

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL BARBOSA

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ABOBRINHAS  
PRODUZIDAS NO SISTEMA ORGÂNICO E CONVENCIONAL POR  
TRIAGEM *NON-TARGETED* EM UHPLC-QTOF MS**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL BARBOSA

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ABOBRINHAS PRODUZIDAS  
NO SISTEMA ORGÂNICO E CONVENCIONAL POR TRIAGEM *NON-TARGETED*  
EM UHPLC-QTOF MS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Alessandro Dallegre

Porto Alegre, 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Barbosa, Rafael  
Análise de resíduos de agrotóxicos em abobrinhas  
produzidas no sistema orgânico e convencional por  
triagem non-targeted em UHPLC-QTOF MS / Rafael  
Barbosa. -- 2024.  
57 f.  
Orientadora: Alexsandro Dallegrave.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2024.

1. Abobrinha. 2. contaminantes alimentares. 3.  
UHPLC-Q-TOF MS. 4. método QuEChERS. 5. triagem  
non-targeted. I. Dallegrave, Alexsandro, orient. II.  
Titulo.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

RAFAEL BARBOSA

### **ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ABOBRINHAS PRODUZIDAS NO SISTEMA ORGÂNICO E CONVENCIONAL POR TRIAGEM *NON-TARGETED* EM UHPLC-QTOF MS**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Dr. Alessandro Dallegrave

**Aprovada em:** Porto Alegre, 20 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

---

Dr. Alessandro Dallegrave  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

---

Dr<sup>a</sup>. Raquel Wielens Becker  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Morgana Bazzan Dessuy  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dedico este trabalho inteiramente à minha família, por sempre me incentivar a não desistir, mesmo nos momentos mais difíceis da minha jornada. Vocês me ensinaram que os sonhos devem ser sonhados, mas que é necessário batalhar para concretizá-los.

Aos mestres da vida que compartilharam comigo os méritos de ser um pesquisador, sou profundamente grato.

Agradeço também ao meu orientador, pela paciência, acolhimento e pela generosidade em compartilhar comigo os conhecimentos desta técnica avançada, contribuindo de forma significativa para minha formação.

## RESUMO

A análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos é uma preocupação crescente devido aos potenciais impactos na saúde humana e no meio ambiente. Este estudo investigou a detecção de resíduos de agrotóxicos em abobrinhas cultivadas em sistemas orgânicos e convencionais, considerando o aumento da demanda por alimentos livres de agrotóxicos. Foram avaliadas 32 amostras de abobrinhas comercializadas em Porto Alegre e região metropolitana, utilizando cromatografia líquida de ultra performance acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (UHPLC-Q TOF MS). O preparo das amostras seguiu o método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*). A metodologia analítica empregou a triagem *non-targeted*, permitindo a identificação de uma ampla gama de compostos químicos sem conhecimento prévio das substâncias presentes. Foram identificados quatro resíduos de agrotóxicos, com ênfase na comparação entre os sistemas de cultivo orgânico e convencional. Além disso, o estudo desenvolveu uma base de dados e um protocolo robusto para futuras investigações sobre contaminantes alimentares. As conclusões deste trabalho contribuem para o entendimento da segurança alimentar e podem embasar políticas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos.

**Palavras-chave:** Abobrinha; contaminantes alimentares; UHPLC-QTOF MS; método QuEChERS, triagem *non-targeted*.

## ABSTRACT

The analysis of pesticide residues in food is a growing concern due to the potential impacts on human health and the environment. This study investigated the detection of pesticide residues in zucchinis cultivated in organic and conventional systems, considering the increasing demand for pesticide-free food. Thirty-two zucchini samples marketed in Porto Alegre and the surrounding metropolitan area were evaluated using ultra-high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Q TOF MS). Sample preparation followed the QuEChERS method (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*). The analytical methodology employed *non-targeted* screening, allowing the identification of a wide range of chemical compounds without prior knowledge of the substances present. Four pesticide residues were identified, with an emphasis on comparing the organic and conventional cultivation systems. Additionally, the study developed a database and a robust protocol for future investigations on food contaminants. The conclusions of this work contribute to the understanding of food safety and may support policies for monitoring pesticide residues.

**Keywords:** Zucchini; food contaminants; UHPLC-Q TOF MS; QuEChERS method; *non-targeted* screening.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ranking brasileiro da produção de abobrinhas.....	17
Figura 2- Avaliação de suspeito considerando a área ordenada de forma decrescente. .....	28
Figura 3- Ordenamento de suspeitos considerando os valores crescentes de <i>mSigma</i> enfatizando o Imidacloprido.....	29
Figura 4- Exemplo de extração de íons da Azoxistrobina .....	30
Figura 5- Triagem da massa exata para Tebuconazol.....	31
Figura 6- Sobreposição de cromatogramas da azoxistrobina (linha marrom) e seu principal fragmento (Linha azul) .....	32
Figura 7- Resultados da triagem de agrotóxicos na amostra C utilizando a base de dados personalizada, destaque para o <i>score</i> , variação de tempo de retenção, erro [ppm] <i>mSigma</i> e o total de íons fragmentos identificados.....	34
Figura 8- Resultados da triagem para o agrotóxico Imidacloprido na amostra B, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas. ....	37
Figura 9- Resultados da triagem para o agrotóxico Azoxistrobina na amostra R, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas. ....	39
Figura 10- Resultados da triagem para o agrotóxico Tiametoxam na amostra C, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas. ....	41
Figura 11- Resultados da triagem para o agrotóxico Tebuconazol na amostra C, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas. ....	43
Figura 12- Comparação das áreas dos agrotóxicos suspeitos.....	44

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- Principais ingredientes ativos detectados nas amostras .....	21
Tabela 2- Custo dos padrões analíticos para análises dos analitos suspeitos.....	47
Tabela 3- Compostos suspeitos descartados durante a Triagem .....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b><i>bb</i>CID</b>	<i>Broadband Collision Induced Ionization</i>
<b>CAS</b>	<i>Chemical Abstracts Service</i>
<b>EIC</b>	<i>Extracted ion chromatogram</i>
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>LC-QTOF MS</b>	cromatografia à líquido acoplado à espectrometria de massa de alta resolução
<b>LMR</b>	Limite Máximo de Resíduos
<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura e Pecuária
<b>MS</b>	<i>Mass Spectrometry</i>
<b><i>m/z</i></b>	Razão massa sobre carga
<b>OGMS</b>	organismos Geneticamente Modificados
<b>PARA</b>	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
<b>Q TOF</b>	<i>Quadrupole – Time Of Flight</i>
<b>QuEChERS</b>	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i>
<b>UHPLC</b>	<i>Ultra High-Pressure Liquid Chromatography</i>
<b>UHPLC-Q TOF</b>	<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS NUTRICIONAIS DA ABOBRINHA .....	15
2.2 PRODUÇÃO DE ABOBRINHA NO BRASIL.....	16
<b>2.2.1 Principais Regiões Produtoras</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.2 Métodos de Cultivo</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.3 Mercado e Consumo</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.4 Desafios da Produção</b> .....	<b>18</b>
2.3 AGRICULTURA CONVENCIONAL .....	18
2.4 AGRICULTURA ORGÂNICA.....	19
2.5 LEGISLAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ABOBRINHAS.....	19
2.6 CERTIFICAÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS .....	21
2.7 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS .....	22
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	24
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	24
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>25</b>
4.1 PREPARO DE AMOSTRAS .....	25
4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	26
<b>4.2.1 Análises <i>Non-Targeted</i></b> .....	<b>27</b>
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
5.1 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO MÉTODO <i>NON-TARGETED</i> .....	28
5.2 CRIAÇÃO E APLICAÇÃO DA BASE DE DADOS PERSONALIZADA .....	32
5.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO.....	34
<b>5.3.1 Imidacloprido</b> .....	<b>35</b>
<b>5.3.2 Azoxistrobina</b> .....	<b>38</b>
<b>5.3.3 Tiametoxam</b> .....	<b>40</b>
<b>5.3.4 Tebuconazol</b> .....	<b>42</b>
<b>5.3.5 Avaliação dos resultados</b> .....	<b>44</b>
5.4 COMPARAÇÃO DE CUSTOS.....	46
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>49</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>
<b>APÊNDICE A — CROMATOGRAMAS EXTRAÍDOS DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXO A — ESPECTRO DE MASSAS DO <i>MASSBANK</i>.....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por alimentos é um dos maiores desafios enfrentados pela agricultura moderna. Com a população mundial estimada em cerca de 9,7 bilhões de pessoas até 2050, espera-se que a produção agrícola aumente significativamente para atender às necessidades alimentares da humanidade (FAO, 2017).

A abobrinha é uma das hortaliças mais cultivadas no Brasil, destacando-se por seu valor econômico significativo (Carpes et al., 2008). Este vegetal é altamente nutritivo, tornando-se popular tanto em seu consumo direto quanto como ingrediente em pratos variados, incluindo tortas, doces e ração animal (Armond et al., 2016). A agricultura é um setor extremamente importante, pois é a partir dela que a maioria dos alimentos oferecidos à população é produzida. A demanda por alimentos cresce a cada dia, impulsionada pelo aumento da população mundial. Para atender a essa demanda, muitas safras são cultivadas ao longo do ano com a utilização de fertilizantes e agrotóxicos.

Visando à intensificação da produção agrícola, o Brasil faz uso em larga escala de agrotóxicos, com o intuito de afastar pragas, reduzir perdas e, conseqüentemente, aumentar a produtividade (Londres, 2011). Segundo dados de 2021 da FAO, o Brasil foi o maior consumidor de agrotóxicos no mundo, aplicando 719,5 mil toneladas, superando a China (244 mil toneladas) e os Estados Unidos (457 mil toneladas). Juntos, esses dois países utilizaram 701 mil toneladas. O Brasil também se destaca pelo uso de 10,9 kg de agrotóxicos por hectare, enquanto os EUA aplicaram 2,85 kg/ha e a China 1,9 kg/ha. Em termos per capita, o Brasil utilizou 3,31 kg por pessoa, contra 1,36 kg nos EUA e 0,17 kg na China (USP, 2023).

Entretanto, há controvérsias quanto à utilização de agrotóxicos na produção de alimentos, e estudos vêm sendo realizados ao longo dos anos em busca de informações sobre as conseqüências de seu uso (ICICT, 2015). Alimentos com resíduos de agrotóxicos que ultrapassam o limite máximo permitido são considerados prejudiciais à saúde humana.

Em resposta a essas preocupações, uma nova forma de agricultura vem ganhando espaço: manejo orgânico da terra sem aplicação de agrotóxicos e adubos químicos para produção de alimentos orgânicos. Esta técnica otimiza o uso dos recursos naturais e socioeconômicos. Esses produtos têm sido cada vez mais

procurados nos últimos anos por serem livres de agrotóxicos. No Brasil, em 2012, havia 5,9 mil produtores orgânicos registrados; ao final de 2019, esse número subiu para 17,7 mil (MAPA, 2019). Pesquisas realizadas no Brasil mostram que a procura dos consumidores por alimentos orgânicos se deve, em grande parte, ao cultivo sem insumos externos, como agrotóxicos e fertilizantes. Considerados limpos, esses alimentos são vistos pelos consumidores como mais saudáveis, nutritivos e com melhores propriedades sensoriais em comparação aos convencionais (LIMA et al., 2011).

Alimentos convencionais são cultivados de maneira tradicional, com a utilização de insumos químicos como agrotóxicos e fertilizantes (SARPA; FRIEDRICH, 2022). Embora já existam estudos que indiquem que alimentos orgânicos podem apresentar propriedades nutricionais superiores, as diferenças ainda precisam ser mais exploradas (Borguini; Torres, 2015).

Nesse cenário, após um preparo de amostras bem executado a cromatografia líquida de ultra performance acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (UHPLC-Q TOF) emerge como uma técnica altamente sensível, eficiente e reprodutível para a análise multiresíduos em amostras (Charbonnet et al., 2022; Jia et al., 2022; Bingqi et al., 2023). Essa metodologia combina a capacidade de separação superior da UHPLC com a sensibilidade e seletividade da espectrometria de massa, permitindo a identificação precisa e exata de compostos em concentrações extremamente baixas.

Os analisadores de massa híbridos, como os sistemas quadrupolo-tempo de voo (Q TOF), oferecem vantagens adicionais, fornecendo dados de alta resolução de massas e permitindo a coleta de informações em diferentes condições experimentais. Essa flexibilidade na aquisição de dados é crucial para a caracterização detalhada de substâncias, possibilitando a análise qualitativa e quantitativa simultânea (Cardoso et al., 2020; Huerta et al., 2022). A combinação dessas tecnologias resulta em uma abordagem poderosa para o monitoramento da segurança alimentar, auxiliando na detecção de resíduos de agrotóxicos e contaminantes em uma ampla gama de produtos alimentícios.

Este trabalho visa realizar uma análise de triagem utilizando o método *non-targeted* por espectrometria de massa de alta resolução, com o objetivo de identificar resíduos de agrotóxicos em abobrinhas comercializadas em Porto Alegre e na região metropolitana. Ao adotar essa abordagem, será possível detectar uma ampla gama

de compostos, assegurando uma avaliação abrangente da segurança dos produtos disponíveis no mercado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARACTERÍSTICAS NUTRICIONAIS DA ABOBRINHA

A abobrinha (*Cucurbita pepo*) é um vegetal amplamente consumido devido às suas características nutricionais e benefícios para a saúde. Com aproximadamente 19 calorias por 100 gramas, a abobrinha é uma opção de baixo valor calórico, o que a torna ideal para dietas de controle de peso (BRASIL, 2015).

A abobrinha é composta principalmente por água 95%, o que contribui para sua baixa caloria. Além disso, contém uma quantidade moderada de carboidratos, predominantemente na forma de fibras alimentares e açúcares naturais, o que ajuda na digestão e na regulação dos níveis de glicose no sangue (CEAGESP, 2022).

A abobrinha é rica em vitamina C, um antioxidante essencial que fortalece o sistema imunológico e promove a saúde da pele. Segundo LUPION (2018) uma porção de 100 gramas fornece cerca de 20% da ingestão diária recomendada desta vitamina. Além disso, é uma boa fonte de vitamina A, em forma de carotenoides, que é fundamental para a saúde ocular. Minerais como potássio e magnésio também estão presentes, desempenhando papéis importantes na função muscular e na regulação da pressão arterial (CEAGESP, 2022).

A abobrinha é uma boa fonte de fibras, que promovem a saciedade e favorecem a saúde digestiva. De acordo com a Secretaria de Saúde de Campinas (2018) o consumo adequado de fibras está associado à redução do risco de doenças crônicas, como diabetes tipo 2 e doenças cardiovasculares. Além das fibras, a abobrinha contém antioxidantes, como luteína e zeaxantina, que ajudam a proteger as células contra danos oxidativos e estão associados à saúde ocular LUPION (2018).

A versatilidade culinária da abobrinha a torna uma escolha popular em diversas preparações, podendo ser consumida crua em saladas, cozida, grelhada ou assada. Essa flexibilidade, aliada ao seu perfil nutricional, permite que a abobrinha se encaixe em várias dietas, incluindo vegetarianas e veganas (Freitas et al. 2020).

O consumo regular de abobrinha pode contribuir para a manutenção de um peso saudável, promover a saúde digestiva e reduzir o risco de doenças crônicas, destacando sua importância em uma dieta equilibrada. No entanto, a presença de resíduos de agrotóxicos, pode comprometer esses benefícios nutricionais e se tornar

um risco para o consumo humano. A escolha de produtos orgânicos pode ser uma consideração importante para os consumidores (CEAGESP, 2022).

## 2.2 PRODUÇÃO DE ABOBRINHA NO BRASIL

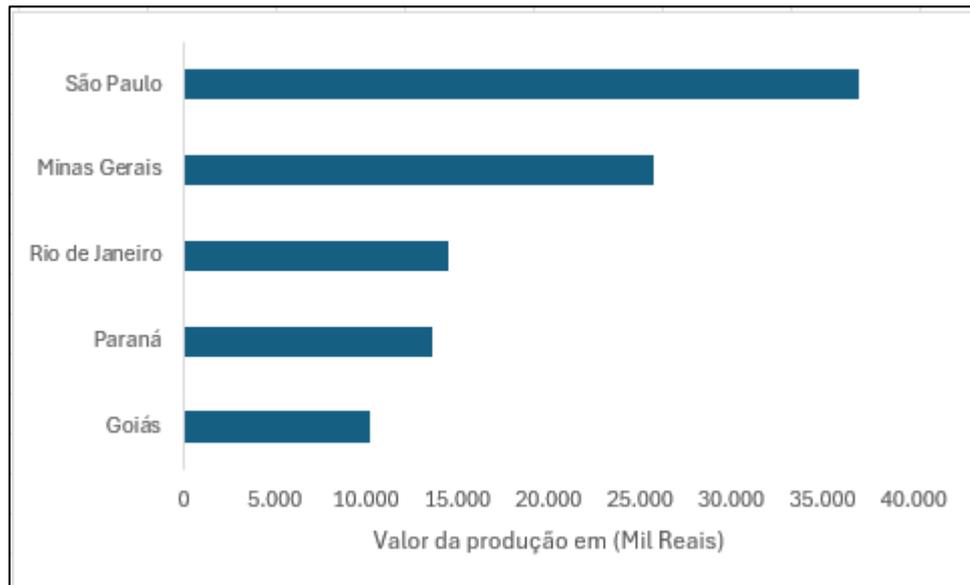
A abobrinha é uma hortaliça de grande relevância na agricultura brasileira, tanto pela sua adaptabilidade às diferentes condições climáticas quanto pelo seu valor nutricional. O Brasil é um dos maiores produtores de abobrinha do mundo, com uma produção que se distribui em diversas regiões do país.

### 2.2.1 Principais Regiões Produtoras

A produção de abobrinha no Brasil é predominantemente concentrada nas regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste. De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), São Paulo é o principal estado produtor cerca de 158.518 toneladas, com destaque para cidades como Jundiaí e Itatiba, que oferecem condições climáticas e de solo favoráveis ao cultivo (IBGE, 2017). Minas Gerais também se destaca, com uma produção significativa em várias cidades.

No Sul do Brasil, o estado do Paraná é um dos principais produtores, especialmente em áreas irrigadas. O cultivo é crescente também no Rio Grande do Sul, onde o clima temperado favorece a produção. No Centro-Oeste, Mato Grosso tem se destacado na produção de abobrinha, beneficiando-se de sua infraestrutura de irrigação e clima favorável, na Figura 1, é possível observar o *Ranking* dos 5 maiores produtores brasileiros de abobrinha expresso em valores comercializados (IBGE, 2017).

Figura 1- Ranking brasileiro da produção de abobrinhas



Fonte: Adaptado do IBGE (2017)

### 2.2.2 Métodos de Cultivo

A abobrinha pode ser cultivada tanto em sistemas convencionais quanto orgânicos. No cultivo convencional, utiliza-se a aplicação de insumos químicos, enquanto no sistema orgânico se priorizam práticas sustentáveis e a utilização de insumos naturais. Segundo (ABCSEM 2018), plantio é geralmente realizado a partir de sementes ou mudas, com a época de cultivo variando entre a primavera e o verão, quando as temperaturas são mais elevadas.

A irrigação é um aspecto crucial para o cultivo da abobrinha, especialmente em regiões com baixa pluviosidade. A irrigação por gotejamento é a técnica mais recomendada, pois permite um uso mais eficiente da água e contribui para a saúde das plantas (ABCSEM 2018).

### 2.2.3 Mercado e Consumo

A abobrinha é amplamente consumida no Brasil, sendo utilizada em diversas preparações culinárias, desde saladas até pratos cozidos. A crescente conscientização sobre a saúde e a nutrição tem impulsionado a demanda por hortaliças frescas. O mercado de abobrinha no Brasil é composto por vendas diretas em feiras livres, supermercados e redes de distribuição. A presença de feiras e

mercados locais é um canal importante para a comercialização de abobrinhas orgânicas, que têm ganhado espaço devido ao aumento da demanda por produtos saudáveis (CONAB, 2022).

#### **2.2.4 Desafios da Produção**

A produção de abobrinha enfrenta diversos desafios, como a presença de pragas e doenças. Pragas como o percevejo e a mosca-branca, além de doenças como o oídio e a murcha, podem causar perdas significativas. A implementação de práticas de manejo integrado de pragas (MIP) é essencial para minimizar danos (WAKIL et al., 2021).

Além disso, a utilização de agrotóxicos na produção convencional levanta preocupações sobre a segurança alimentar. A demanda por produtos orgânicos está crescendo, e os produtores que adotam práticas sustentáveis podem se destacar no mercado, garantindo maior aceitação e confiança dos consumidores (PAZ et al., 2023).

As mudanças climáticas também representam um desafio significativo. Alterações nas temperaturas e nos padrões de precipitação podem afetar a produção, exigindo que os agricultores se adaptem a essas novas condições. Por fim, a desigualdade no acesso a tecnologias de cultivo e manejo entre os produtores pode impactar a eficiência e a produtividade (ALCANTARA; BACHA, 2023).

### **2.3 AGRICULTURA CONVENCIONAL**

A agricultura convencional é caracterizada pelo uso de técnicas industriais e tecnologias modernas com o objetivo de maximizar a produção (ALTIERI, 2009).

A agricultura convencional frequentemente utiliza fertilizantes químicos, agrotóxicos para aumentar a produtividade e controlar pragas e doenças. Embora essas práticas possam resultar em colheitas mais abundantes, a dependência de produtos químicos pode levar a problemas ambientais significativos, como a contaminação do solo, ar e da água (ALTIERI, 2009).

A prática de cultivar uma única espécie de planta em grandes áreas monoculturas é comum na agricultura convencional. Embora isso possa aumentar a eficiência por um determinado período, torna as culturas mais vulneráveis a pragas e

doenças, já que as mesmas condições são criadas para todos os cultivos (ALTIERI, 2009).

O uso de maquinários pesados para preparar o solo, plantar, irrigar e colher é uma característica da agricultura convencional. Embora isso aumente a eficiência, pode causar compactação do solo e degradação ambiental (ALTIERI, 2009).

O foco principal da agricultura convencional é a maximização da produtividade e do lucro, frequentemente à custa da sustentabilidade ambiental.

## 2.4 AGRICULTURA ORGÂNICA

A agricultura orgânica, por outro lado, baseia-se em princípios que promovem a sustentabilidade, a biodiversidade e a saúde do solo (ALTIERI, 2009).

Em vez de fertilizantes e agrotóxicos sintéticos, a agricultura orgânica utiliza insumos naturais, como compostos orgânicos e adubos verdes. Essa abordagem visa minimizar os impactos ambientais e promover a saúde do solo (MOURA et al., 2021).

A rotação de culturas e o plantio de diversas espécies em uma mesma área são práticas comuns na agricultura orgânica. Essa diversificação ajuda a prevenir pragas e doenças, melhora a fertilidade do solo e aumenta a resiliência do sistema agrícola (DAMETO, 2024).

A agricultura orgânica promove práticas que favorecem o equilíbrio ecológico, como a conservação da água, a preservação da biodiversidade e a recuperação de áreas degradadas (ALTIERI, 2009).

O objetivo da agricultura orgânica é produzir alimentos saudáveis, sem o uso de químicos sintéticos, promovendo a saúde do consumidor e do meio ambiente. Isso inclui práticas que garantem a qualidade dos alimentos e a proteção dos recursos naturais (DAMETO, 2024).

## 2.5 LEGISLAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ABOBRINHAS

No Brasil, é responsabilidade da ANVISA assegurar a segurança alimentar, estabelecendo os Limites Máximos de Resíduos (LMR), que são os níveis permitidos de agrotóxicos em alimentos (ANVISA, 2019). Criado pela ANVISA em 2001 e formalizado em 2003, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em

Alimentos (PARA) monitora os resíduos de agrotóxicos nos alimentos disponíveis no mercado (ANVISA, 2023). O PARA garante que esses resíduos estejam dentro dos LMRs, verifica a conformidade dos agrotóxicos utilizados e ajuda a prevenir intoxicações alimentares.

Recentemente, o programa PARA publicou o resultado da análise em 236 amostras de abobrinha, das quais 151 foram consideradas dentro dos padrões aceitáveis. Dentre essas, 131 amostras não apresentaram resíduos dos agrotóxicos analisados, enquanto 20 mostraram resíduos em concentrações iguais ou abaixo do LMR (ANVISA, 2023). Foram identificados 21 ingredientes ativos entre os 108 investigados, com o carbendazim (14 amostras), a procimidona (14 amostras) e o acetamiprido (11 amostras) sendo os mais frequentemente detectados. Entre as amostras avaliadas, registrou-se 70 detecções de 14 ingredientes ativos não autorizados para abobrinha, como o carbendazim e a procimidona contribuindo igualmente para essa situação irregular, ambos com 14 detecções. É importante mencionar que o uso do carbendazim foi banido em 2022 por meio da RDC nº 739/2022 (ANVISA, 2022), enquanto a procimidona está atualmente em processo de reavaliação (ANVISA, 2023).

A Tabela 1 apresenta os principais ingredientes ativos detectados nas amostras, acompanhados de sua classe agrônômica, LMR e número total de detecções. Os ingredientes listados foram incluídos na base de dados para a triagem inicial.

Tabela 1- Principais ingredientes ativos detectados nas amostras

<b>Ingrediente Ativo</b>	<b>Classe Agronômica</b>	<b>LMR (mg/Kg)</b>	<b>N° Total de detecções</b>
Acefato	A – I	Não autorizado	7
Acetamiprido	I	0,200	11
Aldicarbe	A - I - N	Não autorizado	1
Azoxistrobina	Fg	0,500	2
Benalaxil	Fg	Não autorizado	1
Bifentrina	I – F - A	0,300	2
Boscalida	Fg	Não autorizado	1
Carbendazim	Fg	Não autorizado	14
Ciazofamida	Fg	Não autorizado	4
Cipermetrinas	I – F	0,150	2
Ciromazina	I	Não autorizado	1
Clorfenapir	A – I	Não autorizado	8
Clorpirifós	I - F – A	Não autorizado	10
Difenoconazol	Fg	0,070	1
Dimetoato	A – I	Não autorizado	3
Flutriafol	Fg	0,200	3
Lambda-Cialotrona	I	0,010	8
Metomil	A – I	Não autorizado	2
Procimidona	Fg	Não autorizado	14
Tebuconazol	Fg	0,500	8
Tetraconazol	Fg	Não autorizado	2

1. A: Acaricida; F: Formicida; Fg: Fungicida; I: Inseticida; N: Neonicotinóides

Fonte: Plano plurianual 2017-2022 – ciclos 2018-2019 e 2022. Brasília: ANVISA, 2023, p. 67.

## 2.6 CERTIFICAÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS

A certificação de produtos orgânicos é um processo que atesta que os produtos agrícolas foram produzidos conforme os padrões estabelecidos para a agricultura orgânica. Esse processo envolve a conformidade com práticas que proíbem o uso de agrotóxicos sintéticos, fertilizantes químicos, organismos geneticamente modificados (OGMs) e outras substâncias que não são permitidas na produção orgânica. A certificação serve como um selo de garantia, informando ao consumidor que o produto

atende a critérios rigorosos de produção sustentável e responsável (SANTIAGO; SILVA, 2018, p. 51).

A certificação é essencial por várias razões. Primeiramente, garante aos consumidores que os produtos rotulados como orgânicos realmente atendem aos padrões de qualidade e segurança, promovendo confiança na compra (BRASIL, 2024). Em segundo lugar, produtos orgânicos certificados têm maior aceitação e podem ser vendidos em mercados mais amplos, tanto nacional quanto internacionalmente (ROSA; LIMA, 2020, p. 20). Além disso, a certificação pode diferenciar os produtos em um mercado crescente e competitivo, atraindo consumidores que buscam alimentos saudáveis e sustentáveis. Por fim, a certificação promove práticas agrícolas que preservam o meio ambiente, incentivando a sustentabilidade e a proteção dos recursos naturais (INSTITUTO BIODINÂMICO, 2024).

No Brasil, a certificação de produtos orgânicos pode ser realizada por organismos de certificação credenciados pela ANVISA ou pelo MAPA. Esses organismos devem seguir as normas estabelecidas na Lei nº 10.831/2003 e na Instrução Normativa nº 46/2011 (BRASIL, 2003; BRASIL, 2011).

## 2.7 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

A análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos é crucial para garantir a qualidade alimentar e a saúde pública, especialmente em um contexto de crescente uso de produtos químicos na agricultura. A detecção e quantificação de resíduos são essenciais para monitorar a exposição dos consumidores e assegurar que os níveis de resíduos estejam dentro dos limites permitidos.

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) é amplamente utilizada para a separação e quantificação de compostos químicos em matrizes complexas, como alimentos. A técnica combina dois princípios: a cromatografia líquida que utiliza uma coluna preenchida com material estacionário para separar os compostos químicos presentes na amostra com base em suas propriedades físico-químicas, como polaridade e interação com a fase estacionária. Durante a separação, os compostos são eluídos em tempos diferentes, denominados tempos de retenção, permitindo a resolução de misturas complexas. Após a separação, a espectrometria de massas ioniza os compostos, gerando íons que são

detectados com base em sua razão massa/carga ( $m/z$ ). Essa abordagem permite a identificação e quantificação dos compostos com alta precisão, utilizando detectores sensíveis e específicos (MATUSZEWSKI; CONSTANZER, 2003).

Na técnica de UHPLC-QTOF MS, a combinação de cromatografia líquida de ultra performance com um espectrômetro de massa de alta resolução permite a realização de análises *non-targeted*, capazes de detectar compostos previamente não conhecidos na amostra com base em sua exatidão de massa e perfil isotópico. Além disso, a espectrometria de alta resolução proporciona uma medida precisa da massa molecular, reduzindo a possibilidade de falsos positivos e facilitando a identificação de compostos desconhecidos.

Uma etapa fundamental nas análises *non-targeted* é a triagem de compostos suspeitos, que pode ser complementada pela técnica LC-MS/MS (triplo quadrupolo). O triplo quadrupolo é amplamente utilizado para a quantificação direcionada de compostos devido à sua alta sensibilidade e especificidade, garantindo maior confiabilidade nos resultados obtidos na etapa de triagem.

O *mSigma* é uma métrica utilizada para avaliar a correspondência entre o perfil isotópico teórico de um composto e o perfil experimental obtido na análise. Esse parâmetro é essencial para confirmar a identidade de compostos detectados em análises *non-targeted*. A técnica baseia-se nos princípios do perfil isotópico, em que cada elemento químico possui uma assinatura isotópica específica. Por exemplo, o cloro apresenta dois isótopos principais,  $^{35}\text{Cl}$ (34,9683) e  $^{37}\text{Cl}$ (36,9653), que geram sinais característicos no espectro de massas. O cálculo do *mSigma* compara matematicamente o perfil isotópico observado na análise com o esperado para um composto específico. Valores baixos de *mSigma* indicam maior concordância e, conseqüentemente, maior confiança na identificação do composto.

A utilização do *mSigma* em conjunto com a exatidão de massa e a análise de fragmentos é fundamental para evitar falsos positivos em análises de triagem. Essa abordagem robusta permite validar a presença de compostos com alta confiabilidade, especialmente em matrizes alimentares complexas como abobrinhas. As vantagens combinadas da UHPLC-QTOF MS e do *mSigma* fortalecem a análise de resíduos de agrotóxicos, permitindo uma avaliação abrangente e precisa, contribuindo para o avanço das políticas de monitoramento.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar análise de triagem utilizando o método *non-targeted* por espectrometria de massa de alta resolução para avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos em abobrinhas cultivadas em sistemas orgânicos e convencionais, comercializadas em Porto Alegre e na região metropolitana.

#### 3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Desenvolver um método de triagem abrangente *non-targeted* para a análise de agrotóxicos com alta especificidade, empregando espectrometria de massa de alta resolução.
- Estabelecer um protocolo de triagem de confirmados mediante o uso dos softwares *DataAnalysis* e *TargetAnalysis* da Bruker Daltonics com vistas a viabilizar uma análise qualitativa preliminar a análises quantitativas futuras, se desejado.
- Elaborar uma base de dados personalizada, que permitirá a triagem automatizada dos agrotóxicos nas amostras em estudo;
- Avaliar a presença dos agrotóxicos suspeitos avaliando as fragmentações características, tempo de retenção (íon molecular e fragmentos), exatidão de massa e perfil isotópico utilizando o software *DataAnalysis*.
- Comparar os custos da abordagem adotada neste estudo com aqueles de métodos tradicionais que utilizam padrões analíticos comerciais para triagem de agrotóxicos, potencializando a análise multirresíduos, ou seja, a capacidade de detectar uma variedade maior de agrotóxicos simultaneamente nas amostras.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARO DE AMOSTRAS

As amostras de abobrinha orgânica foram coletadas em feiras especializadas e supermercados localizados em diversos pontos de Porto Alegre e região metropolitana, garantindo que todas fossem provenientes de produtores certificados como orgânicos. Amostras de abobrinha cultivadas de forma convencional também foram adquiridas em fruteiras e supermercados das mesmas regiões. Durante a coleta, priorizou-se a diversidade de fornecedores para representar diferentes práticas de cultivo e padrões de qualidade presentes na área metropolitana.

No total, foram avaliadas 32 amostras de abobrinhas. Destas, 14 amostras eram provenientes de produtores orgânicos e 18 de produções convencionais.

O método de extração utilizado foi o QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*), uma técnica amplamente empregada na preparação de amostras para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos, especialmente frutas e vegetais. O protocolo QuEChERS modificado aplicado neste estudo foi desenvolvido em um trabalho de pós-doutorado no Instituto de Química da UFRGS. Ele foi baseado em três etapas principais: (1) extração, (2) partição e (3) limpeza.

1. Na etapa de extração, foram pesados 10 g da amostra triturada em um tubo Falcon de 50 mL, e 10 mL de acetonitrila acidificada com 1% de ácido acético foram adicionados. A mistura foi agitada manualmente por 10 segundos e, em seguida, no vórtex por 1 minuto.
2. Na etapa de partição das fases, foram adicionados 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1,7 g de acetato de sódio. A mistura foi novamente agitada manualmente por 10 segundos e no vórtex por 1 minuto. Após a agitação, a amostra foi centrifugada a 3500 rpm por 10 minutos, a uma temperatura de 5 °C.
3. A etapa de limpeza (*clean-up*) consistiu em transferir 2 mL da fase orgânica para um tubo Falcon de 15 mL contendo 0,1 g de amina primária e secundária (PSA) e 0,3 g de sulfato de magnésio anidro. A mistura foi agitada manualmente por 10 segundos e no vórtex por 30 segundos. Após isso, a mistura foi centrifugada a 3500 rpm por 5 minutos, a uma temperatura de 20 °C.

A solução obtida foi então seca sob fluxo de nitrogênio e ressuspenida em água e acetonitrila, em proporções iguais, até alcançar um volume final de 1 mL. Por fim, a solução foi filtrada para um vial utilizando um filtro de PVDF com porosidade de 0,2  $\mu\text{m}$ , ficando pronta para análise.

## 4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

As análises de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (LC-QTOF MS) foram realizadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu (Nexera X2), conectado a um espectrômetro de massas híbrido de alta resolução equipado com um analisador do tipo quadrupolo e tempo de voo da Bruker (Impact II). As análises foram conduzidas no modo de ionização positiva.

Para a separação cromatográfica, utilizou-se a coluna analítica Acquity UPLC BEH Phenyl (2,1 x 50 mm, 1,7  $\mu\text{m}$ ), selecionada por sua eficiência na separação de compostos aromáticos e polares. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C durante a análise, e o volume de injeção foi ajustado para 10  $\mu\text{L}$ . A fase móvel consistiu de (Fase A) acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico e (Fase B) água com 0,1% de ácido fórmico, empregadas a uma taxa de fluxo de 0,35 mL min<sup>-1</sup>.

O programa de eluição gradiente foi iniciado com 95% de Fase B, reduzido a 5% de Fase B em 12 minutos, mantido até o minuto 14, e então retornado a 95% de Fase B em 2 minutos, permanecendo nessa condição até o final da análise, totalizando 20 minutos.

Os parâmetros do sistema QTOF MS foram configurados da seguinte forma: os dados de MS e Broadband Collision Induced Ionization (*bbCID*) foram coletados na faixa de  $m/z$  50 a 1300 Da. A tensão da fonte de íons foi ajustada para 4000 V, com a pressão do gás nebulizador fixada em 5,0 bar e o fluxo do gás de secagem mantido em 9,0 L min<sup>-1</sup>. O nitrogênio foi utilizado como gás para nebulização, secagem e colisão. A temperatura do gás de secagem foi ajustada para 210 °C.

A energia de colisão no modo *full scan* (MS) foi fixada em 10 eV (baixa energia), enquanto no modo *bbCID* variou em uma rampa de 20-40 eV (alta energia). A taxa de aquisição de espectros foi de 2,0 Hz. A alternância entre as condições de MS e *bbCID* permitiu a coleta simultânea de dados com baixa e alta energia de colisão.

A calibração externa do instrumento foi realizada antes de cada injeção, utilizando uma solução de formiato de sódio a 10 mM, garantindo a precisão das análises.

#### **4.2.1 Análises *Non-Targeted***

As análises *non-targeted* foram realizadas em formato de triagem, permitindo a detecção abrangente de agrotóxicos em amostras de abobrinha. Essa abordagem possibilitou explorar um amplo espectro de compostos, sem a necessidade de conhecimento prévio das substâncias presentes. Esse método é eficaz para a identificação de contaminantes de forma rápida e confiável. Para isto se fez uso de uma base de dados contendo 945 agrotóxicos. Esta tabela continha a massa exata, a fórmula molecular e o nome dos compostos. Esta tabela é fundamental na automação da análise de triagem. Os softwares como o *TargetAnalysis* e *DataAnalysis* foram fundamentais no processamento das análises utilizando a base de dados especialmente construída.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DO MÉTODO *NON-TARGETED*

O desenvolvimento do método *non-targeted* para a análise de resíduos de agrotóxicos em abobrinhas iniciou-se com a criação de uma base de dados, contendo 945 agrotóxicos, dentre eles, os autorizados pela ANVISA e os detectados conforme resultados emitidos pelo PARA.

O processo de análise começa com a aplicação da base de dados no *software targetanalysis*. Esta base de dados inicial contempla a fórmula molecular, massa exata e o nome do composto. O método criado no *targetanalysis* contemplou os seguintes parâmetros de processamento: tolerância de exatidão de massa de até 5 ppm, perfil isotópico avaliado pelo valor de *mSigma* de até 50. Após esta etapa, se fez a calibração automática dentro do próprio *targetanalysis*, isto permite a obtenção da massa exata dos compostos.

O processamento é realizado de forma independente para cada amostra. Devido ao método menos restritivo no *targetanalysis* são identificados muitos compostos, a grande maioria como falsos positivos. Por exemplo, foram identificados 660 suspeitos na amostra E. Se torna inviável a observação de todos estes suspeitos, então, inicialmente se fez a avaliação dos resultados observando os suspeitos de maior área conforme representado na Figura 2.

Figura 2- Avaliação de suspeito considerando a área ordenada de forma decrescente.

Score	Cmpd.Name	Reg.No.	Formula	I	deltaRT [min]	Err [mDa]	Err [ppm]	mSigma	Area	I	RT meas. [min]	RT exp. [min]	m/z meas.	m/z calc.
+	Carbamate Ethyl-N-(3-hy...		C 9 H 11 N 1 O 3		-0.82	-0.4	-2.1	0.4	9883530	...	0.82	0.00	182.0816	182.0...
+	Methoxyfenozone Fragn 149		C 9 H 9 O 2		-1.23	0.3	2.2	6.6	7851145	...	1.23	0.00	149.0600	149.0...
+	Vamidothion Fragn 146		C 6 H 12 N 1 O 1 S 1		-0.58	0.2	1.6	11.1	3584921	...	0.58	0.00	146.0637	146.0...
+	Methoprene Peak 2 Fragn...		C 18 H 31 O 2		-6.76	0.3	1.1	5.6	2974192	...	6.76	0.00	279.2322	279.2...
+	Methoprene Peak 1 Fragn...		C 18 H 31 O 2		-6.76	0.3	1.1	5.6	2974192	...	6.76	0.00	279.2322	279.2...
+	Cycluron		C 11 H 22 N 2 O 1		-2.05	0.3	1.3	3.0	1694841	...	2.05	0.00	199.1807	199.1...
+	Spiroxamine Peak 2		C 18 H 35 N 1 O 2		-6.36	-0.3	-1.1	2.9	1529930	...	6.36	0.00	298.2744	298.2...
+	Spiroxamine Peak 1		C 18 H 35 N 1 O 2		-6.36	-0.3	-1.1	2.9	1529930	...	6.36	0.00	298.2744	298.2...
+	Methoprene Peak 2 Fragn...		C 18 H 31 O 2		-6.65	-0.2	-0.9	4.3	1270575	...	6.65	0.00	279.2321	279.2...
+	Methoprene Peak 1 Fragn...		C 18 H 31 O 2		-6.65	-0.2	-0.9	4.3	1270575	...	6.65	0.00	279.2321	279.2...
+	1.2.3.6-Tetrahydrophthal...		C 8 H 9 N 1 O 2		-1.45	0.4	2.4	1.4	1113842	...	1.45	0.00	152.0710	152.0...
+	Oxadixyl		C 14 H 18 N 2 O 4		-1.57	0.5	1.6	12.6	1077404	...	1.57	0.00	279.1344	279.1...
+	Cycluron		C 11 H 22 N 2 O 1		-1.76	-0.2	-1.2	4.0	1065772	...	1.76	0.00	199.1807	199.1...
+	Coumatetralyl		C 19 H 16 O 3		-2.67	0.4	1.4	46.6	1065223	...	2.67	0.00	293.1168	293.1...
+	Isopropalin		C 15 H 23 N 3 O 4		-1.12	-0.2	-0.7	6.5	1034382	...	1.12	0.00	310.1764	310.1...
+	Propham Fragn 138		C 7 H 8 N 1 O 2		-0.75	-0.6	-4.2	4.7	695496	...	0.75	0.00	138.0555	138.0...
+	Carbamate Ethyl-N-(3-hy...		C 9 H 11 N 1 O 3		-3.01	0.3	1.6	6.4	689981	...	3.01	0.00	182.0815	182.0...

Fonte: autoria própria (2024)

Devido ao grande número de agrotóxicos contendo elementos químicos com isótopos característicos, se fez de forma inovadora, o ordenamento dos suspeitos avaliando os valores de *mSigma*, esta classificação é apresentada na Figura 3, em uma ordem crescente. Neste exemplo, se fez a seleção do suspeito Imidacloprido, por apresentar em sua fórmula molecular o elemento químico cloro, que apresenta isótopos característicos com um *m/z* de 34,9683 para uma abundância de 75,77% e um *m/z* de 36,9654 com uma abundância de 24,23%.

Figura 3- Ordenamento de suspeitos considerando os valores crescentes de *mSigma* enfatizando o Imidacloprido.

Score	Cmpd.Name	Reg.No.	Formula	I	deltaRT [min]	Err [mDa]	Err [ppm]	<i>mSigma</i>	Area	I	RT meas. [min]	RT exp. [min]	m/z meas.	m/z calc.	m/
+	Chromafenozide Fragma 175		C 11 H 11 O 2		-4.03	0.2	1.1	14.8	2683	...	4.03	0.00	175.0756	175.0...	
+	Isopropalin		C 15 H 23 N 3 O 4		-1.65	-0.3	-1.1	15.4	312564	...	1.65	0.00	310.1765	310.1...	
+	Dimethylphthalate		C 10 H 10 O 4		-4.58	-0.3	-1.3	15.4	4961	...	4.58	0.00	195.0654	195.0...	
+	Pirimicarb D6		C 11 H 12 D 6 N 4 O 2		-4.42	-0.5	-2.1	16.2	30639	...	4.42	0.00	245.1874	245.1...	
+	Cycluron		C 11 H 22 N 2 O 1		-5.28	-0.6	-3.0	16.3	1966	...	5.28	0.00	199.1799	199.1...	
+	Imidacloprid		C 9 H 10 Cl 1 N 5 O 2		-3.92	0.5	1.9	16.5	15767	...	3.92	0.00	256.0601	256.0...	
+	Oxadixyl		C 14 H 18 N 2 O 4		-2.19	-1.0	-3.7	16.5	135467	...	2.19	0.00	279.1350	279.1...	
+	Warfarin		C 19 H 16 O 4		-7.93	-1.4	-4.5	16.8	374	...	7.93	0.00	309.1107	309.1...	
+	Carbamate Ethyl-N-(3-hy...		C 9 H 11 N 1 O 3		-3.90	-0.2	-1.3	16.9	95048	...	3.90	0.00	182.0814	182.0...	
+	Metolcarb Fragma 109		C 7 H 9 O 1		-3.90	-0.1	-0.8	17.0	27147	...	3.90	0.00	109.0649	109.0...	
+	Uracil		C 4 H 4 N 2 O 2		-0.79	-0.4	-3.4	17.2	129170	...	0.79	0.00	113.0349	113.0...	
+	Maleic Hydrazide		C 4 H 4 N 2 O 2		-0.79	-0.4	-3.4	17.2	129170	...	0.79	0.00	113.0349	113.0...	
+	N-2-4-Dimethylphenylform...		C 9 H 11 N 1 O 1		-3.55	0.3	2.0	17.3	12888	...	3.55	0.00	150.0916	150.0...	

Fonte: autoria própria (2024)

Este processamento observando o *mSigma* tornou suspeitos, agrotóxicos com uma pequena área, porém com maior confiabilidade. Após a seleção destes suspeitos, se fez a observação no *DataAnalysis*, com o intuito de verificar o perfil do pico e da presença dos fragmentos obtidos em bases de dados públicas como o *MassBank*.

Em seguida, no *DataAnalysis* realiza-se o *extracted ion chromatogram*, de interesse a partir dos picos cromatográficos identificados nas amostras com maior intensidade ou com melhores *mSigma* para moléculas com (Cl, Br, S), utilizando a fórmula molecular do composto, cria-se um íon extraído para facilitar a triagem, conforme representado na Figura 4.

Figura 4- Exemplo de extração de íons da Azoxistrobina

File name: R\_1-32\_01\_10635.d

Traces:

- BPC +All MS
- BPC +bbCID MS
- Calibrant Chromatogram (Na Formate (pos))
- EIC C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 404.1241±0.005 All MS

Type: Extracted Ion Chromatogram

Filter: All MS

Scan mode: All

Formula: C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> M+H

Width: ±0.005 Charges: 1

Polarity: positive (+)

Background: None

Color:

Enabled

Buttons: OK, Cancel, Help, Add, Change, Delete

Fonte: autoria própria (2024)

Na etapa de análise dos compostos, realiza-se a busca pela massa exata no modo *MS*, com os elementos da fórmula molecular ajustados conforme necessário, aplicando-se uma tolerância de até 5 ppm para garantir a exatidão da identificação. Além disso, índices como *mSigma* e *score* são avaliados, sendo fundamentais para determinar a confiabilidade dos compostos identificados.

Na Figura 5, observa-se o resultado dessa análise para o composto azoxistrobina, no qual todos os parâmetros analisados apresentam respostas satisfatórias, incluindo o erro de massa err [ppm] dentro do limite estabelecido, *mSigma* abaixo de 50 e *score* elevado, indicando alta qualidade na identificação. Esses critérios asseguram uma triagem eficiente e confiável no contexto do estudo.

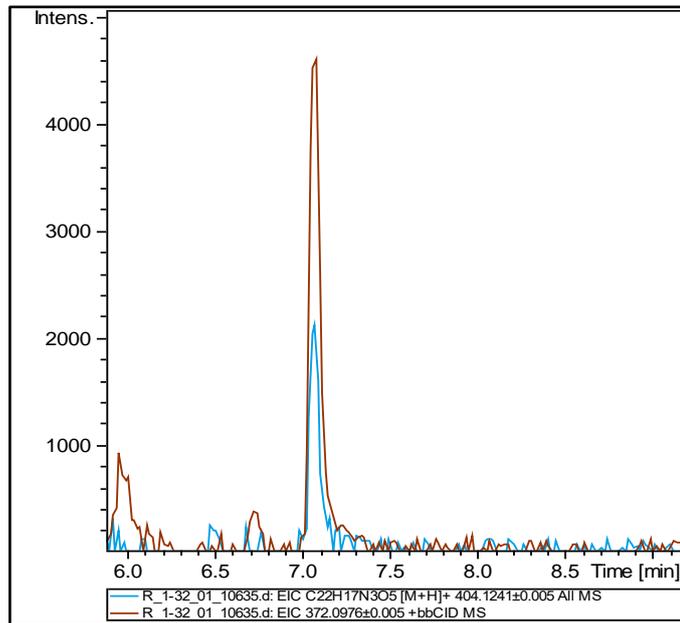
Figura 5- Triagem da massa exata para Tebuconazol

Meas. m/z	#	Ion Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	# mSigma	Score	rdb	e <sup>-</sup> Conf	N-Rule
404.1242	1	C23H14N7O	404.1254	3.1	27.9	1	66.92	20.5	even	ok
404.1242	2	C22H18N3O5	404.1241	-0.2	35.7	2	100.00	15.5	even	ok

Fonte: autoria própria (2024)

No modo *bbCID* (*broadband Collision Induced Dissociation*), os espectros de fragmentação foram utilizados para confirmar a identidade dos compostos. No cromatograma gerado, buscou-se a massa exata correspondente ao espectro de referência do *MassBank*, as referências usadas encontram-se no ANEXO 1. A sobreposição dos cromatogramas do íon molecular na linha marrom e dos fragmentos na linha azul, possibilitou a visualização clara da correspondência entre as massas exatas do íon molecular e dos fragmentos, assim como a igualdade de tempo de retenção e do formato de pico que pode ser observada na Figura 6. Essa abordagem fortaleceu a confiabilidade do protocolo, permitindo a inclusão dos compostos confirmados na lista de suspeitos.

Figura 6- Sobreposição de cromatogramas da azoxistrobina (linha marrom) e seu principal fragmento (Linha azul)



Fonte: autoria própria (2024)

Essa abordagem permite filtrar compostos potenciais e priorizar aqueles que têm maior probabilidade de serem os agrotóxicos presentes nas amostras, sem a necessidade de injetar padrões analíticos. O protocolo de triagem desenvolvido neste estudo visou a identificação de resíduos de agrotóxicos, aproveitando a robustez de ferramentas analíticas do software *DataAnalysis*, *TargetedAnalysis* e a integração com o banco de dados *MassBank*. Esse banco de dados forneceu espectros de massas de referência, essenciais para a confirmação da presença de compostos suspeitos.

## 5.2 CRIAÇÃO E APLICAÇÃO DA BASE DE DADOS PERSONALIZADA

A criação de uma base de dados personalizada é um componente fundamental para a implementação eficiente de métodos *non-targeted*. Essa base armazena informações cruciais sobre os compostos analisados, como massas exatas, tempos de retenção, fórmulas moleculares e íons fragmentos, que são essenciais para a identificação e triagem de contaminantes. A base de dados foi construída utilizando as planilhas eletrônicas no formato CSV feitas no *software excel*, que é compatível

com *softwares* como o *TargetAnalysis*, permitindo a integração direta e o uso rápido dos dados na análise.

Depois do processamento inicial, foi confirmada a presença de 4 compostos suspeitos, utilizando os parâmetros de exatidão de massa do íon molecular e dos fragmentos e do perfil isotópico através do valor de *mSigma*. Com estes resultados se construiu a base de dados personalizada com estes 4 suspeitos incluindo o tempo de retenção e os fragmentos. Para melhor assertividade nos compostos suspeitos, foram escolhidos os picos cromatográficos de maior área para cada um dos compostos, isto colaborou para obtenção dos cromatogramas dos fragmentos e para determinar o tempo de retenção dos suspeitos. Com esta nova base de dados se fez um novo processamento em todas as amostras, com o intuito de identificar de forma mais exata e precisa estes suspeitos mesmo quando em baixa intensidade, na Figura 7, é mostrado o resultado da amostra C da nova triagem utilizando o *Targetanalysis* carregado com a base de dados personalizada completa, ela destaca o *score*, variação de tempo de retenção, erro [*ppm*], *mSigma* e o total de íons fragmentos identificados em cada amostra.

Figura 7- Resultados da triagem de agrotóxicos na amostra C utilizando a base de dados personalizada, destaque para o score, variação de tempo de retenção, erro [ppm] mSigma e o total de íons fragmentos identificados.

Analysis filename: C:\Users\yafae\Desktop\AMOSTRAS tcc\C_1-18_01_10619.d																
Analysis created: quinta-feira, 17/12/2020, 00:40:57																
User: UFRGS																
Instrument: impact II																
Method: alex_fenil_hexil_10cm_phenomenex_acn_bomb_a.m																
Sample: C																
Comment:																
Multi Target Screening with 'D:\Método Processamento Positivo.csv'(Recently calibrated)																
Score	Cmpd.Name	Formula	PMI	deltaRT [...]	Err [mDa]	Err [ppm]	mSigma	Area	I	RT meas. [min]	RT exp. [min]	m/z meas.	m/z calc.	# Exp. Quali...	# Found Qualifiers	QI 1 accepted
++++	Tebuconazol	C 16 H 22 Cl 1 N 3 O 1	[M+H] <sup>+</sup>	-0.05	0.3	1.0	29.7	97257 18554		6.95	6.90	308.1527	308.1...	1	1	yes
+++	Thiametoxam	C 8 H 10 Cl 1 N 5 O 3 S 1	[M+H] <sup>+</sup>	-0.04	-0.7	-2.6	30.8	27511 8961		3.34	3.30	292.0273	292.0...	2	2	yes

Fonte: autoria própria (2024)

A principal vantagem dessa base personalizada é a possibilidade de realizar a identificação automatizada dos compostos de forma mais rápida e assertiva. Ao comparar as massas exatas, tempos de retenção e fragmentações obtidas nas amostras com as informações armazenadas na base de dados, o software é capaz de identificar compostos suspeitos presentes nas amostras sem a necessidade de padrões analíticos. Isso permitir a detecção de compostos que podem não ser previstos, mas que são críticos para a segurança alimentar.

Além disso, a base de dados é adaptável, permitindo a inclusão de novos compostos ou ajustes nos parâmetros analíticos à medida que novas informações se tornam disponíveis. Essa flexibilidade é fundamental para a manutenção da aplicabilidade do método em futuras pesquisas e para garantir que a base de dados se mantenha atualizada com as necessidades de novas análises. A aplicação dessa base em estudos de triagem de resíduos de agrotóxicos tem mostrado resultados promissores, como a identificação de compostos suspeitos que podem passar despercebidos em métodos convencionais.

### 5.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

Através da aplicação da base de dados personalizada é possível se obter resultados mais completos (Figura 7), destacando informações importantes para a identificação de dois compostos suspeitos em uma amostra: tebuconazol e

tiametoxam. Esses compostos foram avaliados com base em diversos critérios analíticos, como tempo de retenção, razão  $m/z$ , perfil isotópico e intensidade dos sinais.

Os resultados do processamento da amostra C foram identificados com alto nível de confiabilidade, como indicado pelo *Score* (+++), que reflete a qualidade da correspondência entre os dados experimentais e os valores teóricos do banco de dados.

O tempo de retenção foi muito próximo do tempo de retenção esperado, com desvios mínimos de 0,05 para o tebuconazol e 0,04 para o tiametoxam. Essa correspondência é fundamental para confirmar que os compostos detectados na amostra são realmente os suspeitos identificados.

Em relação à razão  $m/z$ , os valores também se alinharam muito bem aos valores calculados, com baixos erros na exatidão de massa, sendo 1,0 ppm para tebuconazol e 2,6 ppm para tiametoxam. Esses erros reduzidos destacam a alta exatidão do equipamento em relação à massa molecular dos compostos.

O perfil isotópico foi avaliado pelo parâmetro  $mSigma$ , que compara a distribuição isotópica medida com a teórica. Ambos os compostos apresentaram valores baixos, 29,7 para tebuconazol e 30,8 para tiametoxam, o que pode indicar pequenas discrepâncias no ajuste isotópico, embora ainda estejam dentro dos limites aceitáveis de 50 para a triagem.

Além disso, os dados obtidos também indicaram a presença de outros compostos, como Imidacloprido e azoxistrobina, além de tiametoxam e tebuconazol, que serão descritos na sequência. Os cromatogramas extraídos das quatro amostras com resultados positivos podem ser visualizados no Apêndice 1.

### 5.3.1 Imidacloprido

O imidacloprido, pertencente à classe dos neonicotinoides, é um inseticida amplamente utilizado para o controle de sugadoras, como a mosca-branca (*Bemisia tabaci*) e os pulgões (*Aphididae*), que comprometem a produção agrícola, incluindo a de abobrinha. Sua ação é sistêmica e afeta o sistema nervoso dos insetos, causando paralisia e morte. No Brasil, é frequentemente empregado em sistemas agrícolas para proteger as culturas contra esses insetos-pragas.

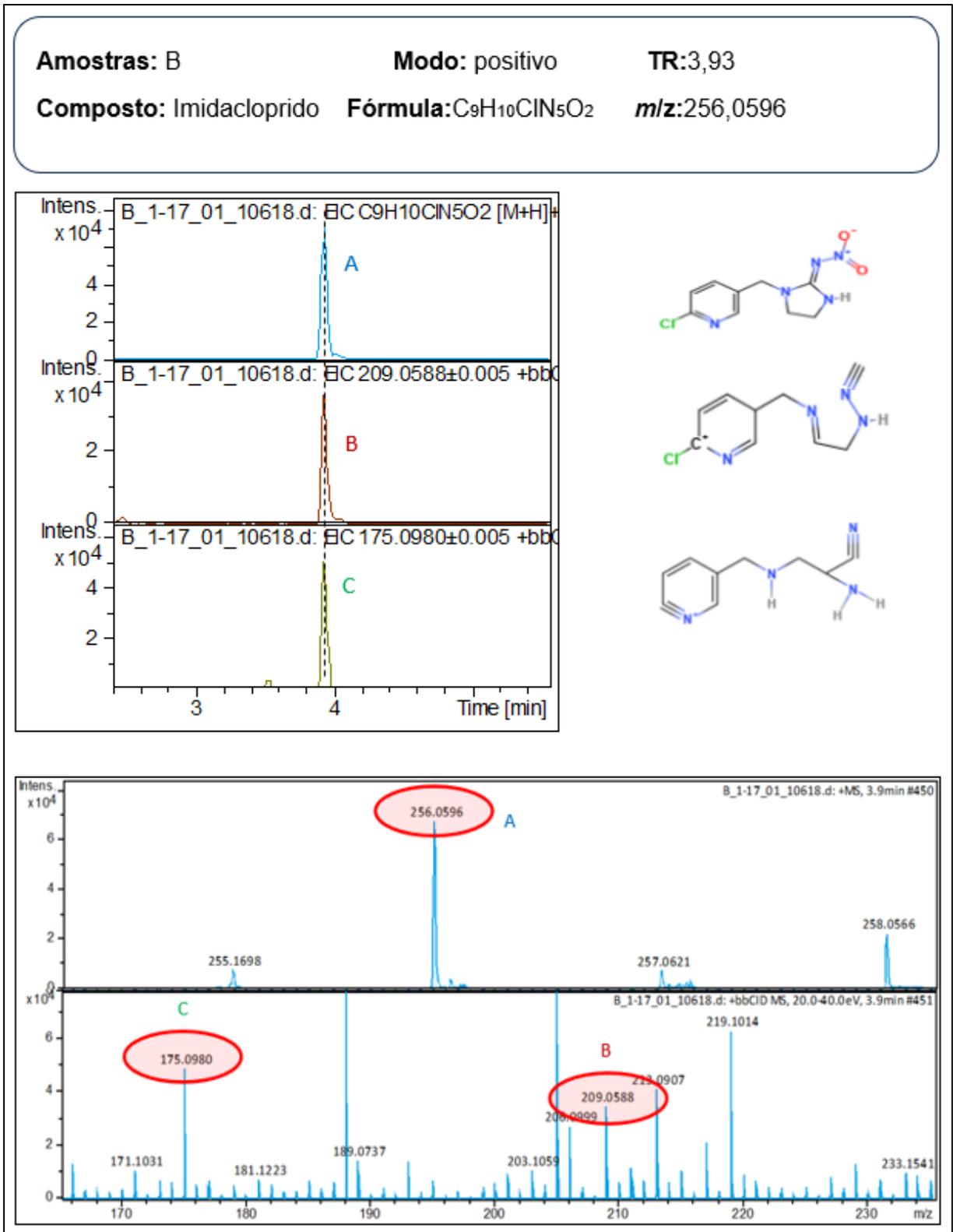
A Figura 8 apresenta os resultados da triagem do agrotóxico imidacloprido na amostra B, obtidos no modo positivo de análise. O composto investigado possui fórmula molecular  $C_9H_{10}ClN_5O_2$ , massa teórica de  $m/z$  256,0596 e tempo de retenção de 3,93 minutos.

No painel superior da Figura 8, são observados três cromatogramas que representam os íons monitorados. O íon molecular, com  $m/z$  256,0594, corresponde ao composto-alvo da análise, identificado como A. Os fragmentos característicos com  $m/z$  209,0588 e 175,0980, representados por B e C, respectivamente, foram encontrados no banco de dados *MassBank*. Os tempos de retenção desses fragmentos coincidem com o do íon molecular, assim como o perfil cromatográfico, confirmando a identificação do imidacloprido na amostra B.

No painel inferior da Figura 8, o espectro de fragmentação exibe os principais sinais de  $m/z$  associados ao composto. O íon molecular com  $m/z$  256,0594 e os fragmentos com  $m/z$  209,0588 e 175,0980 são os mais relevantes para a confirmação.

As estruturas químicas à direita da Figura 8 ilustram o íon molecular e os fragmentos B e C, representando suas massas correspondentes. A análise dos tempos de retenção, do perfil cromatográfico e do espectro de fragmentação reforça a presença do imidacloprido na amostra B.

Figura 8- Resultados da triagem para o agrotóxico Imidacloprido na amostra B, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas.



Fonte: autoria própria (2024)

### 5.3.2 Azoxistrobina

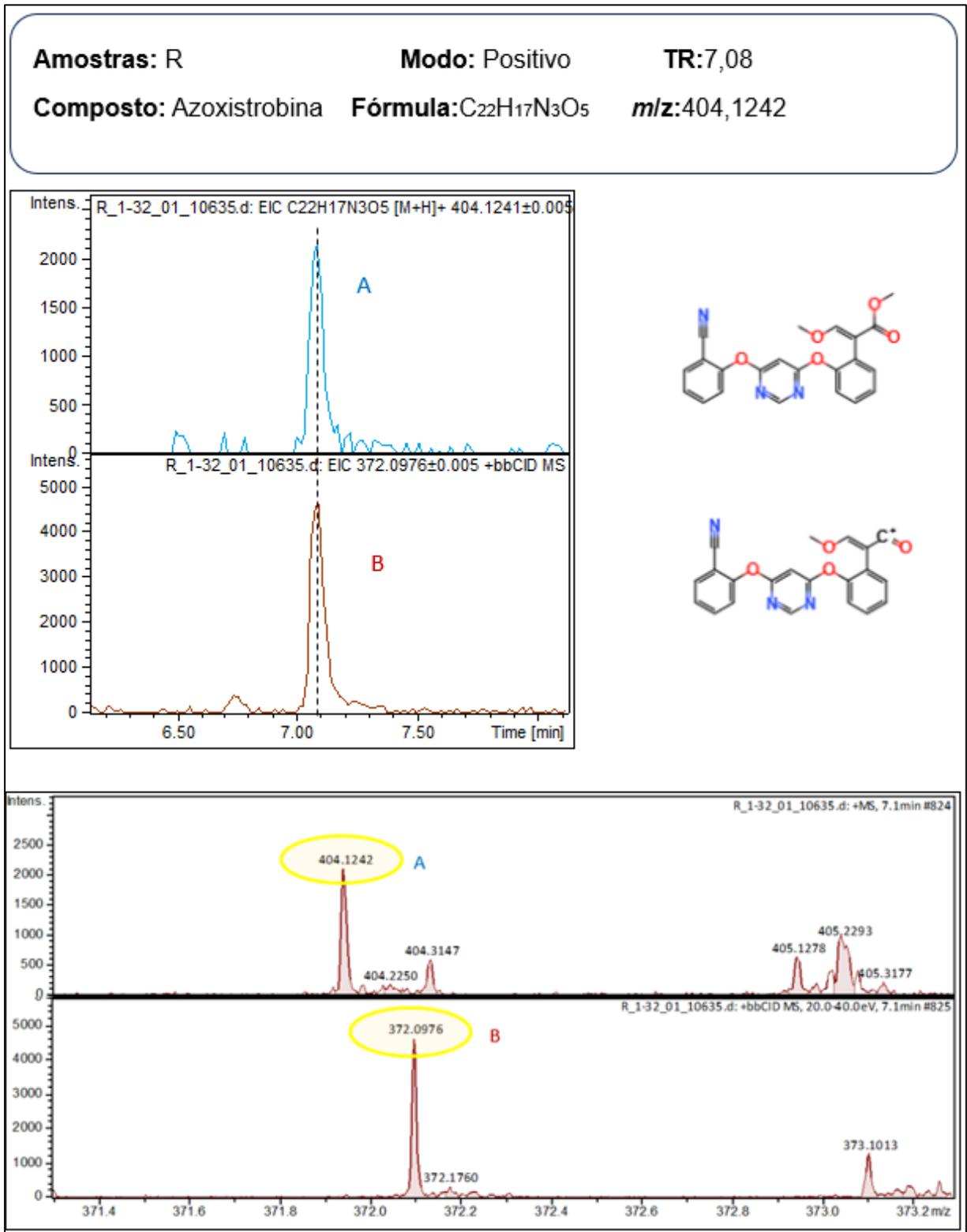
A azoxistrobina, um fungicida pertencente à classe das estrobilurinas, é amplamente empregada no combate a doenças fúngicas que afetam cultivos agrícolas, como o oídio (*Erysiphe spp.*) e o míldio (*Pseudoperonospora cubensis*). Seu mecanismo de ação baseia-se na inibição da respiração mitocondrial dos fungos, interrompendo seu crescimento e propagação, sendo frequentemente utilizada em programas de manejo integrado para proteção de culturas como a abobrinha.

A Figura 9 apresenta a análise realizada para a amostra R no modo positivo, que identificou a Azoxistrobina como um composto suspeito. Esse fungicida possui fórmula molecular  $C_{22}H_{17}N_3O_5$ , massa teórica de  $m/z$  404,1241 e um tempo de retenção de 7,08 minutos.

No painel superior da Figura 9, os cromatogramas indicam a detecção do íon molecular, com  $m/z$  de 404,1242, representado por A, e de seu fragmento característico, com  $m/z$  de 372,0976, representado por B. Ambos foram identificados no mesmo tempo de retenção e apresentam correspondência com os dados disponíveis no banco *MassBank*. Isso fortalece a classificação da Azoxistrobina como um composto suspeito na amostra analisada.

No painel inferior da Figura 9, é exibido o espectro de fragmentação detalhado, destacando os picos correspondentes ao íon molecular e ao fragmento característico, fornecendo evidências robustas para a identificação do composto. Ao lado dos cromatogramas, é apresentada a estrutura molecular da Azoxistrobina para facilitar a visualização de sua composição química.

Figura 9- Resultados da triagem para o agrotóxico Azoxistrobina na amostra R, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas.



Fonte: autoria própria (2024)

### 5.3.3 Tiametoxam

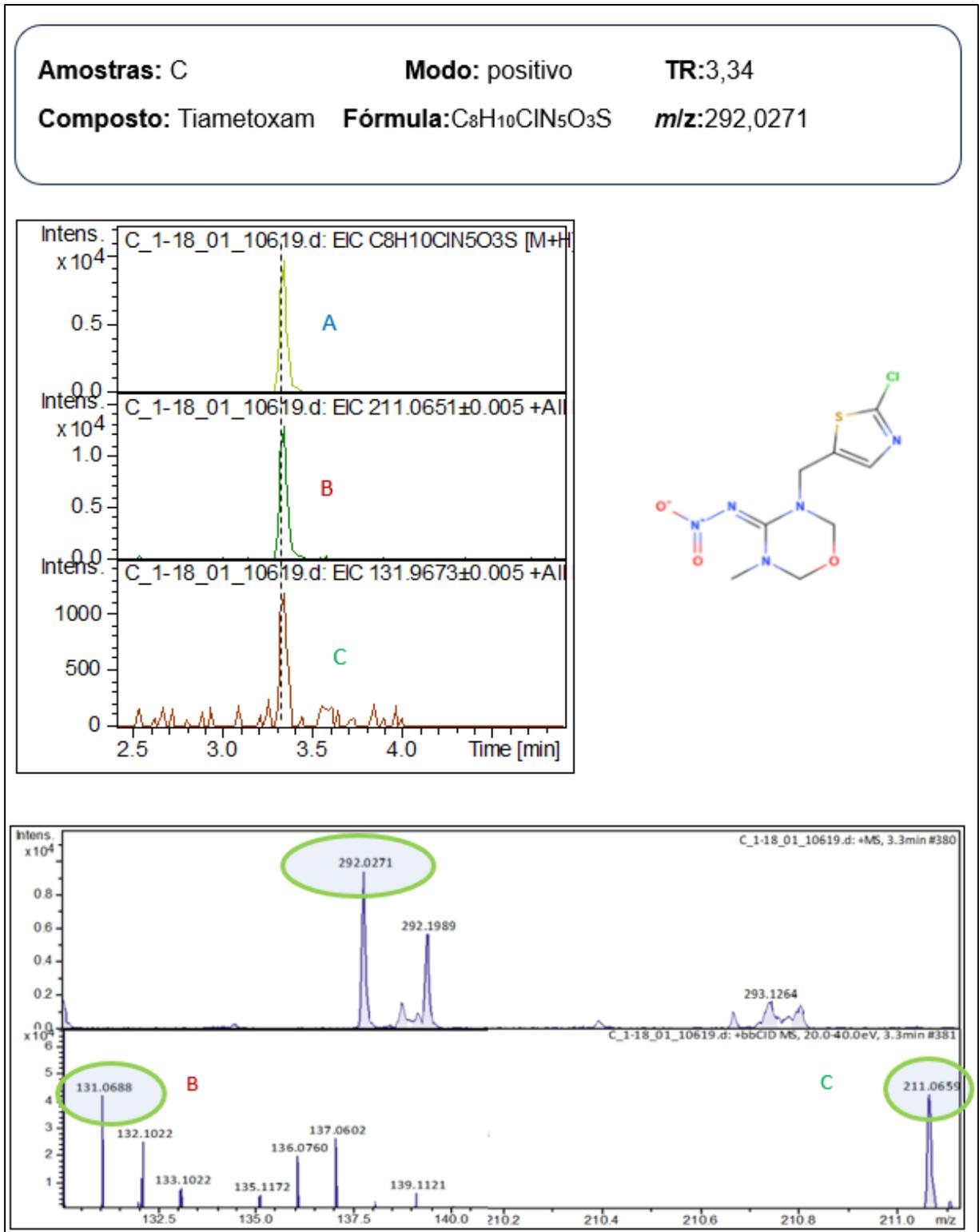
O tiametoxam, um inseticida sistêmico da classe dos neonicotinoides, é eficaz no controle de pragas sugadoras, como a mosca-branca (*Bemisia tabaci*) e os tripses (*Frankliniella spp.*), que podem comprometer a produção de abobrinha. Sua ação afeta o sistema nervoso dos insetos, resultando em paralisia e morte. Este composto é amplamente utilizado em programas de manejo integrado, protegendo a qualidade e a produtividade das culturas.

A Figura 10 apresenta os dados sobre a identificação do Tiametoxam como suspeito. A análise realizada para a amostra C, no modo positivo, caracterizou este composto como suspeito. O Tiametoxam possui fórmula molecular  $C_8H_{10}ClN_5O_3S$  e massa teórica de  $m/z$  292,0272, com um tempo de retenção de 3,34 min.

No cromatograma da Figura 10, o sinal A corresponde ao pico principal, que representa o íon molecular  $m/z$  292,0272. Os sinais B e C referem-se aos fragmentos característicos do Tiametoxam, com  $m/z$  211,0651 e  $m/z$  131,9687, respectivamente. Esses fragmentos são formados durante a fragmentação e foram encontrados no banco de dados *MassBank*, corroborando a identificação do composto.

A similaridade entre os picos cromatográficos do íon molecular A e dos fragmentos B e C reforça a presença do Tiametoxam como suspeito na amostra analisada. A estrutura molecular do composto está apresentada na Figura 10, ao lado dos cromatogramas.

Figura 10- Resultados da triagem para o agrotóxico Tiametoxam na amostra C, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas.



Fonte: autoria própria (2024)

### 5.3.4 Tebuconazol

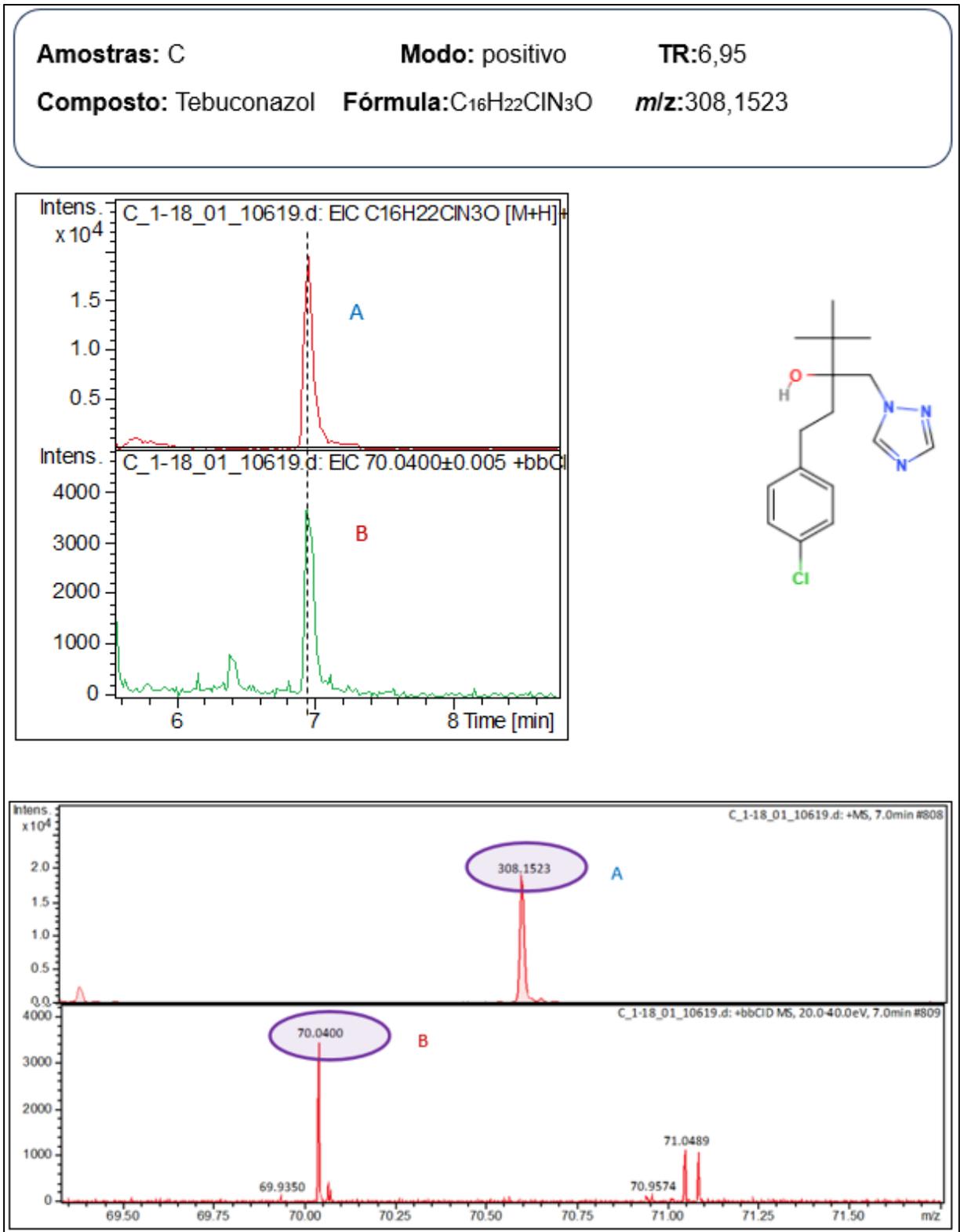
O tebuconazol, um fungicida sistêmico da classe dos triazóis, é amplamente utilizado no controle de doenças fúngicas como o oídio (*Erysiphe spp.*) e a antracnose (*Colletotrichum spp.*), que afetam cultivos de abobrinha. Seu mecanismo de ação interrompe a síntese do ergosterol, um componente essencial da membrana celular dos fungos, resultando na sua inibição e controle eficaz da propagação das doenças.

Os dados apresentados referem-se à análise da amostra C, onde o tebuconazol foi identificado como composto suspeito no modo positivo. Com uma fórmula molecular  $C_{16}H_{22}ClN_3O$  e uma massa teórica de  $m/z$  308,1524, o composto exibiu um tempo de retenção de 6,95 minutos.

No cromatograma da Figura 11, o sinal A refere-se ao pico do íon molecular  $m/z$  308,1524, que representa o composto intacto. Já o sinal B corresponde ao fragmento característico de  $m/z$  70,0400, formado durante o processo de fragmentação. Essa fragmentação é consistente com os dados disponíveis no banco *MassBank*, reforçando a identificação do tebuconazol.

O espectro de fragmentação, parte inferior da Figura 11, destaca o pico do íon molecular A e do fragmento característico B, confirmando a correspondência com as propriedades químicas esperadas para o tebuconazol. Esses resultados corroboram a integridade da análise e a compatibilidade do composto com o padrão esperado. A estrutura molecular do tebuconazol está apresentada ao lado dos dados analíticos.

Figura 11- Resultados da triagem para o agrotóxico Tebuconazol na amostra C, incluindo cromatogramas, espectro de fragmentação e estruturas químicas associadas.



Fonte: autoria própria (2024)

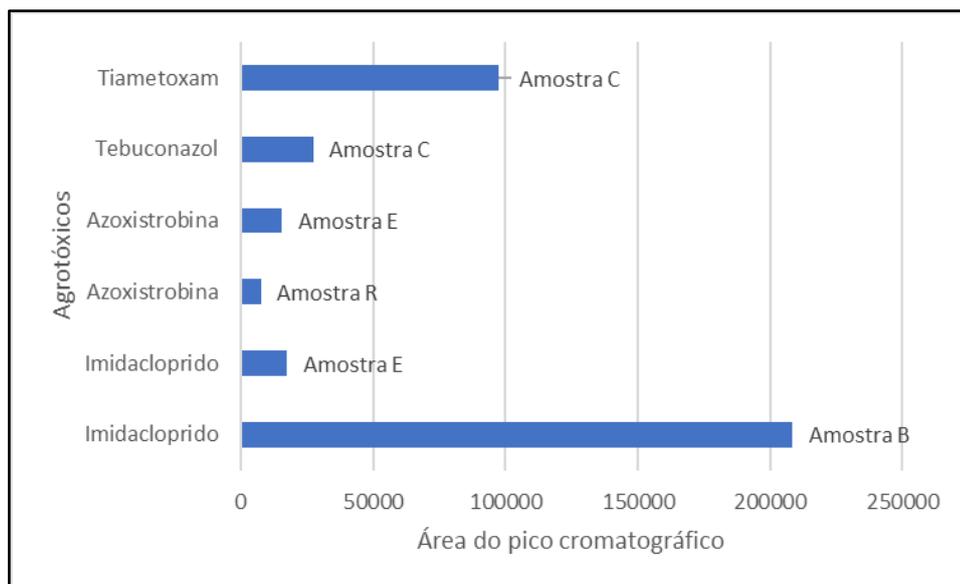
### 5.3.5 Avaliação dos resultados

No Brasil, é responsabilidade da ANVISA assegurar a segurança alimentar, estabelecendo os LMRs.

Entretanto, os resultados obtidos no presente estudo diferem parcialmente dos dados apresentados pelo PARA. Ingredientes ativos como Carbendazim e Procimidona, frequentemente relatados pelo programa, não foram detectados nas amostras analisadas. Por outro lado, foram identificados resíduos de outros ingredientes ativos, incluindo Imidacloprido e Tiametoxam, além de Azoxistrobina e Tebuconazol, que já constavam na lista de detecções.

Na Figura 12, foram identificados como suspeitos os agrotóxicos azoxistrobina, Imidacloprido, tebuconazol e tiametoxam. Das 18 amostras consideradas convencionais, quatro estavam contaminadas por agrotóxicos suspeitos. A azoxistrobina foi detectada em duas amostras E e R, ambas com áreas cromatográficas baixas. Já o Imidacloprido, identificado também em duas amostras, apresentou área expressiva na Amostra B, sendo significativamente maior que a área do tiametoxam na Amostra C. Por fim, o tebuconazol foi encontrado exclusivamente na Amostra C, com uma área cromatográfica inferior à do tiametoxam na mesma amostra.

Figura 12- Comparação das áreas dos agrotóxicos suspeitos.



Fonte: autoria própria (2024)

No Quadro 1 está apresentada a classificação toxicológica dos agrotóxicos identificados como suspeitos na triagem realizada. Essa classificação é baseada nas diretrizes de toxicidade, que utilizam faixas de núcleos nos rótulos das embalagens para indicar o nível de perigo: (Classe I) vermelho para produtos extremamente tóxicos; (Classe II) amarelo para moderadamente tóxicos; (Classe III) azul para pouco tóxicos e (Classe IV) verde para aqueles improváveis de causar dano agudo.

Os quatro agrotóxicos investigados foram enquadrados na Classe III, representados pela faixa azul, diminuindo menor risco de toxicidade aguda. No entanto, cabe ressaltar que os Limites Máximos de Resíduos (LMRs) estabelecidos são: azoxistrobina (0,500 mg/kg), Imidacloprido (0,0500 mg/kg), tebuconazol (0,500 mg/kg) e tiametoxam (0,200 mg/kg). Apesar de não se tratar de uma quantificação, o rastreamento indicou que o Imidacloprido, com o menor LMR, pode apresentar maior probabilidade de impacto potencial à saúde.

Dessa forma, amostras como B e E, que apontaram suspeitas de contaminação por Imidacloprido, requerem atenção, especialmente no contexto de segurança alimentar e regulamentos de resíduos de agrotóxicos.

Quadro 1- Classificação dos rótulos de acordo com a toxicidade

<b>Classe</b>	<b>Classificação</b>	<b>Cor da faixa no rótulo da embalagem</b>
<b>I</b>	Extremamente tóxico	Vermelho
	Altamente tóxico	
<b>II</b>	Moderadamente tóxico	Amarelo
<b>III</b>	Pouco tóxico	Azul
	Improvável de causar dano agudo	
<b>IV</b>	Não Classificado	Verde

Fonte: ANVISA (2019)

Todas as amostras de abobrinhas produzidas no sistema orgânico tiveram resultados negativos para os agrotóxicos suspeitos identificados na triagem. Esse resultado é um indicativo positivo, demonstrando que as regras de produção desse sistema foram rigorosamente cumpridas. A conformidade com os princípios da agricultura orgânica, que proíbe o uso de agrotóxicos sintéticos e adota práticas agrícolas sustentáveis, contribui para garantir alimentos de maior qualidade e

segurança ao consumidor. Além disso, essa evidência fortalece a confiança no sistema de certificação e nas boas práticas dos produtores orgânicos, representando um avanço para a promoção de métodos agrícolas mais saudáveis.

#### 5.4 COMPARAÇÃO DE CUSTOS

Considerando o elevado custo associado aos padrões analíticos, a implementação de análises de triagem de suspeitos se configura como uma estratégia preliminar eficaz para reduzir despesas e otimizar processos analíticos em laboratórios. Essa abordagem permite priorizar compostos de interesse com base em critérios como tempo de retenção dos fragmentos, massa exata e avaliação do *mSigma*. Isso diminui a necessidade de adquirir padrões analíticos para compostos que, após a triagem, são descartados por não atenderem aos critérios de relevância ou interesse para a análise final.

No entanto, para alcançar maior eficiência, é fundamental o desenvolvimento de uma base de dados personalizada. Embora essa criação demande um esforço inicial, uma vez pronta, ela se torna essencial para a análise multirresíduos. Essa técnica permite a detecção simultânea de diversos agrotóxicos nas amostras, facilitando a análise de uma grande quantidade de compostos em um único experimento, sem a necessidade de padrões analíticos para cada um deles. Em estudos que envolvem centenas ou até milhares de analitos, como no caso de resíduos de agrotóxicos em matrizes alimentares, a base de dados personalizada reduz significativamente o tempo de processamento, pois a identificação dos suspeitos pode ser feita rapidamente, sem a necessidade de adquirir padrões.

Neste estudo, foi realizado um levantamento dos valores comerciais dos padrões analíticos dos compostos suspeitos para avaliar comparativamente os custos envolvidos, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Custo dos padrões analíticos para análises dos analitos suspeitos

<b>Composto</b>	<b>CAS</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Valor</b>
<b>Azoxistrobina</b>	131860-33-8	50 mg	R\$ 1.059,00
<b>Imidacloprido</b>	138261-41-3	50 mg	R\$ 1.075,00
<b>Tebuconazol</b>	107534-96-3	50 mg	R\$ 1.059,00
<b>Tiametoxam</b>	153719-23-4	50 mg	R\$ 1.459,00
<b>Total</b>			<b>R\$ 4.652,00</b>

Fonte: autoria própria (2024)

De acordo com os dados, o custo estimado para a quantificação exclusiva dos analitos suspeitos foi de R\$ 4.652,00. Por outro lado, na Tabela 3, observa-se que os compostos inicialmente considerados suspeitos, mas que, ao longo do experimento, foram descartados devido à falta de informações na literatura ou ao não atendimento aos critérios adotados, resultaram em um custo estimado de R\$ 14.635,00. Essa diferença reflete os ganhos econômicos proporcionados pela triagem.

Além disso, a análise de rastreamento não apenas reduz custos, mas também acelera o processo analítico ao focar em compostos mais relevantes, otimizando o uso de recursos laboratoriais e diminuindo o tempo necessário para instruções específicas. Essa metodologia é particularmente vantajosa em estudos que envolvem uma ampla gama de análises, como resíduos de agrotóxicos em matrizes alimentares, onde o custo acumulado de padrões pode ser um fator limitante para uma previsão econômica.

Os valores dos padrões analíticos utilizados nesta comparação foram obtidos diretamente do catálogo da Sigma Aldrich® em 7 de dezembro de 2024. No entanto, vale destacar que os custos relacionados ao preparo das amostras, ao consumo de reagentes e à depreciação do sistema instrumental não foram considerados. A inclusão desses aspectos poderia fornecer uma estimativa ainda mais completa do impacto financeiro da metodologia de triagem, comparada às abordagens convencionais.

A análise multirresíduos não só reduz custos com padrões analíticos, mas também potencializa a rentabilidade ao permitir a análise de um número muito maior de compostos com um conjunto reduzido de padrões. Essa abordagem, ao otimizar o uso dos recursos laboratoriais e reduzir o tempo de preparação e processamento das amostras, resulta em um aumento significativo na eficiência operacional e no lucro

gerado pelo laboratório. Portanto, apesar do esforço inicial para a criação de uma base de dados personalizada, os benefícios dessa estratégia são claros, não apenas em termos de redução de custos, mas também na ampliação da capacidade analítica e na aceleração dos processos, valorizando a técnica de análise multirresíduos.

Tabela 3- Compostos suspeitos descartados durante a Triagem

<b>Composto</b>	<b>CAS</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Valor</b>
<b>DEET</b>	134-62-3	250 mg	R\$ 345,00
<b>Carbofuram</b>	1563-66-2	100 mg	R\$ 1.289,00
<b>Aldicarb</b>	1646-87-3	100 mg	R\$ 1.263,00
<b>Sulfóxido</b>			
<b>Flupiradifurone</b>	951659-40-8	50 mg	R\$ 1.371,00
<b>Aldicarb</b>	116-06-3	50 mg	R\$ 1.075,00
<b>Atrazina</b>	1912-24-9	50 mg	R\$ 693,00
<b>Fentoato</b>	07/03/2597	100 mg	R\$ 667,00
<b>Trifloxistrobina</b>	141517-21-7	100 mg	R\$ 1.141,00
<b>Fention Sulfóxido</b>	3761-41-9	50 mg	R\$ 963,00
<b>Trifluralin</b>	1582-09-8	50 mg	R\$ 830,00
<b>Etiofencarb</b>	53380-23-7	10 mg	R\$ 1.410,00
<b>Sulfone</b>			
<b>Fenpropimorf</b>	67564-91-4	100 mg	R\$ 1.227,00
<b>Pirimicarb</b>	23103-98-2	100 mg	R\$ 1.028,00
<b>Carbaril</b>	63-25-2	50 mg	R\$ 773,00
<b>Total</b>			<b>R\$14.635,00</b>

Fonte: autoria própria (2024)

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou a eficácia e a relevância do método de triagem *non-targeted* aplicado à análise de resíduos de agrotóxicos em abobrinhas cultivadas em sistemas orgânicos e convencionais. A utilização da espectrometria de massas de alta resolução, aliada aos softwares *DataAnalys* e *TargetAnalysis*, permitiu a identificação de compostos suspeitos sem a necessidade inicial de padrões analíticos. Essa abordagem possibilitou o estabelecimento de um protocolo robusto, ampliando a capacidade de análise qualitativa e contribuindo para o monitoramento de contaminantes em alimentos.

A criação de uma base de dados personalizada, contendo informações como massas exatas, tempos de retenção e íons fragmentos, foi essencial para a automatização e a organização do processo de triagem. Essa metodologia resultou na identificação de compostos como Imidacloprido, tebuconazol, tiametoxam e azoxistrobina, destacando-se como uma ferramenta promissora para investigações preliminares em alimentos de origem vegetal.

O método desenvolvido apresentou vantagens significativas em termos de custo e tempo, especialmente em comparação com estratégias que dependem exclusivamente de padrões analíticos. Além disso, ele provou ser expansível e adaptável, permitindo a inclusão de novos compostos e configurações analíticas, o que o torna aplicável a uma ampla gama de estudos futuros.

Por fim, o trabalho reafirma a importância da triagem de suspeitos como etapa preliminar essencial para caracterizações qualitativas, servindo como base para o desenvolvimento e aplicação subsequente de métodos quantitativos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, I. R.; DE BACHA, C. J. C. A MODERNIZAÇÃO DESIGUAL DA AGROPRCUÁRIA BRASILEIRA DE 2006 a 2017. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 27, 2023. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rec/a/Wj9YNpWpQ9cB5Nk7tNtbBHw/?lang=pt>. Acesso em: 20 out. 2024.

ALTIERI, Miguel. *Agroecologia: a dinâmica produtiva da agricultura sustentável*. São Paulo: **Editora Agroecológica**, 2004. Disponível em: <https://www.bibliotecaagptea.org.br/agricultura/agroecologia/livros/AGROECOLOGIA%20%20A%20DINAMICA%20PRODUTIVA%20DA%20AGRICULTURA%20SUSTENTAVEL.pdf>. Acesso em: 20 out. 2024.

ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC no 739, de 8 de agosto de 2022. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Carbendazim em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 9 ago. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/legislacao>. Acesso em: 12 out. 2024.

ANVISA. Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos. 2019. Disponível em: [https://antigo.anvisa.gov.br/resultado-debusca?p\\_p\\_id=101&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=column1&p\\_p\\_col\\_count=1&\\_101\\_struts\\_action=%2Fasset\\_publisher%2Fview\\_content&\\_101\\_assetEntryId=5568958&\\_101\\_type=content&\\_101\\_groupId=219201&\\_101\\_urlTitle=anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-paraagrotoxicos&inheritRedirect=true](https://antigo.anvisa.gov.br/resultado-debusca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=5568958&_101_type=content&_101_groupId=219201&_101_urlTitle=anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-paraagrotoxicos&inheritRedirect=true). Acesso em: 10 dez. 2024.

ARMOND, V. C. et al. Initial development of Italian Zucchini plants cultivated with worm humus. **Horticultura Brasileira**, v. 34, p. 439-442, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COMÉRCIO DE SEMENTES E MUDAS - ABCSEM. **O manual técnico: Cultivo de Hortaliças**. Presidido por Paulo Koch. 2020. Disponível em: [https://www.horticeres.com.br/drive/manual\\_tecnico\\_abcsem\\_2020.pdf](https://www.horticeres.com.br/drive/manual_tecnico_abcsem_2020.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

BINGQI, D.; JING, W.; YIRU, Z.; FAN W.; YUELING, Z.; XIAONA, Z.; HUI, Z.; LIXIN, Y.; LIN, P. **A trace analysis method based on UPLC-MS/MS for the determination of (C2-C18) Perand polyfluoroalkyl substances (PFASs) and its application to tap water and bottled water**. *Anal. Chem*, v. 95, n. 2, p. 695-702, 2023.

BORGUINI, R. G.; TORRES, E. A. F. S. **Alimentos orgânicos: Qualidade nutritiva e segurança do alimento**. Alimentos, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/266470785\\_Alimentos\\_Organicos\\_Qualidade\\_Nutritiva\\_e\\_Seguranca\\_do\\_Alimento](https://www.researchgate.net/publication/266470785_Alimentos_Organicos_Qualidade_Nutritiva_e_Seguranca_do_Alimento). Acesso em: 21 set. 2024.

Brasil. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Institui a Política Nacional de Produção Orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2003. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/2003/L10.831.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/2003/L10.831.htm).

Brasil. Instrução Normativa nº 46, de 6 de agosto de 2011. Estabelece normas para a produção, comercialização e certificação de produtos orgânicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/rotulagem/instrucao-normativa-46-2011>.

Brasil. Ministério da Saúde. Alimentos regionais brasileiros. 2. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2015. 152 p. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/alimentos\\_regionais\\_brasileiros\\_2ed.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/alimentos_regionais_brasileiros_2ed.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

CAMPINAS. Orientações nutricionais para diabetes mellitus. Campinas: **Secretaria de Saúde**, 2018. Disponível em: [https://saude.campinas.sp.gov.br/especialidades/nutricao/Orientacoes\\_Nutricionais\\_Diabetes\\_mellitus.pdf](https://saude.campinas.sp.gov.br/especialidades/nutricao/Orientacoes_Nutricionais_Diabetes_mellitus.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

CARPES, R. H. et al. Ausência de frutos colhidos e suas interferências na variabilidade da fitomassa de frutos de abobrinha italiana cultivada em diferentes sistemas de irrigação. **Revista Ceres**, v. 55, n. 6, p. 590-595, 2008.

CARDOSO, R. M. et al. Economically feasible strategy for confirmation of pharmaceuticals in hospital effluent using screening analysis. **Analytical Methods**, v. 12, p. 4691-4697, 2020.

COMPANHIA DE ENTREPOSTOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO (CEAGESP). **Conheça os benefícios da abobrinha italiana: o produto destaque da semana 16/10**. 2022. Disponível em: <https://ceagesp.gov.br/comunicacao/noticias/conheca-os-beneficios-da-abobrinha-italiana-o-produto-destaque-da-semana-1610/>. Acesso em: 13 out. 2024.

CHARBONNET, J. A.; MCDONOUGH, C. A.; XIAO, F.; SCHWICHTENBERG, T.; CAO, D.; KASERZON, S.; THOMAS, K.V.; DEWAPRIYA, P.; PLACE B.J.; SCHYMANSKI E. L.; FIELD, J.A.; HELBLING, D.E.; HIGGINS, C. P. Communicating Confidence of Per- and Polyfluoroalkyl Substance Identification via High-Resolution Mass Spectrometry. **Environ. Sci. Technol. Lett**, v. 9, n. 6, p. 473–481, 2022.

CHIARADIA, M. C. **Desenvolvimento, validação e aplicação de métodos para análise multirresidual de agrotóxicos em suco de laranja e tangerina utilizando CLAE-DAD, CL-EM-EM E CLUE-DAD**. Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). **Acompanhamento da Safra Brasileira: Resumo Executivo Prohort**. 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br>. Acesso em: 13 out. 2024.

DAMETO, Simone. Rotação de culturas: benefícios e implementação prática para um manejo sustentável. 2024. Disponível em: <https://agroadvance.com.br/blog-rotacao-de-culturas/>. Acesso em: 18 out. 2024.

FAO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. Se o atual ritmo de consumo continuar, em 2050 o mundo precisará de 60% mais alimentos e 40% a mais de água. 2019. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/68525-fao-se-o-atual-ritmo-de-consumo-continuar-em-2050-mundo-precisar%C3%A1-de-60-mais-alimentos-e-40>. Acesso em: 18 out. 2024.

FREITAS, A. C. S. et al. Alimentos vegetais, técnicas e receitas. Lajeado: **Univates**, 2020. p. 9-10. Disponível em: [https://www.univates.br/editora-univates/media/publicacoes/399/pdf\\_399.pdf](https://www.univates.br/editora-univates/media/publicacoes/399/pdf_399.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

HUERTA, B.; MCHUGHB, B.; REGAN, F. Development and application of an LC-MS method to the determination of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking, sea and surface water samples. *Anal Methods*, v. 14, p. 2090-2099, 2022.

ICICT. **A controvérsia sobre o uso seguro de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.icict.fiocruz.br/content/controversia-sobre-o-uso-seguro-de-agrotoxicos>. Acesso em: 21 set. 2024.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Produção de abobrinhas**. 2017. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/abobrinha/br>. Acesso em: 13 out. 2024.

JIA, S. et al. Recent advances in mass spectrometry analytical techniques for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v. 414, p. 2795-2807, 2022.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA—Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LIMA, P. A. L. de; BRUNINI, M. A.; KANESIRO, L. A.; KANESIRO, J. C.; MACIEL JÚNIOR, V. A.; COLOMBO, R. B. **Perfil do consumidor de produtos orgânicos na cidade de São Joaquim da Barra/SP. Núcleo**, v. 8, n. 1, p. 67-80, 2011. Disponível em: <https://www.nucleus.feituverava.com.br/index.php/nucleus/article/view/516/599>. Acesso em: 21 set. 2024.

MASSBANK. Disponível em: <https://massbank.eu/MassBank/> Acesso em: 08 de nov. 2024.

MATUSZEWSKI, B. K.; CONSTANZER, M. L. **Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS. Analytical Chemistry**, v. 75, n. 13, p. 3019-3030, 2003.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. **Em 7 anos, triplicou o número de produtores orgânicos cadastrados no ministério**. Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/em-sete-anos-triplica-o-numero-de-produtores-organicos-cadastrados-no-mapa>. Acesso em: 21 set. 2024.

MOURA, Dalila Alves; SOARES, João Paulo Guimarães; REIS, Silvia Araújo; FARIAS, Luciano Ferreira. **Agricultura Orgânica: impactos ambientais, sociais, econômicos e na saúde humana**. 2021. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/232045/1/Joao-Paulo-Agricultura-organica-impactos-ambientais.pdf>. Acesso em: 18 out. 2024.

LUPION, R. Previne doenças, ajuda na hidratação e mais: descubra os benefícios da abobrinha. **GZH Donna**, 2018. Disponível em: <https://gauchazh.clicrbs.com.br/donna/fitness/noticia/2018/07/previne-doencas-ajuda-na-hidratacao-e-mais-descubra-os-beneficios-da-abobrinha-cjpikjil800oh8icn5tmzstk2.html>. Acesso em: 13 out. 2024.

PAZ, Juliana Vieira; REZENDE, Vanessa Theodoro; GAMEIRO, Augusto; PASQUINI NETO, Rolando; SILVA FILHO, Carmo Gabriel da; NASCIMENTO, Rafael Araújo. **Agrotóxicos no Brasil: entre a produção e a segurança alimentar**. Campo Grande News, 2023. Disponível em: <https://www.campograndenews.com.br/artigos/agrotoxicos-no-brasil-entre-a-producao-e-a-seguranca-alimentar>. Acesso em: 20 out. 2024.

SARPA, Márcia; FRIEDRICH, Karen. **Exposição a agrotóxicos e desenvolvimento de câncer no contexto da saúde coletiva: o papel da agroecologia como suporte às políticas públicas de prevenção do câncer**. *Saúde Debate*, v. spe2, p. 407-425, 2022. Disponível em: <https://www.scielo.org/article/sdeb/2022.v46nspe2/407-425/>. Acesso em: 13 out. 2024.

SIGMAALDRICH. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt> Acesso em: 07 de DEZ. 2024.

SILVA, Carlos Alberto et al. **Alimentos Vegetais, Técnicas e Receitas Selecionadas**. Lajeado: Univates, 2020. p. 9-10. Disponível em: [https://www.univates.br/editora-univates/media/publicacoes/399/pdf\\_399.pdf](https://www.univates.br/editora-univates/media/publicacoes/399/pdf_399.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

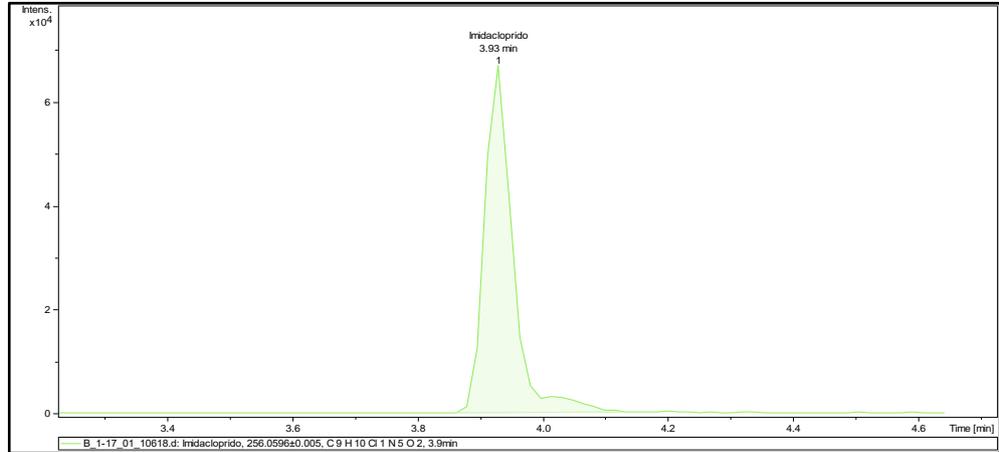
TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 2011. Disponível em: [https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-de-produtos-origem-vegetal/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/tabela-brasileira-de-composicao-de-alimentos\\_taco\\_2011.pdf](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-de-produtos-origem-vegetal/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/tabela-brasileira-de-composicao-de-alimentos_taco_2011.pdf). Acesso em: 13 out. 2024.

USP. **O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo**. *Jornal da USP*, 16 maio 2023. Disponível em: <https://jornal.usp.br/atualidades/brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxico-do-mundo/>. Acesso em: 21 set. 2024.

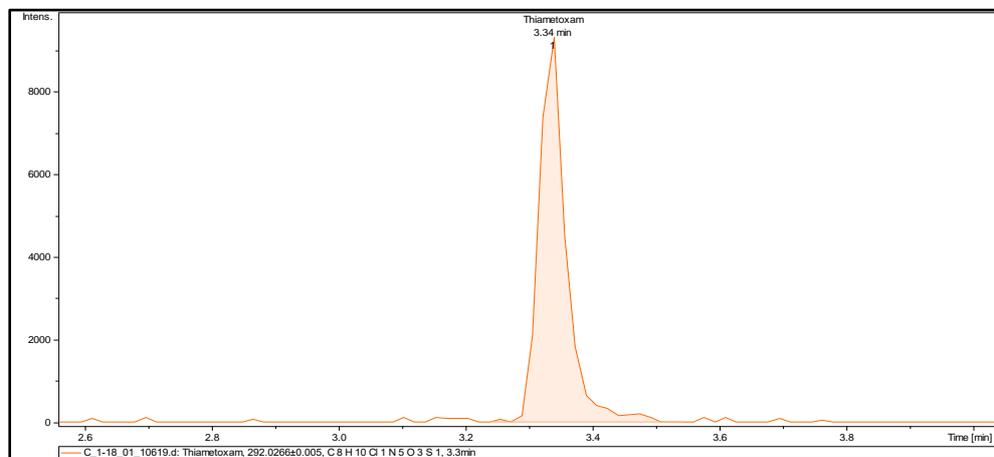
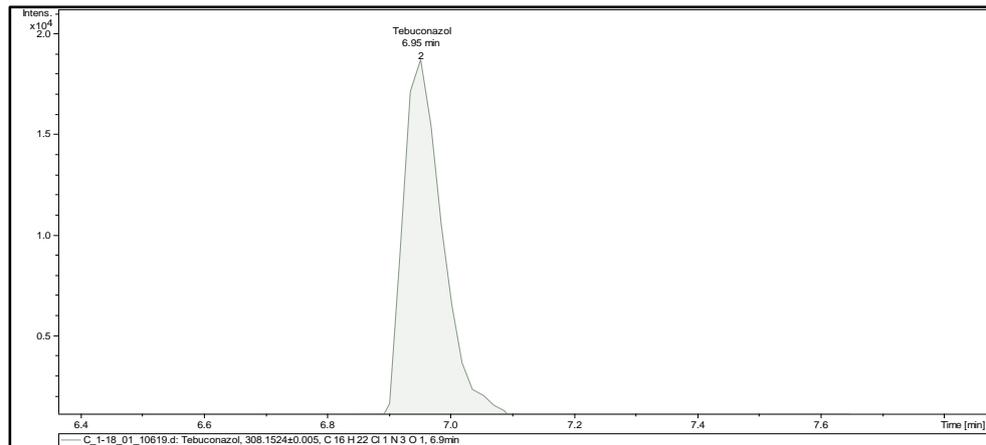
WAKIL, José Magid; VIANA, Paulo Afonso; CRUZ, Ivan. **Manejo Integrado de Pragas**. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/milho/producao/pragas-e-doencas/pragas/manejo-integrado-de-pragas>. Acesso em: 27 out. 2024.

## APÊNDICE A — CROMATOGRAMAS EXTRAÍDOS DAS AMOSTRAS

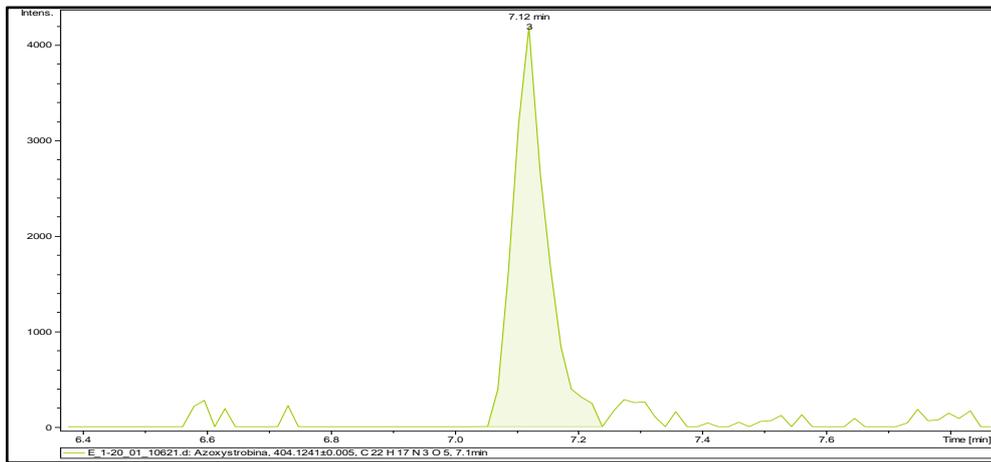
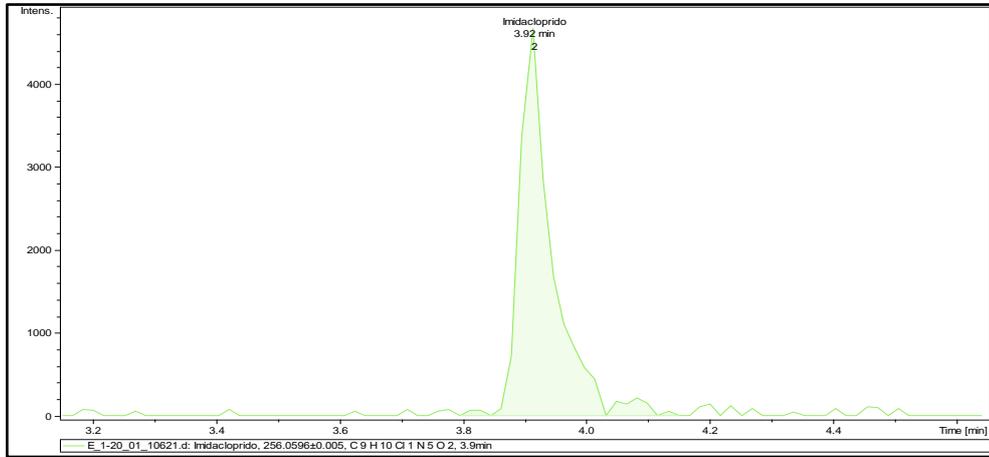
Amostra B



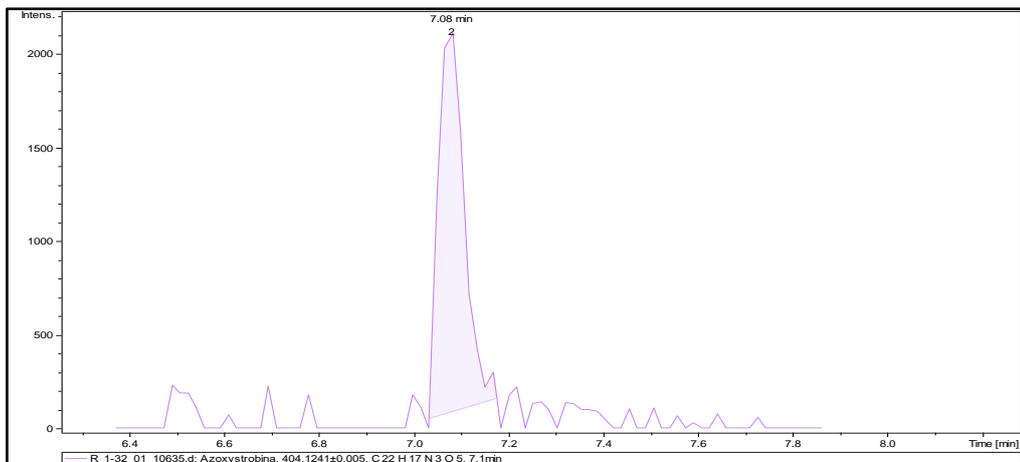
Amostra C



### Amostra E



### Amostra R



## ANEXO A — ESPECTRO DE MASSAS DO MASSBANK

