al.* Determinação de resíduos de agrotóxicos em leite bovino empregando método QuEChERS modificado e GC-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, p. 900-907, 2014.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 10-15, 2012.

BLAT, S. F.; OLIVEIRA, DA COSTA, C. P. A Cultura do Pimentão. **Universidade de São Paulo. Piracicaba: ESALQ, Série Produtor Rural**, n. 34, 2007.

BRASIL. **Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003**. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 dez. 2003. Seção 1, p. 8, 2003

BRASIL. **Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007**. Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 dez. 2008. Seção 1, p. 2, 2008.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, 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 fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Seção 1, p. 11459, 1989.

CARMO, Shaiene Vieira *et al.* **Panorama da contaminação por resíduos de agrotóxicos na cultura de pimentão (*Capsicum annum* L.) comercializados na cidade do Rio de Janeiro**. XIX Encontro Nacional e V Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde-INCQS-FIOCRUZ. Natal. Rio Grande do Norte, 2015.

CEASA – CE (Centrais de Abastecimento do Ceará). 2017 inicia com equilíbrio nos preços da Ceasa. Disponível em: <https://www.ceasa-ce.com.br/2017/01/12/2017-inicia-com-equilibrio-nos-precos-da-ceasa/>. Acesso em: 12 maio 2022.

CASTRO, T. F. D. Toxicidade de fungicida comercial a base de tebuconazol em *Danio rerio*. Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2016.

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

CLOTALONIL NORTOX. Paraná: Nortox S/A, 2021. Bula de agrotóxico. Disponível em: [https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos\\_restritos/files/documento/2021-04/clorotalonilnortox.pdf](https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2021-04/clorotalonilnortox.pdf). Acesso em 12 jun. 2022.

COUtrim, Maurício X. Princípios de Cromatografia, 2016. 127 slides. Disponível em : [http://professor.ufop.br/sites/default/files/mcoutrim/files/qui346\\_cromatografia\\_a\\_gas\\_10a\\_a\\_12a\\_aula\\_2016-1.pdf](http://professor.ufop.br/sites/default/files/mcoutrim/files/qui346_cromatografia_a_gas_10a_a_12a_aula_2016-1.pdf). Acesso em: 27 jun. 2022

DELTAMETRINA. São Paulo: Fersol Indústria e Comércio S/A. Ficha técnica. Disponível em: <http://atombrasil.com/espanhol/assets/pdf/inseticidas/fersol/deltametrina-25ce-1-l---ficha-tcnica.pdf>. Acesso em 12 jun. 2022.

DE OLIVEIRA, R. P. Importância e controle do percevejo marrom na cultura da soja. Informativo técnico Nortox, 2021.

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, p. 137-156, 2003.

FERNANDES, T. S. M. **Uso das técnicas QuEChERS e CG-EM na gestão ambiental para monitoramento de resíduos de agrotóxicos organofosforados em pimentão**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 186, 2018.

FOODMED. Como identificar corretamente os produtos orgânicos. 2015. Disponível em: <https://www.foodmed.com.br/como-identificar-os-produtos-organicos/>. Acesso em 18 mai. 2022.

FOOD SAFETY BRAZIL. Como consultar os agrotóxicos que podem ser utilizados nos alimentos e quais os limites máximos. Disponível em: <https://foodsafetybrazil.org/como-consultar-os-agrotoxicos-que-podem-ser-utilizados-nos-alimentos-e-qualis-os-limites-maximos/>. Acesso em: 29 maio 2022.

FU, A. *et al.* Multi-omics analysis reveals specific modifications associated with reduced chilling injury in bell pepper fruit by methyl jamonate. **Postharvest Biology and Technology**, v. 185, p. 111799, 2022.

GUIMARÃES, J. A. *et al.* Guia de identificação de pragas do pimentão. **Documentos 176**, 2020.

IDAF. **Novo marco regulatório dos agrotóxicos**. Disponível em: <<https://idaf.es.gov.br/novo-marco-regulatorio-dos-agrotoxicos>> Acesso em 29 mai 2022.

IFOAM (International Federation of Organic Agriculture Movements). **The IFOAM NORMS for Organic Production and Processing - Version 2014**, 2014.

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

LANA, M.; TAVARES, S. A. **50 Hortaliças: como comprar, conservar e consumir**. Embrapa, 2010.

LEHOTAY, S. J. *et al.* Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. **Journal of AOAC International**, v. 88, p. 595-614, 2005.

LIMA, S. *et al.* **Produção e consumo de produtos orgânicos no mundo e no Brasil**. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2020.

- MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **O que são Produtos Orgânicos?** 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/organicos/o-que-sao-produtos-organicos>. Acesso em: 28 maio 2022.
- MAROUELLI, W. A.; SILVA, W. L. C. *et al.* Irrigação na cultura do pimentão. **Circular Técnica 101**, Embrapa, 2012.
- MATTHEWS, G. A. **A history of pesticides**. Boston: Cabi, 2018, 311 p.
- MENDES, C. R. A. *et al.* Agrotóxicos: principais classificações utilizadas na agricultura brasileira - uma revisão de literatura. **Revista Maestria**, v. 17, p. 95–107, 2019.
- MORAES, M. D.; OLIVEIRA, N. A. M. Produção orgânica e agricultura familiar: obstáculos e oportunidades. **Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 3, p. 19-37, 2017.
- MOREIRA, T. E. *et al.* **Análise de Resíduos Químicos na Cultura do Pimentão**. Trabalho de Conclusão de curso – Curso de Agronomia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 13. 2017.
- MOURA, A. P. Manejo integrado de pragas de pimentas do gênero *Capsicum*. **Circular Técnica 115**, 2013.
- MOURA, A. P.; GUIMARÃES, J. A.; LIMA, M. F. Guia Prático para o Reconhecimento e Monitoramento das Principais Pragas na Produção Integrada de Pimentão. **Documentos 148**, 2015.
- MUÑOZ, C. M. G. *et al.* Normativa de Produção Orgânica no Brasil: a percepção dos agricultores familiares do assentamento da Chapadinha, Sobradinho (DF). **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 54, p. 361-376, 2016.
- NASCIMENTO, K. DE O. DO *et al.* A importância do estímulo à certificação de produtos orgânicos. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 55–64, 19 fev. 2013.
- NORONHA, M. S. M; ALMEIDA, M. E. Saúde do trabalhador e fonoaudiologia: percepções de agricultores irrigantes expostos a produtos ototóxicos. **Revista Baiana de Saúde Pública**, v. 41, n. 4, 2017.
- OSHITA, D; JARDIM, I. C. S. F. Morango: uma preocupação alimentar, ambiental e sanitária, monitorado por cromatografia líquida moderna. **Scientia Chromatographica**, v. 04, p. 52-76, 2012.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012, 699 p.
- PELAEZ, V. *et al.* A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, Paraná, ano 34, v. 36, n. 1, p. 27-48, jan./abr. UFPR. 2010.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. (orgs.). *É veneno ou é remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente*. Rio de Janeiro: Fiocruz, p. 21-41, 2003.

PINHO, G. P. *et al.* Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa Matrix effect in pesticide quantification by gas chromatography. **Química Nova**, v. 32, p. 987-995, 2009.

PRESTES, O. D. *et al.* QuEChERS – um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de agrotóxicos em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, p. 1620-1634, 2009.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de agrotóxicos em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 03, p. 51-64, 2011.

PRIORI. São Paulo: Syngenta Proteção de Cultivos Ltda, 2022. Bula de agrotóxico. Disponível em: [https://www.syngenta.com.br/sites/g/files/zhg256/f/priori\\_0.pdf?token=1651781670](https://www.syngenta.com.br/sites/g/files/zhg256/f/priori_0.pdf?token=1651781670). Acesso em 12 jun. 2022.

PRÓ ATIVA ALIMENTOS. Disponível em: <https://www.proativaalimentos.com.br/pimentao-verde>. Acesso em: 18 jun. 2022

REZENDE, J. S. *et al.* Uso da cinza vegetal na germinação e produção de mudas de pimentão. **Revista Ciência Agrícola**, v. 19, n. 2, p. 85-93, 2021.

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

RÓDIO, G. R.; ROSSET, I. G.; BRANDALIZE, A. P. C. Exposição a agrotóxicos e suas consequências para a saúde humana. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e43010817526-e43010817526, 2021.

SANTOS, J. P. dos; POLINARSKI, C. A. Ação local efeito global: quem são os agrotóxicos?. **O Professor PDE e Os Desafios Da Escola Pública Paranaense**, v. 1, p. 1-20, 2012.

SILVA, W. B. da. Os riscos no uso indiscriminado de agrotóxicos: uma contaminação invisível. **INTESA – Informativo Técnico do Semiárido**, v. 11, p. 11-19, 2017.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed. Norteamericana. 1 ed., São Paulo: Cengage Learning, 2005

TRENTO, M. V. C. **Tebuconazol e difenoconazol: efeitos citogenotóxicos e sobre a homeostasia humana**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.