



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas
via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC
– MS/MS**

GUSTAVO SEIGI YAMANE MIZUTANI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jose Oscar Vega Bustillos

São Paulo

2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas via
cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC – MS/MS**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

GUSTAVO SEIGI YAMANE MIZUTANI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jose Oscar Vega Bustillos

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MIZUTANI, G. S. Y. . **Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC - MS/MS**. 2021. 113 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mizutani, Gustavo Seigi Yamane

Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC - MS/MS / Gustavo Seigi Yamane Mizutani; orientador Dr. Jose Oscar William Vega Bustillos. - São Paulo, 2021.

113 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Feijão. 2. Agrotóxicos. 3. GCMSMS. I. Bustillos, Dr. Jose Oscar William Vega, orient. II. Título.

Dedico esse trabalho a minha
família, pais, esposa e filho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Amelia Akiko Yamane e Sergio Seigi Mizutani, pelo esforço, amor, dedicação e incentivo me propuseram, ensinamentos e alegrias que foram proporcionadas durante esses anos.

A minha esposa e filho por suportar esses anos de correria e dificuldades.

Ao meu orientador Dr. Oscar Vega Bustillos, por toda a paciência a ensinar e revisar meus textos, sempre disposto a ajudar e auxiliar.

Aos meus amigos que por hora não lhes dei a devida atenção.

A Tania Misuzu Shiga, do departamento de alimentos e nutrição experimental, pela disponibilidade de me ajudar nas injeções em cromatografias a gás no laboratório FoRC, *Food Research Center*.

A Viviane Emi Nakano Fukasawa, do laboratório Adolfo Lutz por me fornecer os padrões necessários para minhas análises.

Ao meu colega de trabalho Luiz André Garrido Pelaes pela disposição de ler e corrigir meu trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, IPEN e ao Centro de Química e Meio Ambiente, CQMA, por fornecer a estrutura para o andamento do trabalho.

A empresa Bruker pela disponibilidade de utilização do equipamento e estrutura do laboratório e liberação de tempo para concluir o mestrado.

Aos professores da banca examinadora que se dispuseram do precioso tempo para avaliação e correção do trabalho.

E todos os incentivadores a ciências que possamos encontrar ao país a fora.

Análise de agrotóxicos em alimentos vegetais com alto teor de proteínas via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas TANDEM GC – MS/MS

Gustavo Seigi Yamane Mizutani

RESUMO

O feijão juntamente com o arroz faz parte da alimentação básica da população brasileira, por serem ricos em proteínas, carboidratos, vitaminas, sais minerais, fibras e aminoácidos, assim podemos comparar a quantidade de proteínas que esses alimentos possuem com a carne. A produção mundial do feijão em países em desenvolvimento é de quase 50 %, sendo Myanmar, Índia e Brasil os maiores produtores. Com isso a utilização dos agrotóxicos na agricultura se torna crescente conforme se tem um aumento do consumo pela população, pois se preza a diminuição da perda devido às ações de pragas, para isso a determinação dos resíduos de agrotóxicos que os alimentos possuem e o risco que possam oferecer a saúde da população devem ser levados em conta. Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um método analítico para caracterizar quantitativamente resíduos dos agrotóxicos fungicidas, flutriafol, procimidona, tebuconazol, presentes em alimentos vegetais com alto teor de proteínas, especificamente o feijão, utilizando a técnica analítica de cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo, fazendo a validação com os parâmetros linearidade, sensibilidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de quantificação e detecção. A obtenção das amostras dos feijões, *Phaseolus vulgaris* L, do tipo branco, preto, carioca e azuki, *Vigna angularis*, foram em lojas de produtos a granel e supermercados na região de São Paulo – capital. A extração foi efetuada em duas formas distintas, QuEChERS e extração sólido – líquido em baixa temperatura, utilizado o padrão de diuron para validação da extração. A metodologia foi capaz de atingir abaixo do limite máximo recomendado pelo PARA, Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, para os compostos alvos, procimidona de 0,5 mg kg⁻¹ e flutriafol e tebuconazol de 0,1 mg kg⁻¹. Foram analisadas 31

amostras para cada tipo de feijão e encontrado em 7 % das amostras o fungicida procimidona acima do limite permitido

Palavras Chaves: Feijão, CGMSMS, Agrotóxicos.

Pesticides analysis in food plants with high protein content via gas chromatography coupled mass spectrometry TANDEM GC – MS/MS

Gustavo Seigi Yamane Mizutani

ABSTRACT

The rice and beans are part of basic alimentation for Brazilian population, they have together proteins, carbohydrates, vitamins, mineral salts, fibers and amino acids, make very complete foods that can be compared with the amount proteins that meat have, the beans world production in development countries is almost 50 %, and Myanmar, India and Brazil the top three, so in agriculture using agrototoxic was more and more often because the consumption for products was increase and this action is necessary because all producer should reduce his agriculture loss due to pests actions, therefore foods pesticides residues analyses and the risk that could be generate for population is important when you think about use this pesticides, so the objective for this paper was develop an analytical method to characterize quantitatively pesticides residues, flutriafol, procymidone and tebuconazole, present in vegetables foods with high proteins content, specifically the beans, using a gas chromatograph together a mass spectrometer triple quadrupole, validation for sensitivity, selectivity, precision, all beans samples, *Phaseolus vulgaris* L, types white, black, brown and azuki, *Vigna angularis*, had been buy in grain's store and supermarkets at São Paulo region, the extraction had used two different forms, QuEChERS, and solid-liquid extraction with low temperature and used diuron standard to extaction validation, this methodology was reach below the maximum limit to aim compound 0,5 mg kg⁻¹ for procymidone, 0,1 mg kg⁻¹ for flutriafol and tebuconazole. About 31 samples of each beans types were tested and 7 % of samples had a procymidone results above the maximum limit.

Keywords: Beans, GCMSMS, Pesticides.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. O feijão - história	5
3.2. Proteínas encontradas no feijão	7
3.3. Economia gerada pelo feijão	8
3.4. Agrotóxicos	12
3.4.1. História dos agrotóxicos	13
3.4.2. Agrotóxicos no Brasil	14
3.4.3. Classificação dos agrotóxicos	17
3.4.4. Fungicidas	20
3.4.5. Anomalias fúngicas	21
3.4.5.1. Antracnose	21
3.4.5.2. Mancha angular	22
3.4.5.3. Ferrugem	23
3.4.5.4. Mofo branco	23
3.4.5.5. Mancha de alternária ou mancha parda	24
4. COMPOSTOS	26
4.1. Flutriafol	28
4.2. Procimidona	31
4.3. Tebuconazol	33
5. EXTRAÇÃO	35
5.1. QuEChERS	36
5.2. Extração sólido – líquido	37
5.2.1. Extração sólido – líquido em baixa temperatura	38
6. CROMATOGRAFIA	39
6.1. Cromatografia a gás	39
7. ESPECTOMETRIA DE MASSAS	41
7.1. Ionização por impacto de elétrons	42
7.2. Analisador quadrupolo	44
8. VALIDAÇÃO	48

8.1. Seletividade	48
8.2. Linearidade / Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / Sensibilidade	49
8.3. Limite de detecção	49
8.4. Limite de quantificação	50
8.5. Recuperação	50
8.6. Precisão	51
8.6.1. Repetibilidade	51
9. MATERIAIS E MÉTODO	53
9.1. Materiais	53
9.2. Equipamentos	53
9.3. Amostragem	54
9.4. Metodologia	54
9.4.1. Extração QuEChERS	54
9.4.2. Extração sólido – líquido em baixas temperaturas	55
9.4.3. Metodologia analítica	56
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
10.1. Testes de extração	58
10.2. Testes de validação	59
11. CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS	77
ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espécies de feijão encontradas no mercado interno brasileiro	6
Figura 2: Estatística dos dez maiores produtores de feijão de 2019	9
Figura 3: Produção de feijão no Brasil no período de 1950 e 2017	11
Figura 4: Estabelecimentos com uso de agrotóxicos	15
Figura 5: Mapa representando a porcentagem de estabelecimentos rurais que utilizam agrotóxicos em cada município brasileiro.	16
Figura 6: Consumo de agrotóxicos por Estado em 2013	17
Figura 7: Quantidade de agrotóxicos comercializados por periculosidade ambiental	19
Figura 8: Utilização dos agrotóxicos por sua classificação	19
Figura 9: Antracnose nos feijões	21
Figura 10: Mancha angular	22
Figura 11: Ferrugem	23
Figura 12: Mofo branco	24
Figura 13: Mancha alternária	25
Figura 14: Painel de monografias de ingredientes ativos para a cultura do feijão	27
Figura 15: Fluxograma Padrão para extração QuEChERS	37
Figura 16: Sistema de Cromatografia a Gás	40
Figura 17: Sistemas de Cromatografia acoplada a Espectrometria de Massas	42
Figura 18: Esquema para ionização de impacto de elétrons	43
Figura 19: Esquema do analisador de massas quadrupolar	45
Figura 20: Esquema de um sistema triplo quadrupolo	46
Figura 21: Extração QuEChERS testada	55
Figura 22: Extração sólido – líquido em baixas temperaturas	56
Figura 23: Separação cromatográfica em varredura completa	60
Figura 24: Separação cromatográfica em MRM	61
Figura 25: Faixa linear de trabalho para diuron, flutriafol e tebuconazol	62
Figura 26: Faixa linear de trabalho para procimidona	63
Figura 27: Linearidade dos padrões analíticos	64

Figura 28: Demonstração da sensibilidade em comparativo de duas concentrações, 10 e 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$._____65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de aminoácidos do feijão	8
Tabela 2: Classificação toxicológica.....	18
Tabela 3: Compostos de agrotóxicos utilizados no cultivo de feijão no Brasil. Limites Máximos de Resíduos (LMR).....	28
Tabela 4: Propriedades físico-químicas do Flutriafol.....	30
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do Procimidona.....	32
Tabela 6: Propriedades físico-químicas do Tebuconazol	34
Tabela 7: Modos de escaneamento propostos por cada Quadrupolo	47
Tabela 8: Critério de avaliação para recuperação	51
Tabela 9: Critérios de avaliação da repetibilidade	52
Tabela 10: Parâmetros para o cromatografo a gás	57
Tabela 11: Parâmetros para o forno de aquecimento	57
Tabela 12: Parâmetros para o espectrômetro de massas.....	57
Tabela 13: Comparativo entre extração do feijão por QuEChERS com e sem limpeza.....	58
Tabela 14: Resultados de extração sólido-líquido em baixa temperatura do feijão	59
Tabela 15: Limite de detecção do sinal para os fungicidas	66
Tabela 16: Limite de quantificação para os fungicidas	66
Tabela 17: Recuperação diuron	67
Tabela 18: Recuperação tebuconazol	69
Tabela 19: Resultados de precisão, concentração baixa, 25 µg kg ⁻¹ , Flutriafol....	71
Tabela 20: Resultados de precisão, concentração média, 50 µg kg ⁻¹ , Diuron.....	72
Tabela 21: Resultados de precisão, concentração alta, 250 µg kg ⁻¹ , Tebuconazol	73
Tabela 22: Concentrações analisadas do fungicida procimidona nas amostras de feijão	74

ABREVIATÓES

a.C. – antes de Cristo

AC – corrente alternada

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CO₂ – Gás carbônico

cP – centipoise

Da – Daltons

DC – corrente elétrica contínua

DDT – diclorodifeniltricloroetano

DRP – desvio padrão relativo

EPA – Agência de Proteção Ambiental, *Environmental Protection Agency*

eV – elétrons Volts

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

FRAC – Comitê de Ação à Resistência de Fungicidas

GC – Cromatógrafo a gás

GC – MS/MS – Cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas triplo quadrupolo

g – gramas

g cm⁻³ – gramas por centímetros cúbicos

g kg⁻¹ – gramas por quilograma

g mol⁻¹ – gramas por mol

g L⁻¹ – gramas por Litro

g mL⁻¹ – gramas por mililitro

IBE – Inibidor de Biossíntese do Esterol

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICMS – Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços

IDA – Ingestão Diária Aceitável

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

HPLC – High Pressure Liquid Chromatogram

kg – quilograma

kg ha⁻¹ – quilograma por hectare

kg cm⁻³ – quilograma por centímetros cúbicos

L ha⁻¹ – litros por hectares

LD – Limite de Detecção

LMR – Limites Máximos de Resíduos

LQ – Limite de Quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MgSO₄ – Sulfato de Magnésio

mL ha⁻¹ – mililitros por hectare

mg kg⁻¹ – miligrama por quilograma

mg L⁻¹ – miligrama por litro

mL min⁻¹ – mililitros por minuto

mL – mililitros

mm ano⁻¹ – milímetro por ano

mN m⁻¹ – miliNewton por metro

mPa – milipascal

mPa s – miliPascal segundo

MRM – monitoramento de reações múltiplas

m Z⁻¹ – massa por carga

NaCl – Cloreto de Sódio

OCDE – Organização de Cooperação e o Desenvolvimento Econômico

pH – potencial hidrogeniônico

PNDA – Programa Nacional de Defensivos Agrícolas

PSA – primary secondary amine

ppb – partes por bilhão

QuEChERS – Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe

RF – potência de rádio frequência

SIM – Single Ion Monitoring

SPE – Extração em fase sólida

V – Volts

°C – Grau Celsius

°C min⁻¹ – Grau Celsius por minutos

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o feijão é um dos alimentos básicos na alimentação da população, juntamente com o arroz, são fontes de nutrientes e energia que atuam na prevenção à saúde, em sua composição são ricos em carboidratos, proteínas, vitaminas, sais minerais, fibras e aminoácidos (LEMES, et al., 2011).

Diversos agrotóxicos são utilizados nestas culturas vegetais pelos produtores de grãos para preservar e melhorar o cultivo. A utilização de fungicidas tem por função prevenir a infecção de tecidos de plantas vivas, por fungos fitopatogênicos, atualmente podemos encontrar outros conceitos como compostos químicos que são empregados no controle de doenças que são causadas por fungos, bactérias e algas, em alguns casos não eliminam os fungos, mas inibem a germinação dos esporos temporariamente (GARCIA, 1999).

A procimidona é utilizada em fungos mofo-branco em uma concentração de 500 g kg⁻¹ e age de forma a inibir o crescimento de micelas, na proteção, cura do cultivo (FIDELIS, 2015, ARAÚJO, 2017).

Composto improvável de causar dano agudo, facilmente absorvida pelo trato gastrointestinal e é extensivamente metabolizada em animais. O tecido adiposo acumula a maior quantidade 72 horas após a administração, porém encontrado acúmulos em linfonodos mesentéricos, vesículas seminais, glândulas supra-renais, fígado, próstata, rins e pele, em contra partida após 24 horas 59 % das substâncias e seus metabólitos foram excretadas via fezes e urina. (ADAPAR, 2020).

Os riscos à saúde humana associados à procimidona são considerados mínimos devido à sua baixa toxicidade aguda. Em animais, apresentou baixa toxicidade oral e dérmica, não causou lesão dérmica e aos olhos e não foi sensibilizante (ADAPAR, 2020).

O flutriafol e o tebuconazol são fungicidas que realizam a inibição da síntese de esteróis que agem na formação e seletividade da membrana plasmática são utilizados no controle de mancha angular, antracnose, ferrugem e mancha de alternaria (FIDELIS, 2015, ARAÚJO, 2017).

O Flutriafol composto mediamente tóxico, a cinética de absorção de Flutriafol seguida de exposição dérmica, oral ou inalatória não é encontrada na literatura disponível. No entanto, dados disponíveis, embora escassos, sugerem que o Flutriafol absorvido pela pele não cause efeitos tóxicos sistêmicos. O estudo de mecanismos de absorção, excreção e o metabolismo do Flutriafol com animais em laboratório, indicam que o produto foi rapidamente absorvido e excretado, predominantemente pelas fezes e urina, sendo que 90 a 96% foram excretadas nas primeiras 48 horas. A análise do produto nos órgãos e tecidos indicou baixa retenção do composto e seus metabólitos (ADAPAR, 2020).

O efeito tóxico mais consistente observado em mamíferos após a exposição é a perda de peso, além disso, algumas informações sugerem que doses repetidas de Flutriafol podem causar aumento no tamanho do fígado. Os efeitos adversos em humanos não foram relatados até o momento. A administração de altas doses em animais, provocou salivação, convulsão, letargia, redução na atividade, tremor, diarreia e ataxia (ADAPAR, 2020).

O composto Tebuconazol é extremamente tóxico, após administração oral de Tebuconazol a ratos, 65-80% da dose foi eliminada pelas vias biliar e fecal, ao passo que a eliminação urinária foi em torno de 16-35%. Biotransformação: ocorrem reações de oxidação, resultando em metabólitos de hidroxilas, carboxilas, trióis e cetoácidos, bem como conjugados (por exemplo, o triazol) (ADAPAR, 2020).

O mecanismo de toxicidade em humanos não é conhecidos. Em humanos, há irritação dermal leve e não há evidência de toxicidade sistêmica. Pode ocorrer irritação ocular após exposição ao triazol. Baseado nos estudos de toxicidade animal do ingrediente ativo tebuconazol, pode haver efeitos tóxicos nos seguintes órgãos: baço, fígado, adrenal e cristalino dos olhos (ADAPAR, 2020).

Os produtos agrícolas como frutas, vegetais e cereais são as matrizes que mais apresentam resíduos de agrotóxicos de diversas classes e desenvolvimento de métodos multirresíduo de agrotóxicos para a determinação nestes tipos de alimentos torna-se importante (ZANELLA, 2009).

A diferença das propriedades químicas entre estes compostos e a diversidade de matrizes são algumas das adversidades a serem contornadas no desenvolvimento destes métodos (ZANELLA, 2009).

Com isso o preparo de amostras utilizou um método de multirresíduos de QuEChERS, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe*, onde se tritura uma amostra, adiciona-se sais de sulfato de magnésio, cloreto de sódio ou acetato de sódio, agentes secantes e um processo de limpeza (PRESTES, 2011).

A extração QuEChERS é uma técnica onde a amostra por contato com solvente e agitação mecânica ou manual faz a extração da substância alvo. Para que essa extração seja eficiente a matriz sólida necessita estar triturada para se obter uma maior superfície de contato com o solvente extrator (GRAVE 2011).

Outra técnica utilizada foi a extração sólido – líquido em baixas temperaturas. Nesta extração a amostra líquida ou sólida é inserida em contato com um solvente menos denso que água e um ponto de fusão menor que 20 °C negativos, após a agitação é levado ao freezer, por aproximadamente 16 horas, assim a fase aquosa será congelada e a fase orgânica continuará no estado líquido, esse sobrenadante será coletado e analisado no cromatografo a gás (VIEIRA, 2005; VIEIRA et al. 2007).

Portanto o presente trabalho procura uma metodologia de extração para caracterizar e quantificar os agrotóxicos presentes em vegetais com alto teor de proteínas, especificamente o feijão, utilizando-se de uma técnica analítica de cromatografia a gás acoplada a um sistema de espectrometria de massas triplo quadrupolo GC – MS/MS TANDEM.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo determinar o melhor método de extração e quantificar os fungicidas sistêmicos fluriafol, procimidona e tebuconazol em feijão.

Os seguintes parâmetros serão estudados para atingir o objetivo proposto:

1. Desenvolvimento de técnica analítica de extração dos fungicidas propostos no trabalho utilizando as seguintes técnicas: QuEChERS, sólido – líquido em baixas temperaturas;
2. Purificação de multirresíduos para os fungicidas propostos no trabalho;
3. Análise dos padrões analíticos e identificar os tempos de retenção de cada analito, identificação do íon precursor e íons produtos.
4. Identificar e estabelecer a faixa de trabalho e construir a curva de calibração dos compostos;
5. Validação da metodologia de acordo com os parâmetros propostos no trabalho, sensibilidade, seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, LD e quantificação, LQ;
6. Análise das amostras de feijão coletadas na cidade de São Paulo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O feijão - história

Historiadores atribuem a disseminação do feijão ao redor mundo por causa das guerras, pois era parte da dieta fundamental dos guerreiros em marcha (EMBRAPA, 2000).

Alguns arqueólogos datam o cultivo de feijão em 10000 a.C. na América do Sul, no Peru especificamente, e posteriormente disseminados na América do Norte, existem também variedades criolas simpátricas que foram encontradas no México e outros cultivos na Mesoamérica datados de 7000 a.C. com isso suporta a hipótese que o feijoeiro pode ter sido cultivado e posteriormente disseminado na América do Sul (EMBRAPA, 2000).

Dados recentes mostram que existem três centros primários da diversidade genética, independente da espécie, silvestre ou cultivadas (EMBRAPA, 2000):

- Mesoamericano – do sudeste dos Estados Unidos até o Panamá, zona principal México e Guatemala;
- Sul dos Andes – norte do Peru até o noroeste da Argentina;
- Norte dos Andes – Colômbia e Venezuela até o norte do Peru.

Além destes podem ser encontrados alguns outros centros secundários na Europa, Ásia e África (EMBRAPA, 2000).

O feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris*), o feijão de lima (*Phaseolus lunatus*), o feijão ayocote (*Phaseolus Coccineus*), o feijão tepari (*Phaseolus acutifolius*) e o feijão cache ou feijão ano (*Phaseolus polyanthus Greenman*), são as cinco espécies mais cultivadas das aproximadamente 60 espécies que existem do gênero *Phaseolus* (ISHIZUKA, 2016).

O feijão-de-corda ou fradinho (*Vigna unguiculata*) e o azuki (*Vigna angularis*) são os mais conhecidos do gênero *Vigna*, da família Fabaceae e subfamília Papilionoideae, diferem do gênero *Phaseolus* pela sua característica bioquímica, estrutura do pólen e no estilete, tubo que liga o ovário ao estigma (parte superior)

das flores e estípulas, estrutura de escama que protege a parte estreita entre a folha e o caule (BARDINE, 2018, MAGALHÃES, 2018).

O cultivo do feijão azuki teve-se início na península coreana e na China datado de 1000 a.C e após anos foi levado ao Japão. O feijão azuki ou adzuki foi introduzido no Brasil e outros países ocidentais por imigrantes japoneses no século XX e a tradução significa, feijão pequeno (CTENAS, 2011).

O feijão é uma planta herbácea, anual, autógama, diploide, 22 cromossomos, taxa de fecundação cruzada entre 3 % e 5 %, podem ser cultivados em várias diversidades de ambientes e diversos locais, por ter características como hábitos de crescimento, tamanho e cor dos grãos e ciclo se tem a maior variabilidade agrônoma (ISHIZUKA, 2016).

Uma leguminosa de importante fonte de proteínas na dieta humana dos países em desenvolvimento das regiões tropicais e subtropicais, onde 47 % da produção mundial se encontram nas Américas, 10 % no leste e sul da África, (YOKOYAMA, 2003).

Na Figura 1, apresenta de espécies de feijão que podem ser encontrados no mercado interno brasileiro.

Figura 1: Espécies de feijão encontradas no mercado interno brasileiro



Fonte: HITS, 2017.

3.2. Proteínas encontradas no feijão

O feijão é uma leguminosa de importante fonte de nutrientes e energia que atuam na prevenção à saúde, em sua composição podemos dizer que são ricos em carboidratos, proteínas, vitaminas, sais minerais, fibras e aminoácidos, os grãos arroz e feijão possuem respectivamente metionina e lisina, juntos tem proteínas equivalentes ao de uma carne, equilibram a glicemia, assim reduzindo o risco de diabetes, por utilizar a água fluoretada possuem excelentes teores de flúor aumentando assim a concentração na saliva que assim diminui a desmineralização e protege contra as cáries dos dentes (LEMES, et al., 2011).

Na Tabela 1, podemos observar os aminoácidos essenciais e não essenciais que cultivares de feijão cozidos, caracterizado por possuir um baixo conteúdo de metionina e alto conteúdo de fenilalanina e tirosina, leucina, lisina ácido aspártico e ácido glutâmico (RAMIREZ-CARDENAS. et al., 2008).

Tabela 1: Tabela de aminoácidos do feijão

Aminoácidos	Cultivares de Feijão				
	OB	DN	BRS	PER	TL
	g aminoácido 100 g amostra ⁻¹				
Essenciais					
Fenilalanina + tirosina	1,19	1,57	1,42	1,36	1,62
Histidina	0,39	0,36	0,37	0,42	0,44
Isoleucina	0,43	0,55	0,56	0,48	0,62
Leucina	0,84	1,15	1,16	1,00	1,20
Lisina	0,67	0,97	1,05	0,79	0,94
Metionina	0,20	0,24	0,22	0,20	0,27
Cisteína	nd	nd	nd	nd	nd
Treonina	0,48	0,59	0,51	0,50	0,53
Triptofano	nd	Nd	nd	nd	nd
Valina	0,56	0,64	0,64	0,59	0,72
Não Essenciais					
Alanina	0,61	0,67	0,64	0,63	0,69
Arginina	0,80	0,79	0,70	0,92	0,93
Ácido aspártico	1,70	1,75	1,66	1,61	1,78
Ácido glutâmico	2,15	2,21	1,99	1,96	2,26
Glicina	0,49	0,51	0,47	0,49	0,51
Prolina	0,62	0,65	0,63	0,73	0,72
Serina	0,76	0,84	0,74	0,76	0,82

Média de três determinações. nd: não determinado (destruído no processo de hidrólise). OB: Feijão Ouro Branco; DN: Feijão Diamante Negro; BRS: Feijão BRS Radiante; PER: Feijão Pérola e TI: Feijão Talisma

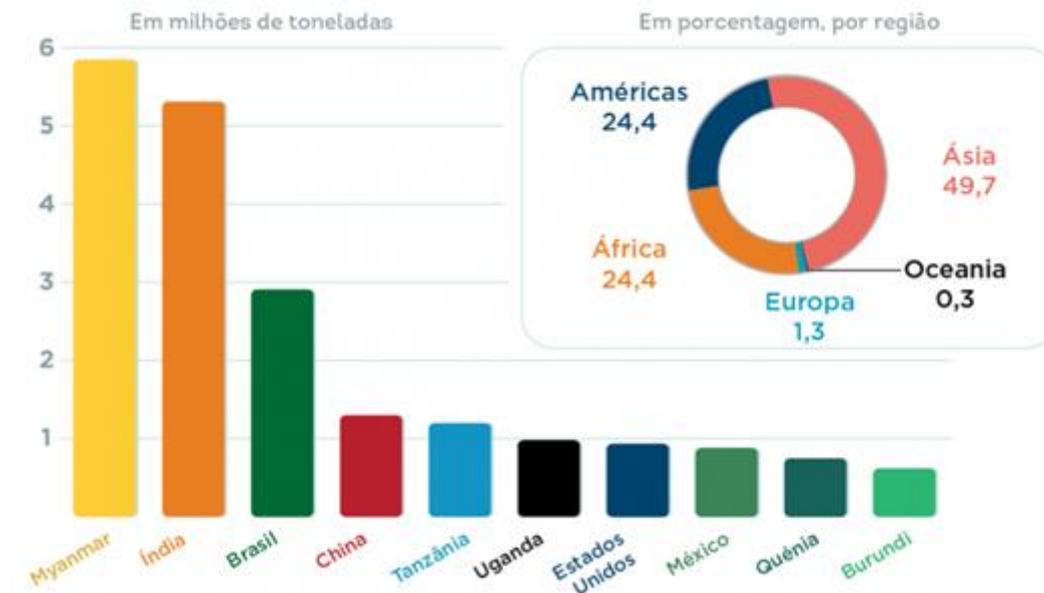
Fonte: RAMIREZ-CARDENAS, 2008.

3.3. Economia gerada pelo feijão

A espécie de feijoeiro mais comum encontrado hoje em dia é *Phaseolus vulgaris* L., que é a mais cultivada do gênero *Phaseolus* (CROPLIFE, 2021).

Relativos à produção de feijão do ano 2019, Myanmar com aproximadamente 6,0 milhões de toneladas ocupa o primeiro lugar, Índia com aproximadamente 5,5 milhões de toneladas é o segundo e o Brasil com 2,92 milhões de toneladas ocupa o terceiro lugar como pode ser observado na Figura 2, e a produção no mundo foi em torno de 29 milhões de toneladas (CROPLIFE, 2021).

Figura 2: Estatística dos dez maiores produtores de feijão de 2019



Fonte: CropLife, 2021.

O plantio do feijão ao longo do ano no Brasil é efetuado em três épocas, 1ª época, feijão das águas, semeado entre outubro e novembro, 2ª época, feijão da seca, semeado entre fevereiro e março e por último 3ª época, feijão de inverno, semeado entre maio e junho, dessa forma podemos ter a produção anual em qualquer região do país e contribuindo com abastecimento interno (BRAGANÇA, 2014).

Dados do IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, em 2019, a produção nacional foi de aproximadamente 3,04 milhões de toneladas, considerando as três colheitas e distribuídas entre as regiões da seguinte forma:

- Norte: 77018 milhões de toneladas, 2,53 % do total;
- Nordeste: 616750 milhões de toneladas, 20,29 % do total;

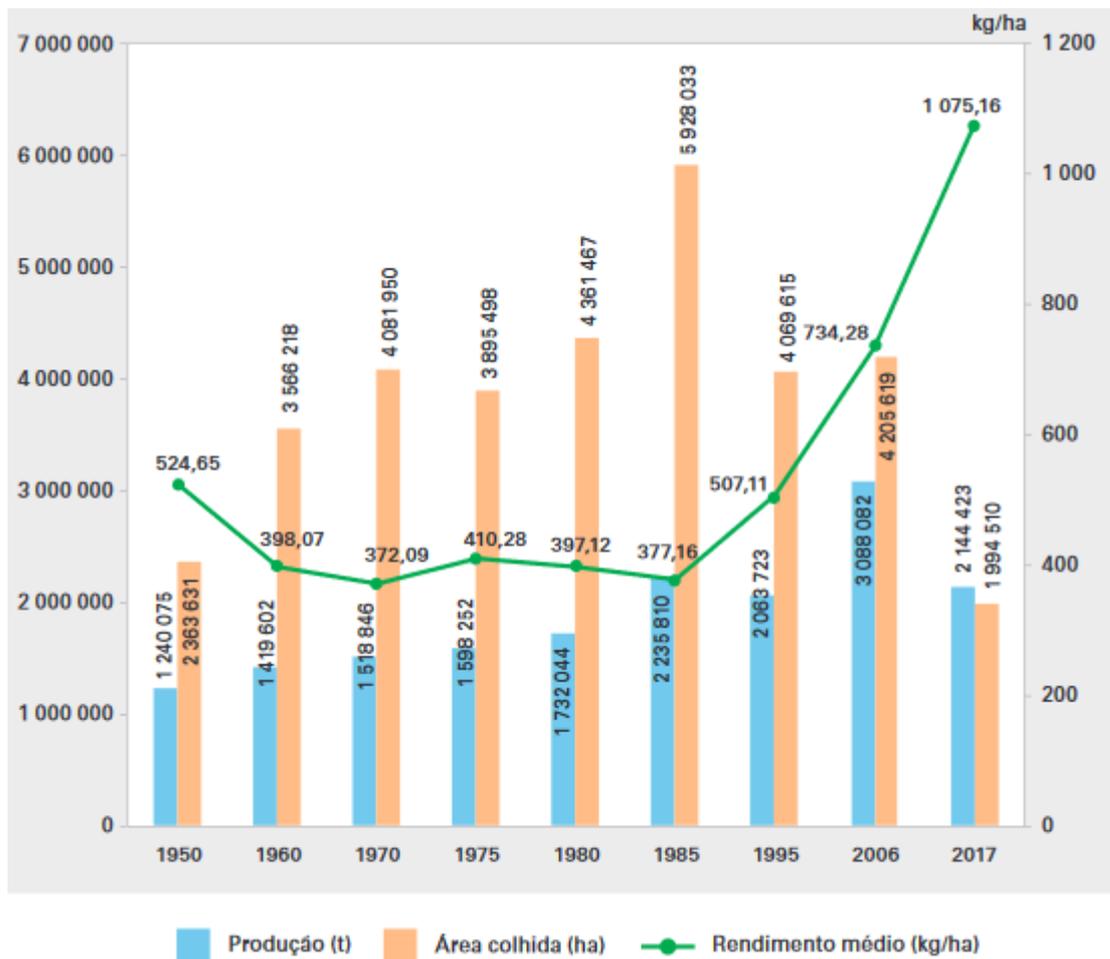
- Sudeste: 851173 milhões de toneladas, 28,00 % do total;
- Sul: 815385 milhões de toneladas, 26,82 % do total;
- Centro-Oeste: 679325 milhões de toneladas, 22,35 % do total.

A 3ª época surgiu como alternativa e juntamente com o sistema de irrigamento via pivô-central no Brasil, a produtividade geralmente gira em torno de 1000, 900 e 1300 kg ha⁻¹, para as safras 1ª, 2ª, 3ª épocas, respectivamente (ISHIZUKA, 2016).

Com a disseminação do cultivo da leguminosa em todo território nacional, podendo ser em sistema de solteiro ou consorciado com outras culturas, sua produtividade continua abaixo do potencial, 6000 kg ha⁻¹ estimado da cultura no Brasil (ISHUZUKA, 2016).

Conhecido como cultura de subsistência em pequenas propriedades e nos últimos 20 anos tem um aumento do interesse de produtores de outras classes e avanço de novas tecnologias, incluindo irrigação e colheita mecanizada (YOKOYAMA, 2003).

De acordo com o Censo Agropecuário de 2017, a cultura de feijão obteve ganho de 46 % na produtividade por hectares, porém uma redução de 2,2 milhões de hectares na área colhida e 943 mil toneladas de produção, vide Figura 3.

Figura 3: Produção de feijão no Brasil no período de 1950 e 2017

Fonte: CENSO AGROPECUÁRIO, 2017.

O consumo médio do feijão pela população brasileira na década de 70 chegou ao patamar de 24 kg ha⁻¹ ao ano, porém nos tempos atuais o consumo é cerca de 13 kg ha⁻¹ ao ano essa diminuição ocorreu devido a mudanças da alimentação da população, aumentando o consumo de alimentos com maiores teores de proteínas (JASPER, 2010, YOKOYAMA, 2003).

O consumo do feijão é bem disseminado, porém para cada região se tem um determinado tipo de feijão mais popular como, por exemplo: o feijão preto no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, sul e leste do Paraná, Rio de Janeiro, sudeste de Minas Gerais e sul do Espírito Santo, no restante do país esse grão é de pouca comercialização, já o grão carioca é difundido por quase todo o país, o mulatinho muito comercializado na região Nordeste, os tipos roxo e rosinha muito populares

em Minas Gerais e Goiás, entre outros que podem ser encontrados em supermercados, entre outros (JASPER, 2010).

3.4. Agrotóxicos

De acordo com a lei brasileira nº 7.802, de 11 de julho de 1989, agrotóxicos é definido como produtos ou agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, que são destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas nativas ou implantadas, outros ecossistemas, ambientes urbanos, hídricos e industriais, que se tem por finalidade alterar a composição da flora e/ou fauna, com o objetivo de preservá-las da ação prejudicial de seres vivos considerados nocivos, também podem ser substâncias e produtos que são empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Os agrotóxicos fazem parte de um grande grupo de compostos orgânicos, que apresentam propriedades físico-químicas extremamente diversificadas e que são amplamente utilizadas para o controle ou prevenção de doenças decorrentes de pragas e ou ervas daninhas (FERNANDEZ – ALBA, 2005).

A problemática das atuais barreiras alfandegárias e fitossanitárias em todo o mundo exige um controle cada vez mais rigoroso no sentido de identificar e quantificar corretamente os resíduos dos agrotóxicos presentes nos alimentos (PIZZUTTI, 2006).

Quando aplicados sem seguir as boas práticas agrícolas e em concentrações que não respeitam os limites máximos de resíduos, LMR, estabelecidos, podem deixar resíduos identificáveis e quantificáveis, podendo levar a população consumidora a intoxicação crônica comprometendo a segurança alimentar (FERNANDEZ – ALBA, 2005).

3.4.1. História dos agrotóxicos

A história dos agrotóxicos começa na Primeira Guerra Mundial onde foram desenvolvidos, porém apenas na Segunda Guerra Mundial sua utilização foi mais frequente como arma química (COSTA, 2016).

Após a guerra, uma expansão dos negócios a partir das indústrias que se desenvolveram foi articulada pelos vencedores, entre elas a indústria química, com isso outros agrotóxicos passaram a ser estudados e a ser utilizado como defensivo agrícola (COSTA, 2016).

O primeiro agrotóxico sintetizado foi o diclorodifeniltricloroetano, DDT, por Othomar Zeidler, em 1874, mas apenas 65 anos depois, em 1939, Paul Muller, descobriu suas propriedades inseticidas (TSIPI, 2015, SOARES, 2014).

Nove anos após sua descoberta em 1948, a utilização de DDT era generalizada, o sucesso como inseticida na utilização na agricultura e o principal ativo para combater o inseto responsável por espalhar a malária, Muller foi premiado com o Nobel de Química (TSIPI, 2015).

Nos anos 60, seu uso era em larga escala e pouco tempo depois foi descoberto que o composto era cancerígeno, teratogênico e cumulativo no organismo, como todos os compostos organoclorados (MELDAU, 2011).

Com o crescimento populacional no mundo, obtivemos necessariamente um aumento da demanda por alimentos fazendo que obtivéssemos um fomento no conhecimento e desenvolvimentos de tecnologia de produção agrícola, para viabilizar a utilização de agrossistemas de áreas consideradas impróprias para a produção, com isso aumentando a produtividade sem necessariamente expandir áreas já utilizadas (KARAM, et. al., 2015).

A partir da década de 50 teve-se o início da revolução verde, termo utilizado para promover a agricultura para gerar comida para os famintos, os ganhos em produtividade permitiu a modernização da agricultura e a utilização de agrotóxicos passou a ser intensivo, com o objetivo de controlar agentes bióticos e combater organismos e plantas indesejáveis que são responsáveis pela redução da produção das lavouras agrícolas (KARAM, et. al., 2015).

3.4.2. Agrotóxicos no Brasil

No Brasil temos o começo da utilização na década de 60, onde foi criado o Sistema Nacional de Crédito Rural, que vinculava a obtenção de crédito agrícola à obrigatoriedade da compra de insumos químicos pelos agricultores (LONDRES, 2011).

Na década de 70, a criação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas, PNDA, ganha força, com isso a utilização das substâncias tinha concessão de créditos agrícolas onde o Estado era um dos principais apoiadores da prática (LOPES, 2017).

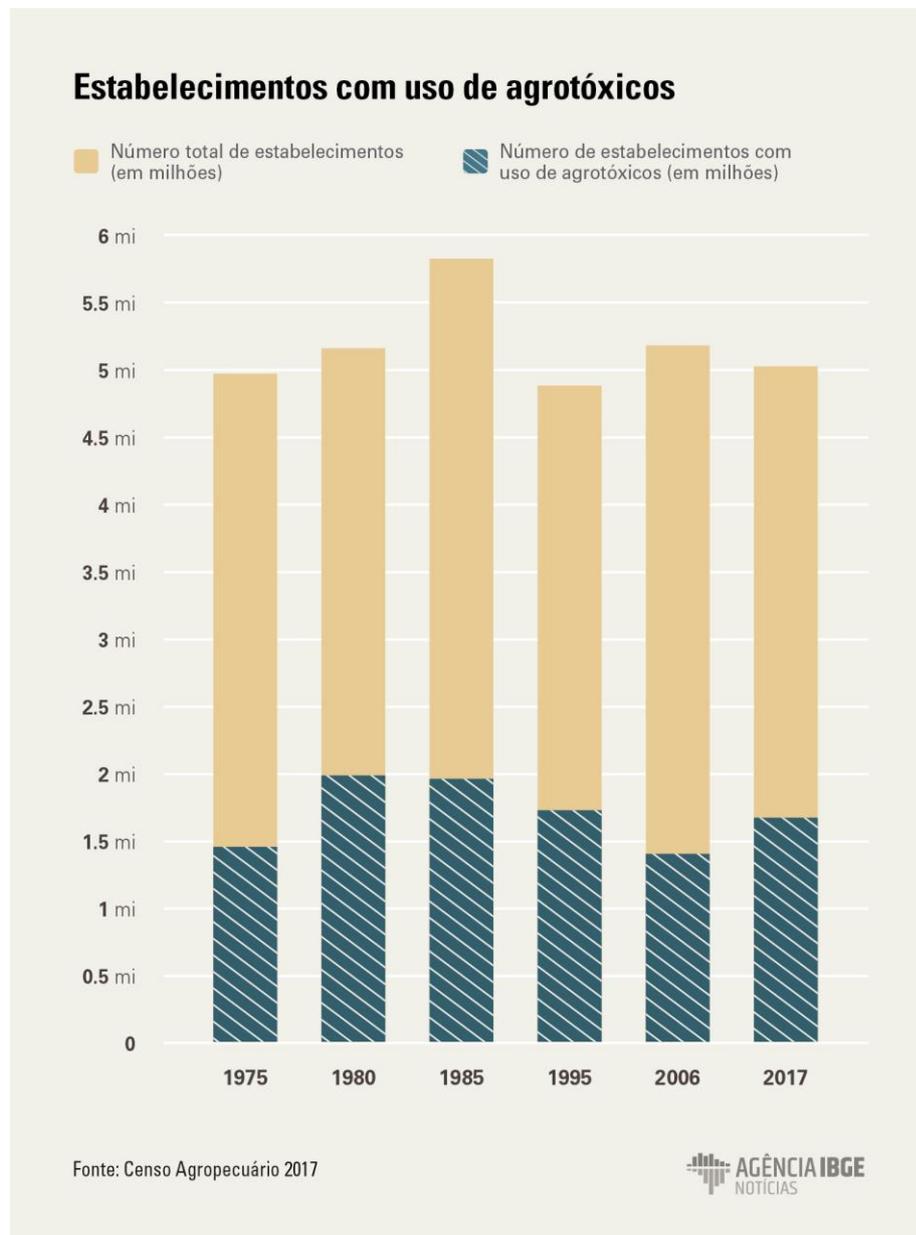
A grande disseminação da utilização dos agrotóxicos teve-se por conta de uma regulação defasada e pouco rigorosa que vigorava até 1989, onde foi aprovada a lei 7.802, que facilitou o registro de inúmeras substâncias tóxicas que em outros países desenvolvidos já foram proibidas (LONDRES, 2011).

Até os dias atuais, o Brasil possui políticas que fomentam essa utilização e a comercialização dos agrotóxicos, com isenções fiscais e tributárias, são mantidas e o governo concede redução de 60 % da alíquota do Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços, ICMS (LONDRES, 2011, LOPES, 2017).

A venda dos agrotóxicos aumentou cerca de US\$ 20 bilhões em dez anos, e com isso nos tornamos o país que mais gasta com agrotóxicos no mundo, ultrapassou um milhão de toneladas utilizadas o que equivale a 5,2 quilogramas de agrotóxicos por habitante (LONDRES, 2011, CUNHA, 2014).

O Brasil expandiu 190 % o mercado de agrotóxicos e a agricultura no país avançam a cada ano que por consequência têm-se o crescimento econômico, porém provoca riscos ao meio ambiente a saúde da população (LOPES, 2017).

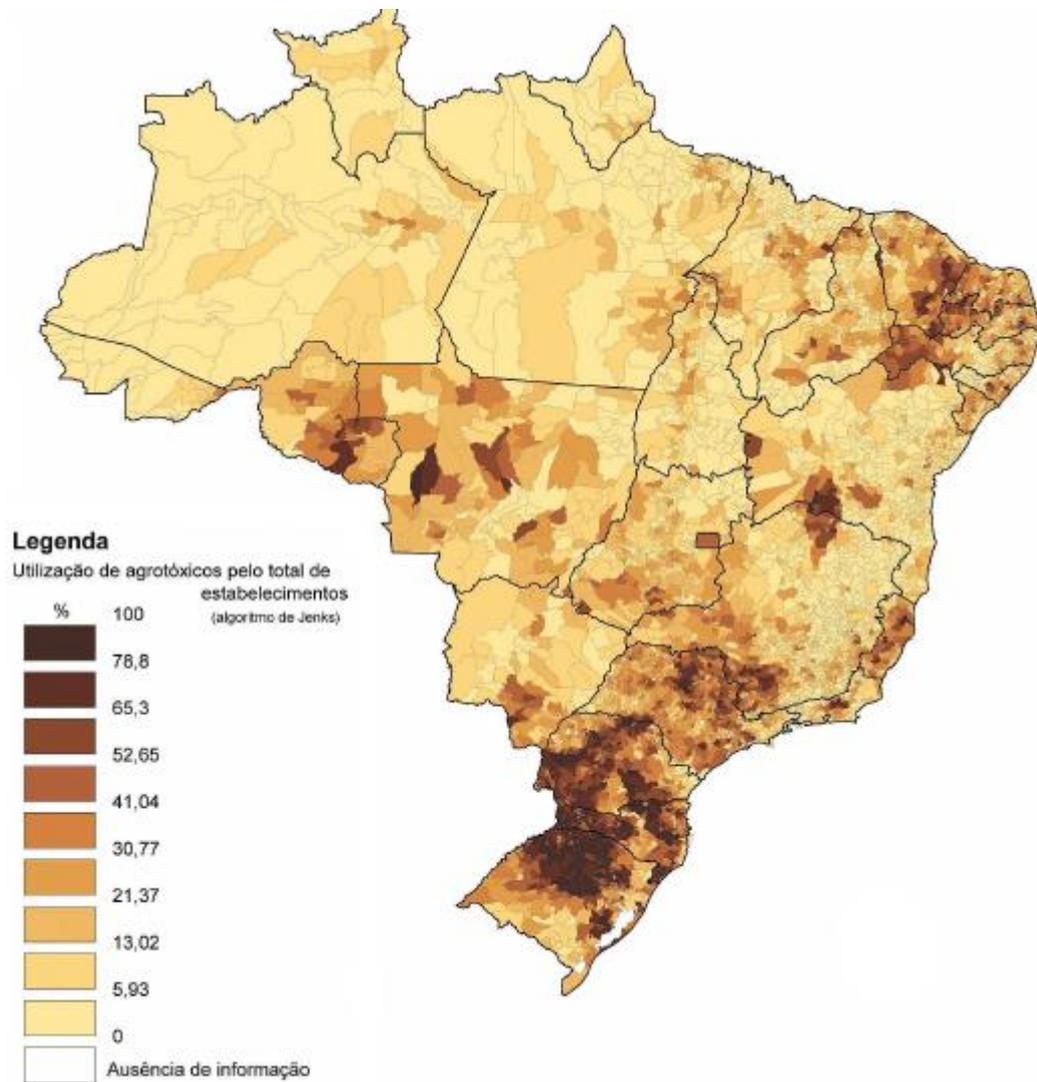
Podemos conferir na Figura 4 a história observada entre os anos 1975 e 2017 os registros feitos por estabelecimentos no uso de agrotóxicos, sendo o mais alto em 1980, com quase dois milhões e o mais baixo em 2006 com quase 1,4 milhões, essa queda entre os anos de 1995 e 2006 pode ser pela mudança de nomenclatura adotada, defensivos agrícolas foi alterada para agrotóxicos (CENSO, 2017).

Figura 4: Estabelecimentos com uso de agrotóxicos

Fonte: CENSO AGROPECUÁRIO, 2019.

Na Figura 5 podemos ver um mapa representação à utilização de agrotóxicos por municípios dados de 2006.

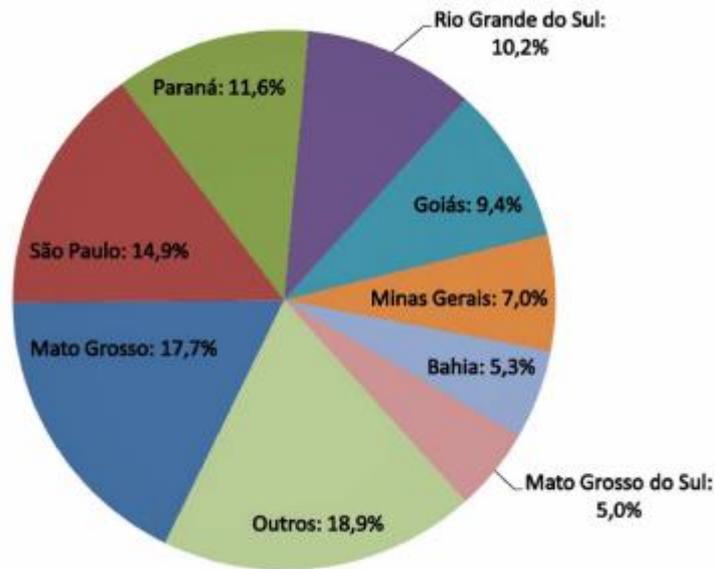
Figura 5: Mapa representando a porcentagem de estabelecimentos rurais que utilizam agrotóxicos em cada município brasileiro.



Fonte: BOMBARDI, 2016.

Como pode-se observar na Figura 6, os estados que mais consumiram agrotóxicos são os conhecidos como celeiros dos produtos do agronegócio, assim Mato Grosso lidera o consumo de agrotóxicos, São Paulo é o segundo lugar em consumo e o Paraná é terceiro em consumo de agrotóxicos, somando a eles Rio Grande do Sul correspondem a 54,4 % do agrotóxico comercializado no país (BOMBARDI, 2016).

Figura 6: Consumo de agrotóxicos por Estado em 2013



Fonte: BOMBARDI, 2016.

3.4.3. Classificação dos agrotóxicos

Há diferentes classes de agrotóxicos de acordo com seu tipo de utilização. Os principais grupos são: herbicidas, inseticidas e fungicidas. Existem também outros tipos: acaricidas, nematocidas, moluscicidas, feromônios, reguladores de crescimento de plantas, repelentes e raticidas (TADEO, 2008).

Conforme a toxicologia dos agrotóxicos pode classificá-los em quatro classes descritas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Classificação toxicológica

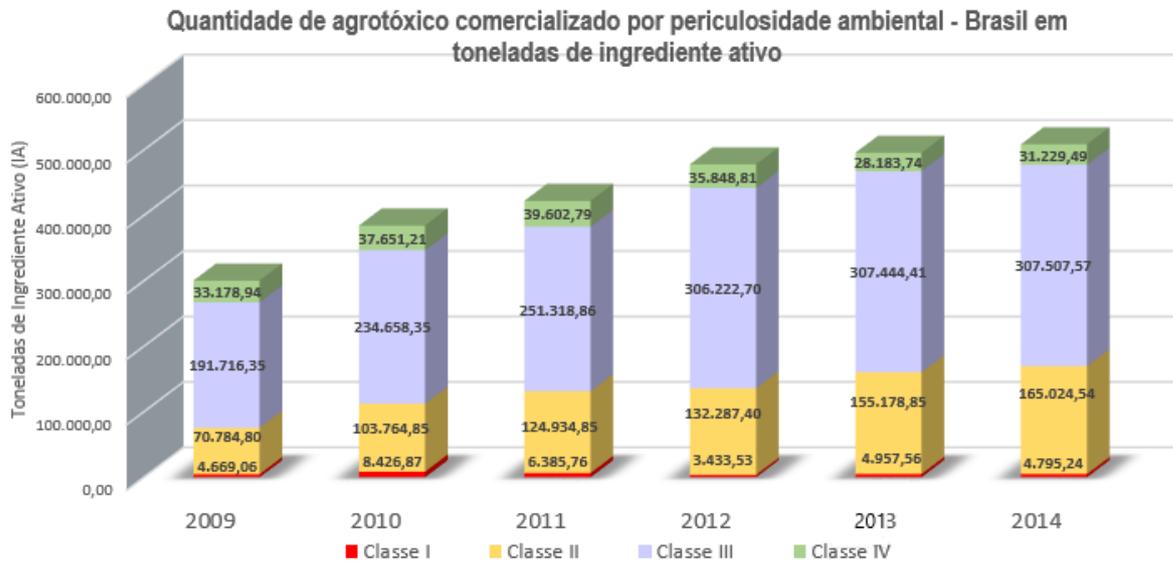
Classe	Toxicidade	Cor indicada
I	Extremamente tóxico	Faixa Vermelha
II	Altamente tóxico	Faixa Amarela
III	Moderadamente tóxico	Faixa Azul
IV	Pouco tóxico	Faixa Verde

Fonte: LONDRES, 2011.

Na Figura 7 observa-se um crescimento no consumo para os agrotóxicos de classes II e III no período de 2009 a 2014, a classe I teve pouca participação no total e tendo um decréscimo de 1,6 % para 0,9 % do ano de 2009 para o ano de 2014, a classe II, teve um crescimento aos produtos comercializados subindo de 23,6 % e 2009 para 32,4 % em 2014, a classe III teve um decréscimo de 63,8 % em 2009, mas em 2014 temos ainda 60,5 % do total, a classe IV apresenta uma tendência de estabilidade ao longo do tempo (Ministério do Meio Ambiente, 2014).

O cenário atual nos aponta a necessidade de estudos mais aprofundados para a adoção de políticas públicas para o controle e a diminuição da utilização dos agrotóxicos, com ênfase nas de maiores periculosidades e incentivos ao desenvolvimento, oferta e utilização de menores periculosidades (Ministério do Meio Ambiente, 2014).

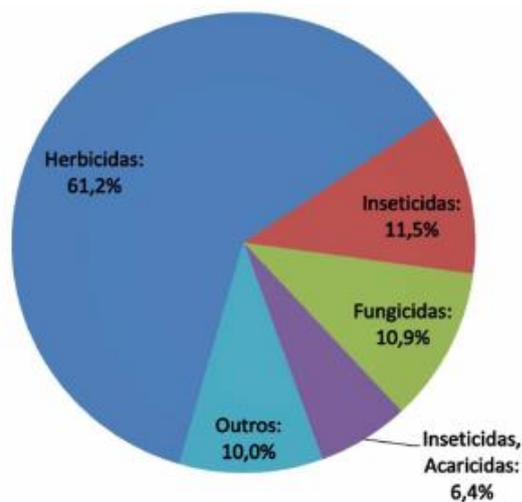
Figura 7: Quantidade de agrotóxicos comercializados por periculosidade ambiental



Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2014.

Observamos na Figura 8, a quantidade utilizada por grupos dos agrotóxicos em 2013, nota-se que herbicidas formam 60 % de todos os agrotóxicos utilizados (BOMBARDI, 2016).

Figura 8: Utilização dos agrotóxicos por sua classificação



Fonte: BOMBARDI, 2016.

3.4.4. Fungicidas

O conceito mais abrangente para os fungicidas diz que são compostos químicos empregados no controle da doença causada por fungos, bactéria e algas (GARCIA, 1999).

A constituição do produto é definida por duas partes distintas, seu ingrediente ou princípio ativo, responsável pela ação do produto, e pelo ingrediente inerte, responsável por ser o veículo e diluente para o ingrediente ativo (GARCIA, 1999).

Para que se tenha o uso dos fungicidas existem basicamente três opções: (McGRATH, 2004).

1. O controle da doença da cultura durante seu desenvolvimento e estabelecimento;
2. Aumentar a produtividade e reduzir os danos estéticos;
3. Ter o período de armazenagem aumentada, ter maior qualidade dos produtos e das plantas colhidas.

Esses agrotóxicos têm por função propriedades curativas, ou seja, os fungicidas atacam diretamente os patógenos que infectaram a planta, eles têm que atacar as proteínas ou enzimas específica que são produzidas por esses fungos (McGRATH, 2004).

De acordo com Garcia em 1999, podem ser classificados como:

- Protetores ou de contato, só efetivos quando aplicados antes da ocorrência da penetração do patógeno, assim impedindo ou reduzindo as possibilidades da doença;
- Erradicantes, atua diretamente no patógeno eliminando-o da superfície da planta ou do solo, podem ser protetores e ter ação erradicante;

- Sistêmicos, o princípio ativo é absorvido pela planta e deslocado em locais distantes do local de aplicação, é um inibidor a infecção do patógeno.

3.4.5. Anomalias fúngicas

3.4.5.1. Antracnose

Doença causada pelo fungo *Colletotrichum lindemuthianum*, doença que ocorre em locais de temperaturas baixas e umidade alta, portanto regiões de climas temperados e subtropicais, as sementes são infectadas e o restante da cultura anterior é fonte primária do inóculo (STONE, 1994).

A disseminação é via chuvas, insetos, animais e pelo próprio homem, as longas distancias são feitas através de sementes infectadas e o controle é realizado com sementes livres de patógenos, cultivares resistentes, rotação de cultura e eliminações dos restos das culturas, tratamento das sementes e pulverização foliar com fungicidas (STONE, 1994).

Principais sintomas ocasionados coloração marrom escura nas nervuras, na face inferior da folha, na parte superior identificado como halo amarelado, na vagem aparecem pequenas manchas e aumento gradativamente e são circulares de cores bordos escuros e salientes, circundado por um anel pardo-avermelhado, e esses problemas pode causar manchas nos grãos, todos vistos na Figura 9 (PONGELUPPI, 2019).

Figura 9: Antracnose nos feijões



Fonte: PONGELUPPI, 2019.

3.4.5.2. Mancha angular

Doença causada pelo fungo *Pseudocercospora griseola* (Sacc) Ferr, pode ocorrer em locais com temperaturas amenas, 24 °C, períodos com alta umidade relativos longos e alternados por períodos com baixa umidade e ação de ventos, transmitido pela semente (STONE, 1994).

A disseminação é realizada através de correntes aéreas e controle geralmente é realizado pulverizações com fungicidas na parte foliar (SARTORATO, 2006).

Principais sintomas são lesões com formato geométrico com forma de ângulos, em casos mais graves pode ter emendas das formas onde se tem a perda da área de ação fotossintetizante, posteriormente a folha irá apresentar uma coloração amarela, o desfolhamento prematuro prejudica as vagens, reduz o tamanho dos grãos e afeta a produção, podemos observar na Figura 10 (CASTILLO, 2016).

Figura 10: Mancha angular



Fonte: CASTILLO, 2016.

3.4.5.3. Ferrugem

Doença causada pelo fungo *Uromyces appendiculatus*, pode ocorrer em temperaturas entre 17 °C e 27 °C e períodos longos de umidade de 10 a 18 horas e acima de 95 % (WENDLAND, 2018).

A disseminação ocorre por meio de animais e insetos, implementos agrícolas e pelo vento e o controle pode ser efetuado por práticas culturais, resistência do vegetal e utilização de fungicidas (STONE, 1994).

Seu sintoma é a presença de pústulas marrons com halo amarelo ao redor das lesões, encontrado normalmente nas folhas, porém pode ser vista nas vagens e hastes, podem ser visualizadas primeiramente manchas pequenas e esbranquiçadas e levemente salientes, como podemos observar na Figura 11 (WENDLAND, 2018).

Figura 11: Ferrugem



Fonte: WENDLAND, 2018.

3.4.5.4. Mofo branco

Doença causada pelo fungo *Sclerotinia sclerotiorum*, uma das doenças mais destrutivas, pode ocorrer em temperaturas amenas entre 18 °C e 23 °C, alta umidade relativa, pouca radiação solar (CADORE, 2015).

Disseminação ocasionada pela presença de micélio, corpo do fungo e escleródios, estrutura da resistência do fungo, nas sementes que estão

contaminadas que são utilizadas pelos agricultores, os escleródios ficam nos viáveis no solo por aproximadamente cinco anos e se agrava com a monocultura (NASSER, 2014).

O controle é efetuado pelo a utilizada de semente sem o patógeno, tratamento de sementes, utilização de fungicidas, aumento na distância entre plantas, eliminação de restos da cultura contaminada (STONE, 1994).

Os sintomas podem ser identificados com lesões encharcadas nos tecidos da parte superior que geralmente em contato com flores infectadas, elas se espalham rapidamente nas hastes, ramos e vagens que observa uma eflorescência que aparente algodão, pode observar na Figura 12 (ROSA, 2008).

Figura 12: Mofo branco



Fonte: TRECENTI, 2012.

3.4.5.5. Mancha de alternária ou mancha parda

Doença causada pelo fungo *Alternaria alternata* e *Alternaria tenuis*, pode ocorrer em temperaturas mais amenas, alta umidade, encontrado no Sul e Sudeste do país (WENDLAND, 2018).

A disseminação é feita através de vento e chuva, infectando a semente, sua duração é longo e pode permanecer no solo por muitos anos e permanece em restos de culturas (TÖFOLI, 2006).

Seu controle pode ser feito a partir do plantio de sementes saudáveis, cultivares híbridos tolerantes, rotação de cultura, redução de adubação e irrigação e aplicação de fungicidas (TÖFOLI, 2006).

Os sintomas ocasionados por esse fungo são pequenas pontuações irregulares aquosas nas folhas e vagens, tem a coloração marrom avermelhada e bordo marrom escura, apresentam formas circulares com anéis concêntricos quando as manchas aumentam e o tecido morto pode cair dando aspecto de cortado, nas vagens podem se unir formando riscas e listras, nas sementes apresentam coloração cinza e riscas marrons, observada na Figura 13 (WENDLAND, 2018).

Figura 13: Mancha alternária



Fonte: WENDLAND, 2018.

4. COMPOSTOS

Todos os compostos tratados no trabalho são fungicidas sistêmicos assim podemos entender que são capazes de adentrar na planta e serem tóxicos nos processos vitais dos fungos, são seletivos, com isso na utilização desses compostos a planta deve assimilar e prontamente translocar e inibir as infecções dos locais e distantes da aplicação, sem que afete o tecido do hospedeiro, com isso deve matar o patógeno no interior do tecido, ter uma boa resistência a degradação e se for degradado pelos tecidos da planta seus subprodutos devem agir de forma a ser tóxico ao patógeno (BALARDIN, 2015).

Os compostos que serão analisados neste trabalho encontram-se tabela 3 e os Anexos 1 a 3 encontram-se a monografia efetuada pela ANVISA onde se encontram resultados da avaliação e reavaliação toxicológica dos ingredientes ativos para uso agrícola, domissanitário, não agrícola, ambientes aquáticos e preservantes de madeira, ainda com informações com nomes comum e químico, classe de uso, classificação toxicológica e as culturas para as quais os ingredientes ativos se encontram autorizados além dos respectivos limites máximos de resíduo.

No site da ANVISA, podemos encontrar um painel de monografias efetuadas pelo PARA e filtrando pela cultura do feijão, objeto de estudo do trabalho, encontra-se que são aceitos 132 ingredientes ativo, como observa-se na Figura 14.

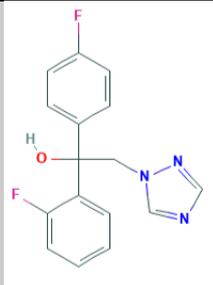
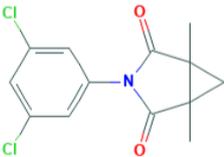
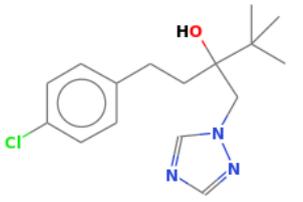
Figura 14: Painel de monografias de ingredientes ativos para a cultura do feijão

CULTURA		Tabela de Limite de Resíduos (LMR)			132 Tabela de Resíduos selecionados
Feijão X		INGREDIENTE ATIVO	CULTURA	LMR (mg/kg)	
		ABAMECTINA	Feijão	0,005	RESOLUÇÃO - RE Nº 2.285, DE 24 DE AGOSTO DE 2017
		ACEFATO	Feijão	0,020	RESOLUÇÃO-RE Nº 3.083, DE 17 DE NOVEMBRO DE 2016
		ACETAMIPRIDO	Feijão	0,150	RESOLUÇÃO - RE Nº 1.388, DE 4 DE MAIO DE 2020
		ACIBENZOLAR-S-METÍLICO	Feijão	1,000	RESOLUÇÃO - RE Nº 3.747, DE 04 DE DEZEMBRO DE 2007
		ACIFLUORFEM-SÓDICO	Feijão	0,020	RESOLUÇÃO-RE Nº 165, DE 29 DE AGOSTO DE 2003
		ALFA-CIPERMETRINA	Feijão	0,050	RESOLUÇÃO-RE Nº 1.350, DE 25 DE MAIO DE 2018
		AZOXISTROBINA	Feijão	0,100	RESOLUÇÃO - RE Nº 3.647, DE 3 DE OUTUBRO DE 2008
		BENTAZONA	Feijão	0,010	RESOLUÇÃO-RE Nº 165, DE 29 DE AGOSTO DE 2003
		BENZILADENINA	Feijão	0,010	RESOLUÇÃO-RE Nº 2.397, DE 2 DE SETEMBRO DE 2016
		BENZOATO DE EMAMECTINA	Feijão	0,010	RESOLUÇÃO-RE Nº 2.939, DE 3 DE NOVEMBRO DE 2017
		BENZOVINDIF LUPIR	Feijão	0,050	RESOLUÇÃO - RE Nº 449, DE 12 DE FEVEREIRO DE 2014
		BETA-CIFLUTRINA	Feijão	0,100	RESOLUÇÃO-RE Nº 165, DE 29 DE AGOSTO DE 2003
		BETA-CIPERMETRINA	Feijão	0,050	RESOLUÇÃO-RE Nº 1.350, DE 25 DE MAIO DE 2018
		BIFENTRINA	Feijão	0,500	RESOLUÇÃO-RE Nº 164, DE 19 DE JANEIRO DE 2010
		BOSCALIDA	Feijão	0,100	RESOLUÇÃO - RE Nº 3.530, DE 23 DE DEZEMBRO DE 2015
CLASSE AGRONÔMICA					132 Monografias selecionadas

Fonte: ANVISA., 2020.

De acordo com a planilha de Limites Máximos de Resíduos (LMR) para culturas do PARA de 2015, último ano que foi efetuada as análises para o feijão, que pode ser encontrada no site da ANVISA, os valores dos limites para os fungicidas do estudo se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Compostos de agrotóxicos utilizados no cultivo de feijão no Brasil. Limites Máximos de Resíduos (LMR)

Nome do Composto e Fórmula Química	Massa Molar (g mol ⁻¹)	LMR (mg kg ⁻¹)	Controle	Estrutura química
FLUTRIAFOL C₁₆H₁₃F₂N₃O	301,29	0,1	Antracnose Mancha-angular	
PROCIMIDONA C₁₃H₁₁Cl₂NO₂	284,13	0,5	Mofo-Branco	
TEBUCONAZOL C₁₆H₂₂ClN₃O	307.818	0,1	Ferrugem Mancha-angular Mancha-de-alternaria	

4.1. Flutriafol

Composto classificado como medicamento tóxico, Classe III, fungicida sistêmico, grupo químico Triazol, de nome químico pela IUPAC, (RS)-2,4'-difluoro-

a-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) benzidril álcool e fórmula química $C_{16}H_{13}F_2N_3O$, descritos no ANEXO 1 (ANVISA, 2012).

Utilizada em culturas agrícolas como exemplo, café, banana, maçã, cereais, soja, chicória, milho, feijão, uva, vargem.

Para o feijão as aplicações do Flutriafol devem ser realizadas de forma preventiva à ocorrência da doença, devendo ocorrer entre o 20^o – 30^o dias após emergência da cultura. Utilizar a maior dose quando ocorrer maior pressão das doenças e condições favoráveis para o desenvolvimento, da mesma.

O volume de aplicação varia de acordo com o fabricante, oscilando entre 100 – 400 L ha⁻¹ em aplicação terrestres e a dose variando de 100 – 300 mL ha⁻¹, sendo seu intervalo de uso de segurança de 14 dias para todos os fabricantes.

O flutriafol é o mais polar dos fungicidas triazois, não apresenta efeitos nas populações microbianas e nem nas transformações do carbono ou nitrogênio que ocorrem no solo (SILVA, 2008).

Possui uma meia-vida maior que 2 anos na temperatura de 10°C e conteúdo de umidade equivalente a 80% da capacidade de campo, porém pode variar de acordo com condições de umidade do solo, temperatura, atividades microbianas, que por sua vez variam de acordo com a estação, local, clima e profundidade do solo. (SILVA, 2008).

O Flutriafol é um potencial contaminante de água subterrâneas por sua alta solubilidade em água 130 mg L⁻¹, (ANDRADE, 2011) torna-se um composto de difícil identificação nas análises cromatográficas de resíduos de agrotóxicos em alimentos.

Na Tabela 4 encontra as propriedades físicas químicas para Flutriafol

Tabela 4: Propriedades físico-químicas do Flutriafol

Aspecto	Líquido, branco, homogêneo e opaco
Odor	Característico
pH	5,17 (1 % a 20 °C)
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	Não Disponível
Ponto de fusão	129,7 °C
Ponto de fulgor	Não inflamável
Taxa de evaporação	Não disponível
Inflamabilidade (sólido; gás)	Não aplicável
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não disponível
Pressão de vapor	$7,26 \times 10^{-6}$ mPa (25 °C)
Densidade de vapor	Não disponível
Densidade relativa	1,1594 g cm ⁻³ a 20 °C
Solubilidade	0,09 g L ⁻¹ em água (pH 9,04) 155,71 g L ⁻¹ em acetona 64,85 g L ⁻¹ em metanol
Coefficiente de partição –n-octanol.água⁻¹	LogKow: 2,360 (pH 7,19)
Temperatura de auto-ignição	Não disponível
Temperatura de decomposição	Não disponível
Meia vida	1358 dias
Viscosidade	76 mPa s (20°C) e 48 mPa s (40°C)
Outras informações	Tensão Superficial: 35 mN m ⁻¹ Corrosão: as taxas de corrosão foram de 0,0186 mm ano ⁻¹ . Miscibilidade: Imiscível em água-padrão, acetona e etanol

Fonte: NORTOX, 2019.

4.2. Procimidona

Composto de nomenclatura IUPAC N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide, definido pela fórmula química $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$, fungicida sistêmico, de classificação toxicológica IV, grupo químico Dicarboximida, descritos no ANEXO 2 (ANVISA, 2012). Muito utilizado em culturas de hortaliças e frutíferas para controle de doenças fúngicas, agindo de forma a inibir o crescimento de micelas, na proteção, cura e combate os fungos *Monilia*, *Botrytis*, *Sclerotium*, *Sclerotinia*, *Gloesporium* e *Colletotrichum* (FIDÉLIS, 2015).

Fungicidas do grupo dicarboximidas tem um baixo risco de intoxicação para diferentes tipos de exposição humana, entretanto norma adotada internacionalmente não se obteve estudos sobre mecanismos de ação sobre absorção e excreção sobre os seres humanos, porém testes efetuados com animais demonstraram que a ação do produto foi reduzida na sua absorção do gastrointestinal e com a excreção é rápida, 89,8 % pela urina, 10,3 % pelas fezes, 0,2 % de gás carbônico, CO_2 em 7 dias, já efeitos agudos foram observados em animais por 72 horas com alteração do tônus muscular, porém após 96 horas obteve retorno à normalidade, sem irritações em olhos e pele, por fim efeitos crônicos não foi encontrado evidências que possam apresentar riscos significativos (CERRI, 2008).

Para o feijão as aplicações da Procimidona para tratamentos deverão ser iniciadas logo aos primeiros sintomas do aparecimento das doenças prosseguindo-se as pulverizações com intervalo de 7 dias, conforme a necessidade, totalizando 2 aplicações no máximo por ciclo de cultura.

O volume de aplicação varia de acordo com o fabricante, oscilando entre 1 – 1,5 L ha^{-1} em aplicação, sendo seu intervalo de uso de segurança de 14 dias para todos os fabricantes.

É importante verificar a presença ou não deste fungicida no final da compostagem para evitar a reintrodução de substâncias potencialmente perigosas no ciclo de produção ou de seus metabolitos eventualmente mais tóxicos (SILVA, 2008).

Sua meia vida em torno de 7 dias em temperatura ambiente, susceptíveis a biodegradação acelerada e é um baixo contaminante de água subterrâneas por sua baixa solubilidade em água $2,46 \text{ mg L}^{-1}$ (ANDRADE, 2011).

Na Tabela 5 encontram-se as propriedades físicas químicas para a Procimidona.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do Procimidona

Estado Físico e Forma	Sólido e pó
Cor	Bege
Odor	Característico
pH	$5,23 \pm 0,18$ (diluição a 1 % em água)
Ponto de fusão/ponto de congelamento	Não disponível
Ponto de fulgor	Não disponível
Limites de Explosividade Superior/Inferior	Não aplicável
Inflamabilidade	Não é Inflamável
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	Não disponível
Taxa de evaporação	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Densidade de vapor	Não disponível
Densidade	$< 0,4 \text{ g mL}^{-1}$
Solubilidade	não determinado
Coefficiente de partição n-octanol/água	Não disponível
Temperatura de autoignição	Não aplicável
Temperatura de decomposição	Não disponível
Meia vida	7 dias
Viscosidade	Não se aplica, trata-se de um produto sólido

Fonte: ADAMA, 2017.

4.3. Tebuconazol

Composto de nomenclatura IUPAC (RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol, definido pela fórmula química $C_{16}H_{22}ClN_3O$, fungicida sistêmico, de classificação toxicológica IV, grupo químico Triazol, descritos no ANEXO 3 (ANVISA, 2012).

Do mesmo grupo químico do Flutriafol, é fungicida que faz a inibição da síntese de esteróis que agem na formação e seletividade da membrana plasmática, esse mecanismo de ação se deve pela dimetilação na posição 14 do lanosterol ou na posição 24 do metileno diidrosterol, os precursores do esterol, esses fungicidas são inibidores na biossíntese do esterol e atuam bloqueando os fungos assim fazendo o processo de cura, pois impede o progresso de doença. As diferenças dos agrupamentos ligados na molécula podem ter significativas alterações no desempenho do inibidor da dimetilação.

Uma rápida penetração e translocação nos tecidos vegetais se dá por conta de uma elevada fungitoxidade, trabalham como protetores e esse fungicidas tem ação tóxica na germinação de esporos, na formação de tubo germinativo e formação do opressório, porém é apenas parcial a proteção, pois pode ocorrer uma penetração do patógeno nos tecidos tratados. Já no processo curativo a presença do fungicida inibe o desenvolvimento haustório e/ou crescimento micelial (JASPER, 2010)

Para a produção do feijão a utilização do Tebuconazol é a partir do começo do florescimento, após emissão do primeiro botão, no início da infecção podendo ser feita mais de uma aplicação com intervalo de 15 - 20 dias da primeira, podendo ser utilizado de 2 a 3 vezes por ciclo dependendo do fabricante.

Sua dosagem é entre 600 – 1 mL há⁻¹ e o intervalo de segurança é de 14 dias, a meia vida no solo é de 62 dias e sua solubilidade em água é de 36 mg L⁻¹, sendo ele um produto de baixa contaminação de água subterrâneas (ANDRADE, 2011).

Na Tabela 6 encontram-se as propriedades físicas químicas.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do Tebuconazol

Estado Físico e Forma	Líquido e Límpido
Cor	Amarela
Odor	Não disponível
pH	5,90 ± 0,04 à 20 °C
Ponto de fusão/ponto de congelamento	Não disponível
Ponto de fulgor	118,5 °C ± 0,3 °C
Limites de Explosividade Superior/Inferior	Não disponível
Inflamabilidade	Não disponível
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	Não disponível
Pressão de vapor	Não disponível
Densidade aparente	Não disponível
Densidade	993,8 ± 2 kg cm ⁻³
Solubilidade	Miscível e água, álcool etílico, hexano (trubido) e acetona
Coefficiente de partição n-octanol.água⁻¹	Não disponível
Temperatura de autoignição	Não aplicável
Temperatura de decomposição	Não disponível
Meia Vida	62 dias
Viscosidade	71 cP (20 °C ± 0,5 °C) 55 cP (24 °C ± 0,5 °C)
Corrosividade	Não disponível

Fonte: ADAMA, 2017.

5. EXTRAÇÃO

Com o aumento da liberação do uso de agrotóxicos pode se ter alguns resíduos que possam ter restado nos alimentos assim a extração acaba sendo um dos fatores determinantes para que se obtenham os analitos de interesses (PRESTES. et al., 2009).

Atualmente existem diferentes formas extração, com isso para cada análises necessita de uma forma específica, dessa forma compostos inorgânicos, tais como metais, é muito comum se utilizar a dissolução ácida, já para compostos orgânicos podemos utilizar de extrações com solventes polares ou apolares dependendo de suas características físico-química (NORONHA, 2014).

Para compostos orgânicos que se tem em solo ou sólidos, era muito utilizada técnica de sólido – líquido ou por soxhlet, pode-se utilizar o ultrassom e micro-ondas assim podendo ter menor utilização de solvente extrator e menor tempo (NORONHA, 2014).

Desde os anos 60, alguns métodos de extração vêm sendo desenvolvidos por classes dos pesticidas e origem de matriz. Um dos primeiros chama-se Mills, uma extração com acetronitrila para determinar compostos organoclorados em amostras não gordurosas e limpeza efetuada em coluna de Florisil, a seguir é utilizado uma etapa de partição com éter de petróleo com baixa recuperação para organofosforados (PRESTES. et al., 2009).

Depois disso surgiu um método de Stoherr para organoclorados, organofosforados e nitrogenados, um método de Luke que deu continuidade nessa metodologia sendo melhorada, mas nenhum está sendo tão abrangente quanto o método de multiresíduos QuEChERS (PRESTES. et al., 2009).

Portanto as limitações para as análises de agrotóxicos foram minimizadas com essa metodologia, De acordo com diversas referências bibliográficas encontra, tais como PRESTES em 2009, AMARAL em 2018, GARBADO, 2018, entre outros, apresentam uma vantagem de analisar um grande número de compostos, com altos percentuais de recuperação (exatidão), remoção de possíveis interferentes da amostra, boa precisão e robusto, baixo custo dos

reagentes, rapidez, facilidade e segurança, utilizando pequenos volumes de solventes e utilizando as técnicas analíticas disponíveis no mercado hoje.

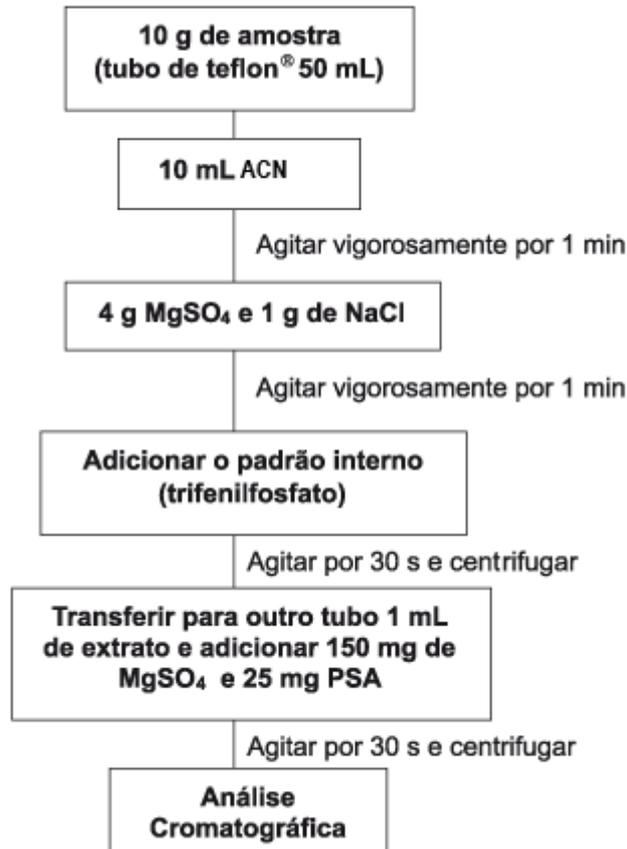
5.1. QuEChERS

Para o método de multirresíduos QuEChERS é efetuado pelas seguintes etapas: extração de amostra triturada com acetonitrila, adicionado sais, sulfato de magnésio, cloreto de sódio, adição de agentes secantes e um processo de limpeza: Pode ser por SPE, ou por outra técnica de limpeza descritas nos catálogos de QuEChERS, para retirada de interferentes de matriz. (PRESTES. et. al, 2011).

Ao adicionar sais e dependendo da natureza do solvente eles promovem a transferência dos analitos de interesse para a fase orgânica assim diminui a solubilidade da fase aquosa chamando esse efeito de *Salting Out*. (PRESTES. et. al, 2009), já utilização de secantes como sulfato de sódio melhora a recuperação de pesticidas polares e a escolha de $MgSO_4$ demonstrou em experimento maior capacidade de remover água, na sua hidratação a reação é exotérmica (40 – 45 °C) o que promove uma melhor extração/partição principalmente para compostos apolares (PRESTES. et. al, 2011).

Na Figura 15 pode se verificar o fluxograma padrão para extração QuEChERS.

Figura 15: Fluxograma Padrão para extração QuEChERS



FONTE: ANASTASSIADES, 2003.

5.2. Extração sólido – líquido

É uma técnica onde a amostra por contato com solvente e agitação mecânica ou manual faz a extração da substância alvo, para que essa extração seja eficiente o sólido necessita estar triturado para que se tenha uma maior superfície de contato com o solvente extrator (GRAVE. 2011).

Aa duas técnicas podem ser descritas como contínua, onde a substância é menos solúvel no solvente orgânico do que na água e descontínuo que é exatamente o contrário, a substância é mais solúvel no solvente orgânico do que na água, assim a dissolução da substância e a facilidade em isolar o soluto extraído é feito com a escolha do solvente (GRAVE, 2011).

5.2.1. Extração sólido – líquido em baixa temperatura

No passado tentou-se utilizar técnicas de partição por abaixamento de temperatura para isolar agrotóxicos em plantas e tecidos animais, porém a temperatura utilizada era muito baixa, por volta de 80 °C negativos, que impossibilitava a técnica, em 1997, JULHER, fez a alteração da temperatura e utilizando 10 °C negativos para ter extração de organofosforados em matrizes gordurosas (PINHO, 2007).

GOULARD, em 2004, desenvolveu uma técnica simples e de baixo custo, para fazer a análise de deltametrina e cipermetrina no leite, denominado extração líquido-líquido e purificação por precipitação em baixa temperatura, assim determinando piretróides no leite por GC, sem etapas de limpeza, e posteriormente VIERA (2005) aplicou essa técnica em amostras de solo e água para os mesmo piretróides, denominando extração líquido – líquido com partição em baixa temperatura e extração sólido – líquido com partição em baixa temperatura (PINHO, 2007).

Com isso a técnica é efetuada da seguinte maneira, colocar a amostra líquida ou sólida em contato com um solvente menos denso que água e um ponto de fusão menor do que 20 °C negativos, após a agitação é levado ao freezer; após certo período de tempo a fase aquosa será congelada e a fase orgânica continuará no estado líquido, esse sobrenadante é coletado e analisado no cromatografo a gás. (VIEIRA, 2005; VIEIRA et al. 2007).

Em geral a acetonitrila é considerada como melhor solvente extrator para agrotóxico, pois gera a melhor interação com o analito, preparo de amostras e análise via cromatografia á gás, além de poder ser utilizado para análises de agrotóxicos de outras polaridades (PINHO, 2007).

6. CROMATOGRAFIA

A IUPAC, *The International Union of Pure and Applied Chemistry*, em 1997 define a cromatografia como:

“Cromatografia é um método físico de separação que os componentes separados são distribuídos entre duas fases, uma delas estacionária (a fase estacionária), e a outra como fase móvel que se move em uma direção definida”.

A fase móvel é descrita como um fluido que pode percolar através de uma camada estacionária em uma direção definida. Este pode ser líquido, gás ou um fluido supercrítico, enquanto a fase estacionária pode ser sólida, gel ou um líquido. Se um líquido pode ser distribuído em um sólido, que pode ou não contribuir para o processo de separação (IUPAC, 1997).

De acordo com Harris, 2011, é a mais poderosa ferramenta que um analista analítico possa ter em seu arsenal para separar e medir os compostos em uma mistura complexa e juntamente com a espectrometria de massas pode identificar os componentes.

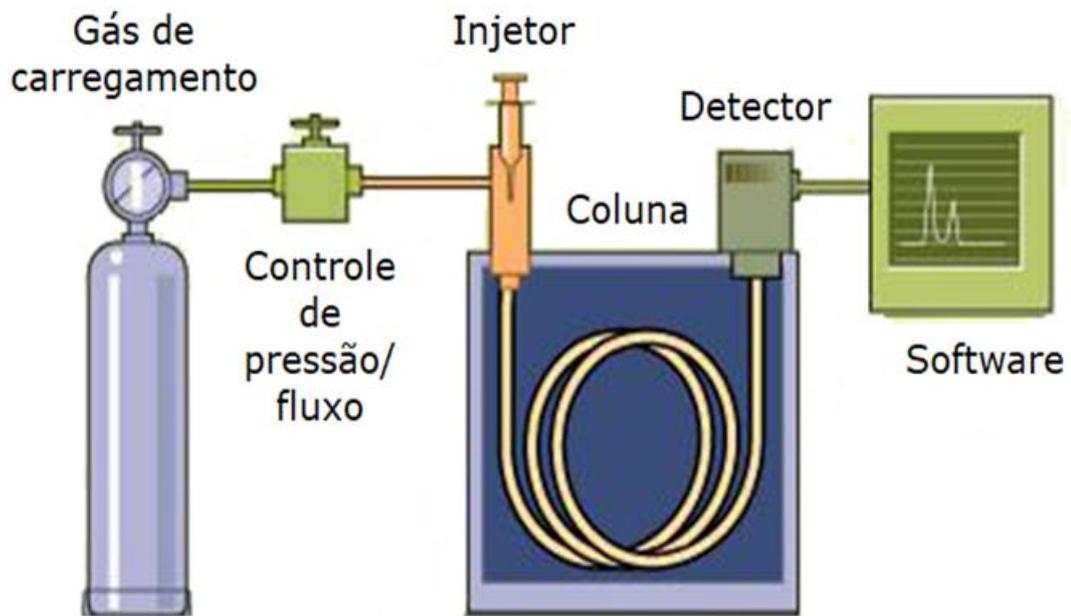
6.1. Cromatografia a gás

Introduzida por James e Martin em 1952, esse equipamento provem uma separação por tempo dos compostos de uma amostra, o princípio básico de operação consiste em volatilização da amostra na cabeça do injetor, após isso os compostos são separados em uma coluna especialmente preparada e a detecção dos compostos no detector, porém uma importante face é o uso do gás de arraste, tendo que ser um gás inerte, nitrogênio, hidrogênio e hélio são os gases mais comuns, para que se tenha a transferência da amostra do injetar, através da coluna indo até o detector (KITSON, F.G. Et al., 1996).

A coluna capilar ou coluna empacotada é revestida de uma fase estacionária, portanto a separação dos compostos é determinada pela a interação com a fase

estacionária e o gás de arraste, ou seja, compostos que interagem com menor tempo com a fase estacionária elui antes, mas para que se tenha essa separação não se pode ter degradação do material vaporizado, entretanto as principais chaves para o sistema são aquecimento do injetor, detector, linhas de transferências e programação de temperatura do forno, Figura 16 (KITSON, et al., 1996).

Figura 16: Sistema de Cromatografia a Gás



Fonte: DCTECH, 2015.

7. ESPECTOMETRIA DE MASSAS

Segundo a IUPAC, em 1997, define como:

“Sistema de formação de íons em fase gasosa com ou sem fragmentação que é caracterizado por sua relação massa/carga e abundâncias relativas”

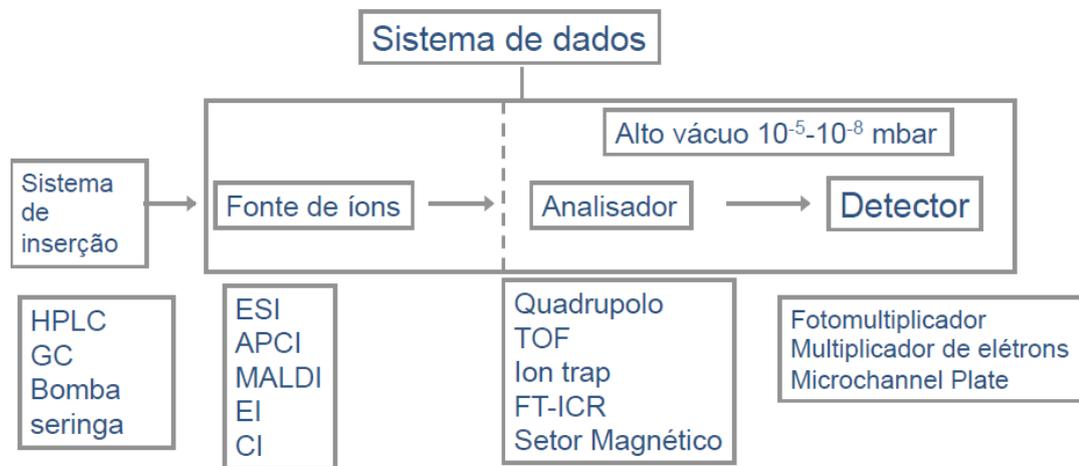
O espectrômetro de massas inclui uma fonte de íons, íon ótico, triplo estágio do analisador de massas e um sistema de detector de íon e todos os componentes estão sob vácuo (ZANELLA, R. et al., 2009).

A ionização dos componentes das amostras é efetuada na fonte de íons sobre pressão atmosférica. O íon ótico transmite os íons produzidos na fonte de íons para dentro do analisador de massas, onde são filtrados de acordo com a razão m/z (massa/carga) (ZANELLA, R. et al., 2009).

A polaridade dos potenciais aplicados para as lentes da fonte de íons e a determinação do íon ótico pode ser carregada positivamente ou carregadas negativamente que são transmitidas para o analisador de massas (ZANELLA, R. et al., 2009), estes íons são separados pelo analisador de quadrupolo segundo a razão massa por carga, m/z , finalmente os íons selecionados atingem o coletor gerando um sinal (BUSTILLOS, 2003).

Figura 17 observam-se os sistemas de cromatografia acoplada a diferentes tipos de espectrômetros de massas.

Figura 17: Sistemas de Cromatografia acoplada a Espectrometria de Massas



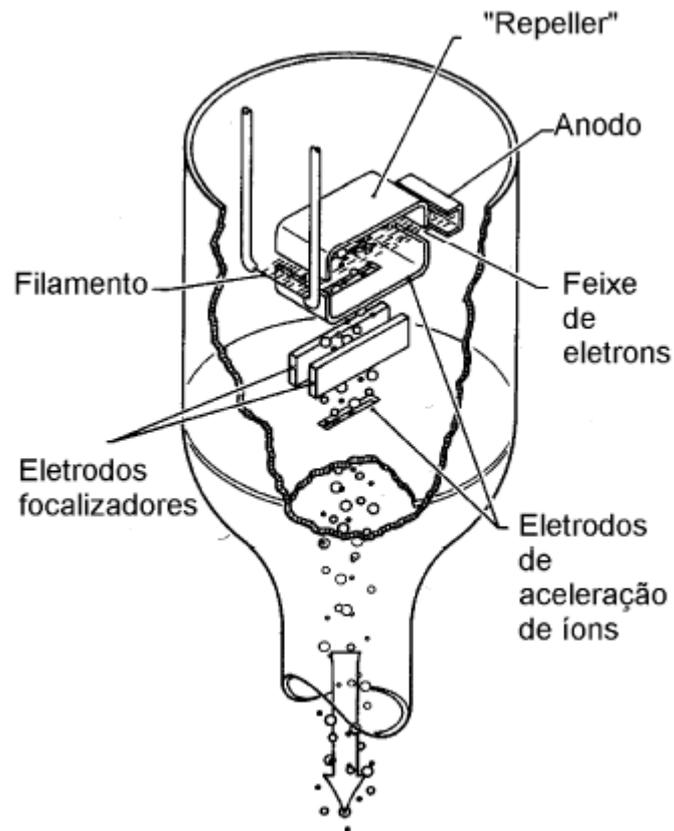
Fonte: BUSTILLOS, 2003.

Técnica amplamente utilizada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos e verificar propriedades químicas e estruturais das moléculas, detecção de concentrações baixas e quimicamente complexas, parte por trilhão (AZEVEDO, 2004).

7.1. Ionização por impacto de elétrons

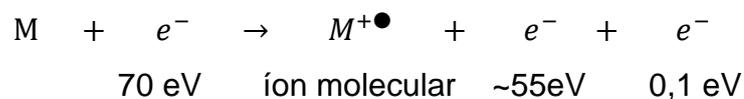
A ionização mais comum utilizada é o bombardeamento de moléculas gasosas, a mistura de íons positivos e negativos e espécies neutras, com um feixe de elétrons, assim os positivos vão em direção ao analisador por uma voltagem positiva no repeller, já o negativo e elétrons são atraídos por um catodo positivo, moléculas e fragmentos neutros que não possui íons são bombardeados para fora do sistema, Figura 18 (AZEVEDO, 2004).

Figura 18: Esquema para ionização de impacto de elétrons



Fonte: AZEVEDO, 2004.

Na ionização por impacto de elétrons, os elétrons são emitidos por um filamento aquecido e acelerados com um potencial de 70 eV (HARRIS, 2005), gerando uma energia maior que a energia das ligações químicas das moléculas, assim a alta energia dos elétrons ao se chocar com as moléculas, as mesmas interagem fazendo a ionização e esse íon resultante $M^{+\bullet}$, pode ter uma energia suficiente para romper em fragmentos, por consequência em seu espectro de massa o pico correspondente será pequeno ou inexistente, algumas moléculas (~0,01 %) podem absorver energia de 12 a 15 eV que é suficiente para fazer a ionização representado na equação abaixo (AZEVEDO, 2004, HARRIS, 2005).



Com ionização por impacto de elétrons temos a vantagem de ser uma análise reprodutiva, eficiência na ionização, elevada fragmentação da molécula assim podendo identificar a molécula e um vasto banco de dados, porém existem também desvantagens, a amostra necessita ser volátil, não pode ser utilizado com a cromatografia líquida, se tiver rearranjo iônico à interpretação do espectro é dificultada, limitação de análise para massas moleculares maiores de 600 Da (AZEVEDO, 2004).

7.2. Analisador quadrupolo

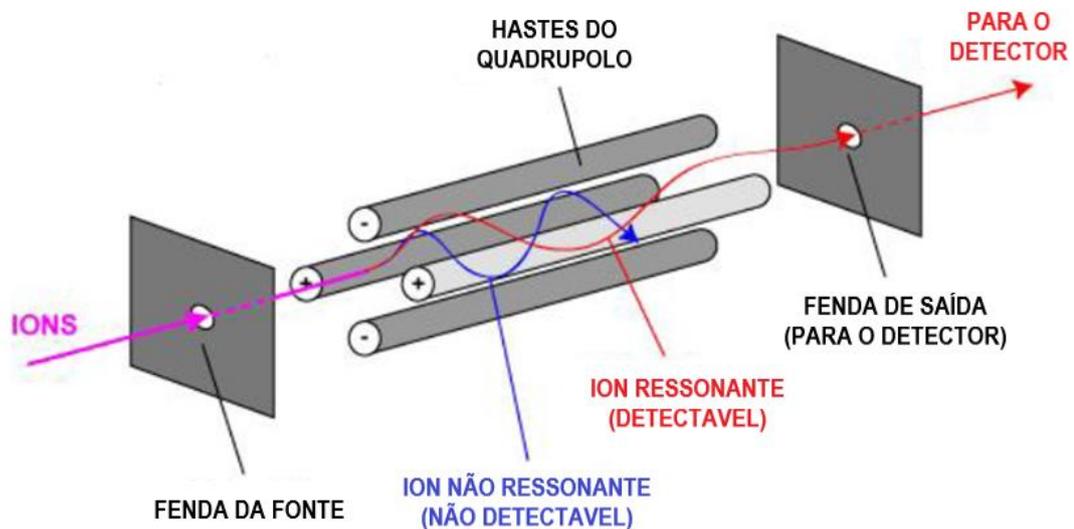
O quadrupolo é um analisador amplamente utilizado, Figura 19, devido a facilidade de uso, a faixa de massa, faixa linear de trabalho para determinações quantitativas, boa resolução e qualidade do espectro de massas.

Quando conectado ao cromatografo a gás via uma coluna cromatográfica permite um registro independente para múltiplos espectros, conforme a eluição de cada composto, cada molécula passa por um conector aquecido dentro da fonte de ionização por elétrons que se encontra em alto vácuo e os íons são acelerados por um potencial de 5 a 15 V antes de entrar no filtro de interação quadrupolar (HARRIS, 2005).

Este tipo de analisador consiste de quatro cilindros metálicos paralelos no qual se aplica uma corrente elétrica contínua, DC, e uma corrente alternada, AC, com potência de rádio frequência, RF. A trajetória destes íons dentro do quadrupolo depende do campo elétrico produzido, fazendo com que apenas alguns íons tenham uma trajetória estável e cheguem ao detector, outros íons não ressoantes colidem com as hastes e se perdem antes do detector, com a variação rápida dos potenciais elétricos os íons são selecionados com massas diferentes (HARRIS, 2005, BUSTILLOS, 2003).

Esses equipamentos são capazes de fazer leituras de 2 a 8 espectros por segundo, com uma faixa até 4000 unidades m/Z, normalmente conseguem resolução para separar picos com 0,3 m/Z de diferença (HARRIS, 2005).

Figura 19: Esquema do analisador de massas quadrupolar



Fonte: OLIVEIRA, 2019.

Já para um sistema TANDEM, um segundo sistema de espectrômetro de massas é incluído, a fim de melhorar a resolução dos íons segregados no esquema de triplo quadrupolo, vantagens quantitativas, redução de ruído, aumento de seletividade (OLIVEIRA, 2019).

Composto por três quadrupolos sequenciais tendo Q1, quadrupolo 1, como um primeiro filtro isolando íons precursores específicos, já o Q2, quadrupolo 2, como uma célula de colisão onde se tem a fragmentação e por fim o Q3, quadrupolo 3, tem o ultimo filtro onde se isola a mais um fragmento de massas para se obter um espectro de transição (OLIVEIRA, 2019).

Para um sistema de triplo quadrupolo a análise mais comum que pode ser efetuada é em MRM, *multiple reaction monitoring*, ou Monitoramento de Reações Múltiplas, que na aplicação ele faz um monitoramento de reação selecionada para diversos íons produtos que são provenientes de um ou mais íons precursores (VESSECCI, et. al, 2011).

Na Figura 20 podemos observar um sistema de triplo quadrupolo.

Figura 20: Esquema de um sistema triplo quadrupolo



Fonte: CORPORATION, B., 2011.

Na Tabela 7 podemos observar o que cada quadrupolo pode fazer com relação a cada modo de escaneamento.

Tabela 7: Modos de escaneamento propostos por cada Quadrupolo

MODO DE ESCANEAMENTO	Q1	Q2	Q3	PROPOSTA
VARREDURA	Escaneamento	Passa tudo	Passa tudo	Informação molecular
SIM	m/Z Fixo	Fragmentação (Energia de Colisão)	Passa tudo	Quantificação
PRODUTO	m/Z Fixo	Fragmentação (Energia de Colisão)	Escaneamento	Informação estrutural
MRM	m/Z Fixo	Fragmentação (Energia de Colisão)	m/Z-Fixo	Quantificação de composto alvo
PERDA NEUTRA	Escaneamento	Fragmentação (Energia de Colisão)	Escaneamento	Varredura do analito
PRECURSOR	Escaneamento	Fragmentação (Energia de Colisão)	m/Z Fixo	Varredura do analito

Fonte: Autoria Própria

8. VALIDAÇÃO

A validação pode-se entender como um processo de avaliação de um método analítico com relação a sua eficiência, sendo ele desenvolvido ou alterado, com isso existem diversos parâmetros para ser avaliada assim garantida a adequação do método preterido (BRITO et. al., 2003, INMETRO, 2016).

O trabalho em questão será avaliado pelo documento DOQ-CGCRE-008, escrito pelo INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, fazendo a avaliação nos seguintes parâmetros (INMETRO, 2016):

- Seletividade;
- Linearidade / Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / Sensibilidade;
- Limite de detecção, LD;
- Limite de quantificação, LQ;
- Recuperação;
- Precisão (repetibilidade).

8.1. Seletividade

A seletividade entende-se como grau que o método analítico é capaz de quantificar o analito na presença de outro analitos, matrizes ou outro material interferente, que é possível distinguir a resposta de um analito alvo no meio de diversos outros analitos (INMETRO, 2016).

8.2. Linearidade / Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / Sensibilidade

Linearidade é um procedimento analítico que possui a habilidade em obter resultados dos quais são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (INMETRO, 2016).

Faixa de trabalho é o intervalo entre a maior e a menor concentração do analito na amostra que se tenha um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade e deve cobrir a faixa de aplicação a qual o ensaio vai ser usado e a concentração esperada deve se situar no centro da faixa de trabalho, sempre que possível (INMETRO, 2016).

Faixa linear de trabalho é a faixa de concentração do analito que os resultados do método são proporcionais à concentração do analito (INMETRO, 2016).

Sensibilidade do método tem a capacidade de distinguir duas concentrações próximas, com nível de confiança, ou seja, uma pequena diferença na concentração do analito causando uma grande variação no sinal analítico (BRITO et. al., 2003).

8.3. Limite de detecção

O limite de detecção, LD, é a menor concentração que possa ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas (BRITO et. al., 2003).

Para a determinação do limite de detecção, é suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído (INMETRO, 2011).

O método baseado em parâmetros da curva analítica apresenta maior confiabilidade estatística, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão (RIBEIRO et al., 2008).

Com o limite de detecção do sinal podemos definir com a seguinte equação:

$$y_{ld} = y_{branco} + t \cdot s$$

Onde:

y_{ld} – limite de detecção;

y_{branco} – valor médio dos sinais de n amostras branco;

t – valor de distribuição de Student correspondente $n - 1$ (graus de liberdade);

s – desvio-padrão das n medidas de amostras branco.

8.4. Limite de quantificação

O limite de quantificação é um procedimento analítico individual que define a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantificado com precisão e exatidão aceitáveis (INMETRO, 2016).

Normalmente corresponde a menor concentração que método consegue definir diferenciado o branco. O limite é testado com amostras independentes no mesmo nível de concentração do LQ, verificando a recuperação/tendência e precisão, utilizando 6 replicadas para tais testes (INMETRO, 2016).

Na prática, o LQ corresponde normalmente ao padrão de menor concentração utilizado na curva de calibração (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2017).

8.5. Recuperação

A recuperação é estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas de um composto conhecido, podem ser fortificadas com três diferentes concentrações, baixa, média, alta, da faixa de trabalho. Esse procedimento existe uma limitação, a presença de analitos adicionados em uma forma facilmente detectável pode ocasionar avaliações otimistas de recuperação (INMETRO, 2016).

De acordo com o documento de orientação do INMETRO, DOQ-CGCRE-008, são observados os critérios sugeridos na Tabela 8:

Tabela 8: Critério de avaliação para recuperação

Analito, %	Razão do analito	Unidade	Recuperação média, %
100	1	100 %	98 – 102
10	10 ⁻¹	10 %	98 – 102
1	10 ⁻²	1 %	97 – 103
0,01	10 ⁻³	0,1 %	95 – 105
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	90 – 107
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	80 – 110
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	80 – 110
0,000001	10 ⁻⁷	100 ppb	80 – 110
0,0000001	10 ⁻⁸	10 ppb	60 – 115
0,00000001	10 ⁻⁹	1 ppb	40 – 120

Fonte: INMETRO., 2016.

8.6. Precisão

As três avaliações mais comuns são: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação (INMETRO, 2016).

8.6.1. Repetibilidade

Um procedimento de medição que a condição seja a mesma para todos os requisitos, operadores, sistema de medição, condições de operação, local e o mesmo objeto. Determinada por meio de análises de padrões de referência ou adição de padrão no branco nas faixas de trabalho baixa, média, alta concentrações (INMETRO, 2016).

Para critérios de avaliação da repetibilidade encontrado no documento de orientação do INMETRO, DOQ-CGCRE-008, são observados na Tabela 9.

Tabela 9: Critérios de avaliação da repetibilidade

Analito, %	Razão do analito	Unidade	DPR, %
100	1	100 %	1,3
10	10 ⁻¹	10 %	1,9
1	10 ⁻²	1 %	2,7
0,01	10 ⁻³	0,1 %	3,7
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	5,3
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	7,3
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	11
0,000001	10 ⁻⁷	100 ppb	15
0,0000001	10 ⁻⁸	10 ppb	21
0,00000001	10 ⁻⁹	1 ppb	30

Fonte: INMETRO., 2016.

9. MATERIAIS E MÉTODO

9.1. Materiais

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Tubos de tipo Falcon 10 mL e 50 mL;
- Tubos do tipo Eppendorf;
- Padrões analíticos de diuron, flutriafol, procimidona e tebuconazol;
- Coluna cromatográfica 5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µg;
- *Kits* – QuEChERS (4 g MgSO₄ – sulfato de magnésio, 1 g Acetato de sódio);
- Kit de sais de limpeza QuEChERS (1,2g MgSO₄ e 400 mg de PSA, *primary secondary amine*);
- Acetonitrila e Isopropanol grau HPLC;
- Água ultrapura;
- Proveta, espátula.

9.2. Equipamentos

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Moinho para preparo de amostras;
- Freezer para estocar padrões analíticos;
- Freezer de baixa temperatura, – 20 °C;
- Balanças semi analítica;
- Vortex;
- Centrifuga;

- Cromatografo a gás 456 – GC e espectrômetro de Massas triplo quadrupolo da marca BRUKER.

9.3. Amostragem

As amostras de feijão dos tipos corda, preto, branco e azuki foram obtidos na região de São Paulo, principalmente em lojas de produtos a granel.

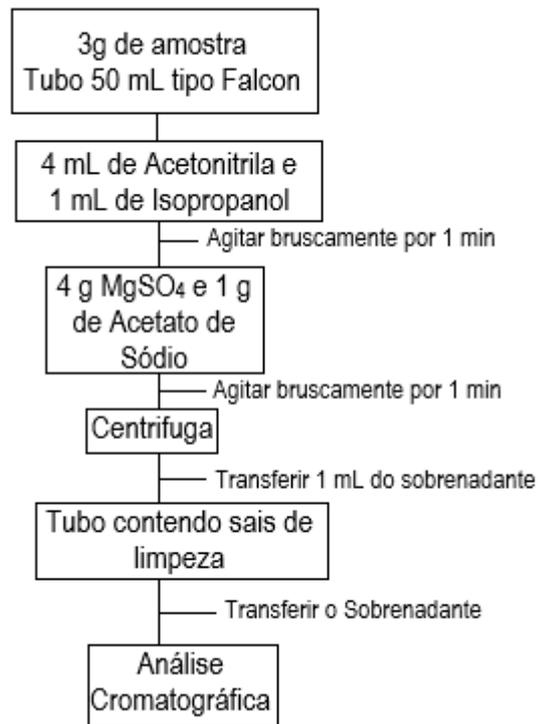
9.4. Metodologia

A metodologia proposta é a quantificação dos fungicidas relacionados por extrações via QuEChERS e extração sólido – líquido de baixa temperatura via cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo.

9.4.1. Extração QuEChERS

As amostras de feijão foram moídas previamente, com isso foram pesados 3 gramas em balança semi analítica, adicionados 4 mL de Acetonitrila e 1mL de Isopropanol, agitação brusca por aproximadamente 1 minuto, adicionados os sais de extração (4 g $MgSO_4$ e 1 g de Acetato de Sódio) adição do padrão de verificação diuron em concentração de $25 \mu g \text{ kg}^{-1}$, agitação brusca por 1 minuto, foi utilizado uma centrifuga para separar o sobrenadante, transferido 1 mL para outro frasco contendo sais de limpeza, 1,2g $MgSO_4$ e 400 mg de PSA, agitação por aproximadamente 1 minuto, retirado o sobrenadante e analisado via GC – MS/MS, Figura 21.

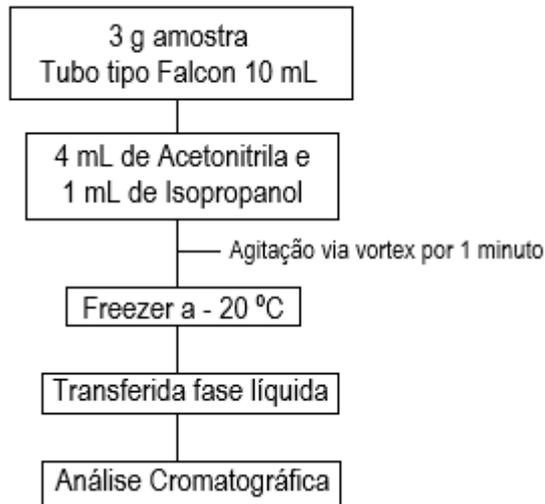
Figura 21: Extração QuEChERS testada



9.4.2. Extração sólido – líquido em baixas temperaturas

As amostras de feijão previamente moídas, sem padronização de tamanho de partículas, foram pesadas 3 gramas em balança semi analítica, adicionados 4 mL de Acetonitrila e 1 mL de Isopropanol, adição de diuron em concentração de 100 ug kg^{-1} , agitação em vortex por aproximadamente 1 minuto e deixado por aproximadamente 24 horas em Freezer de temperatura constante de 20 graus Celsius negativos, retirada a fase não congelada e analisado via GC – MS/MS, Figura 22.

Figura 22: Extração sólido – líquido em baixas temperaturas



9.4.3. Metodologia analítica

Preparado os padrões analíticos, já citados nos materiais, nas seguintes concentrações em micrograma por quilograma, $\mu\text{g kg}^{-1}$, para preparação de curva analítica 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 700 e posterior verificação de linearidade da mesma.

Foi selecionada a nota de aplicação, *Rapid and Simple Approaches to Multi-residue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables on both GC-MS/MS and LC-MS/MS*, da empresa Bruker, como metodologia base e com isso foi efetuada uma otimização das condições do cromatógrafo a gás e no espectrometro de massas GC – MS/MS

Na Tabela 10 e 11 observa-se os parâmetros otimizados de fluxo, temperatura e rampa de aquecimento, otimizado para os fungicidas propostos para o cromatógrafo à gas:

Tabela 10: Parâmetros para o cromatografo a gás

Amostrador Automático	1 μ L
Injetor	250 °C
Fluxo	1 mL min ⁻¹ em splitless 0,80 min
Gás de arraste	Hélio
Coluna	5MS – 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m

Tabela 11: Parâmetros para o forno de aquecimento

Rampa de Aquecimento		
Taxa de Aquecimento	Temperatura	Tempo de aguardo
Inicial	100 °C	0 min
20 °C.min⁻¹	220 °C	3 min
40 °C.min⁻¹	280 °C	4 min
Tempo Total	12 minutos	

Na Tabela 12, observa-se os parâmetros de temperatura e transições de íons precursores e íons produtos desenvolvidos para o espectrômetro de massas dos fungicidas propostos.

Tabela 12: Parâmetros para o espectrômetro de massas

Fonte	250 °C
Linha de Transferência	230 °C
Análise	MRM – Multiple Reaction Monitoring
Diuron	161 > 90 (10 eV) 161 > 62,70 (10 eV)
Flutriafol	219 > 164,70 (10 eV) 219 > 123,20 (10 eV) 123,30 > 82,50 (10 eV)
Procimidona	96 > 67 (10 eV) 96 > 53 (10 eV)
Tebuconazol	250 > 125 (10 eV) 125 > 82,50 (10 eV)

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1. Testes de extração

Dois diferentes tipos de extrações foram efetuados QuEChERS e sólido – líquido em baixa temperatura.

Na extração QuEChERS efetuada um comparativo entre extração do feijão com e sem limpeza, para avaliar a efetividade da limpeza na redução do efeito de matriz e redução de proteína no sinal ruído do cromatograma, para todos os tipos e compostos, o padrão de diuron de concentração 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$ foi o selecionado para efetuar os testes, os resultados utilizando a limpeza foi mais efetivo comparados aos sem limpeza como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13: Comparativo entre extração do feijão por QuEChERS com e sem limpeza

QuEChERS	Preto	Branco	Corda	Azuki	Unidade
Sem cleanup	0,000	0,000	0,000	0,000	$\mu\text{g kg}^{-1}$
	0,000	0,000	0,000	0,000	
	0,000	0,000	0,000	0,000	
	0,000	0,000	0,000	0,000	
	0,000	0,000	0,000	0,000	
Com cleanup	24,171	24,162	23,268	24,546	$\mu\text{g kg}^{-1}$
	24,423	24,072	25,268	24,233	
	24,280	23,561	24,830	25,963	
	23,422	23,932	23,814	26,600	
	23,823	25,142	22,896	24,627	

Fonte: Autoria Própria

Na extração sólido – líquido em baixa temperatura os resultados foram distintos não chegando uma coerência do resultado, portanto essa extração para esses compostos fungicidas em estudo, essa extração não foi eficiente e durante o processo foi descartada, o padrão de diuron de concentração 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ foi selecionado para o teste, o motivo pelo resultado incoerente pode ser devido à má interação entre a superfície de contato e o solvente orgânico, ou uma interação insuficiente entre o solvente orgânico e os compostos alvos na matriz, na Tabela

14 temos as cinco extrações que foram efetuadas no mesmo dia com as mesmas condições.

Tabela 14: Resultados de extração sólido-líquido em baixa temperatura do feijão

	Preto	Branco	Corda	Azuki	Unidade
Baixa temperatura	145,117	77,314	203,524	103,577	$\mu\text{g kg}^{-1}$
	143,115	77,610	199,542	102,983	
	43,567	31,932	25,024	0,000	
	40,059	45,410	70,903	30,968	
	35,888	49,250	59,902	0,000	

Fonte: Autoria Própria

Com os dados da extração foi definido que a extração QuEChERS, seria a mais apropriada para o trabalho.

10.2. Testes de validação

10.2.1. Seletividade

Para determinar a seletividade do equipamento foi efetuada a injeção de padrões analíticos dos compostos alvo a fim de determinar seus tempos de retenção, fragmentação e separação cromatográfica em varredura completa e em monitoramento de reações múltiplas, MRM.

Na Figura 23, foi efetuada uma análise em varredura completa com o objetivo de determinar os tempos de retenções, fragmentação e separação dos compostos alvo, diuron, flutriafol, procimidona e tebuconazol, com essa análise foi comprovada a seletividade do sistema GCMS/MS

Após essa etapa de seletividade em varredura completa, foi efetuada uma análise em monitoramento de reações múltiplas com o objetivo de definir a melhor ion precursor e seu ion produto com sua respectiva energia de colisão.

Figura 23: Separação cromatográfica em varredura completa

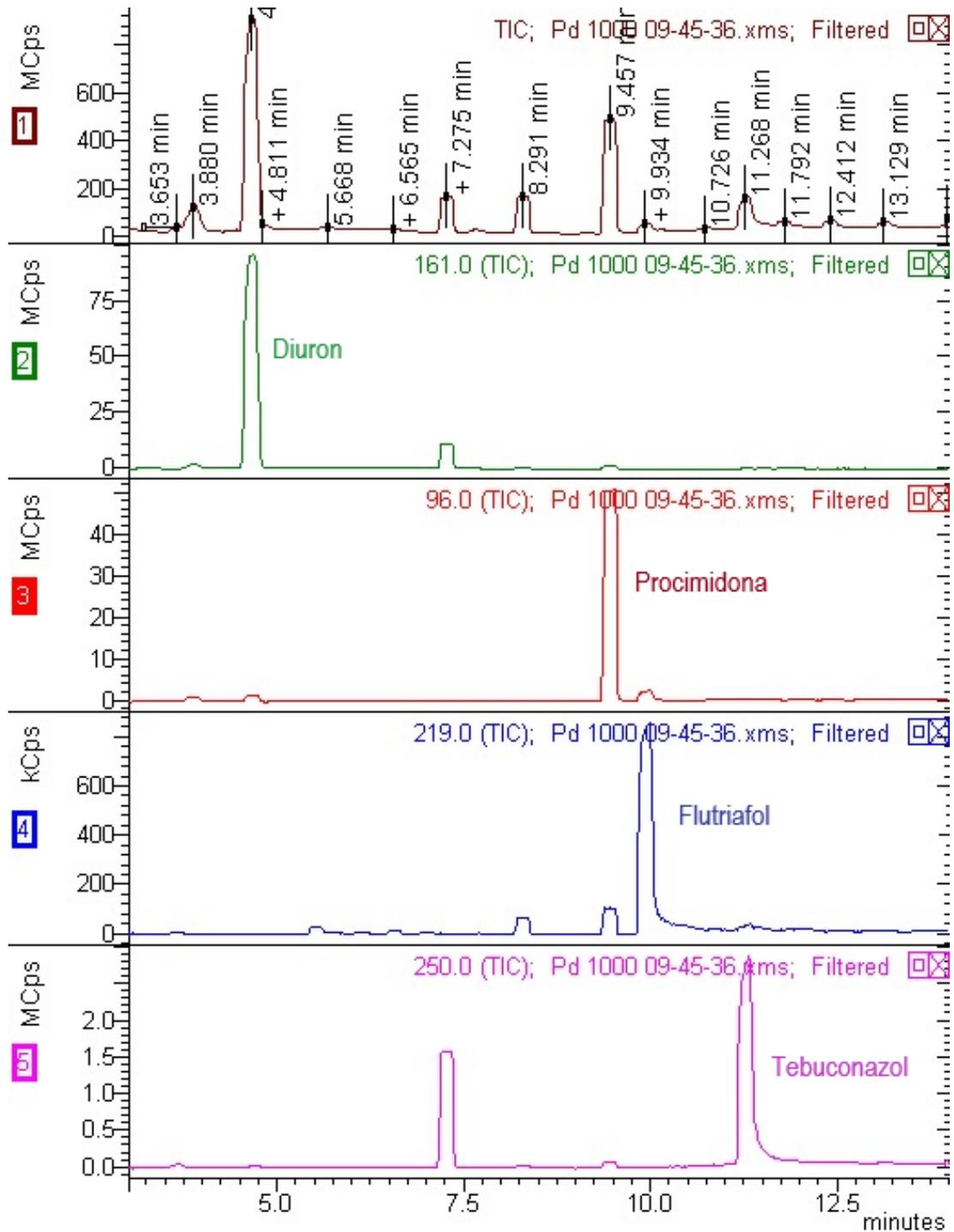
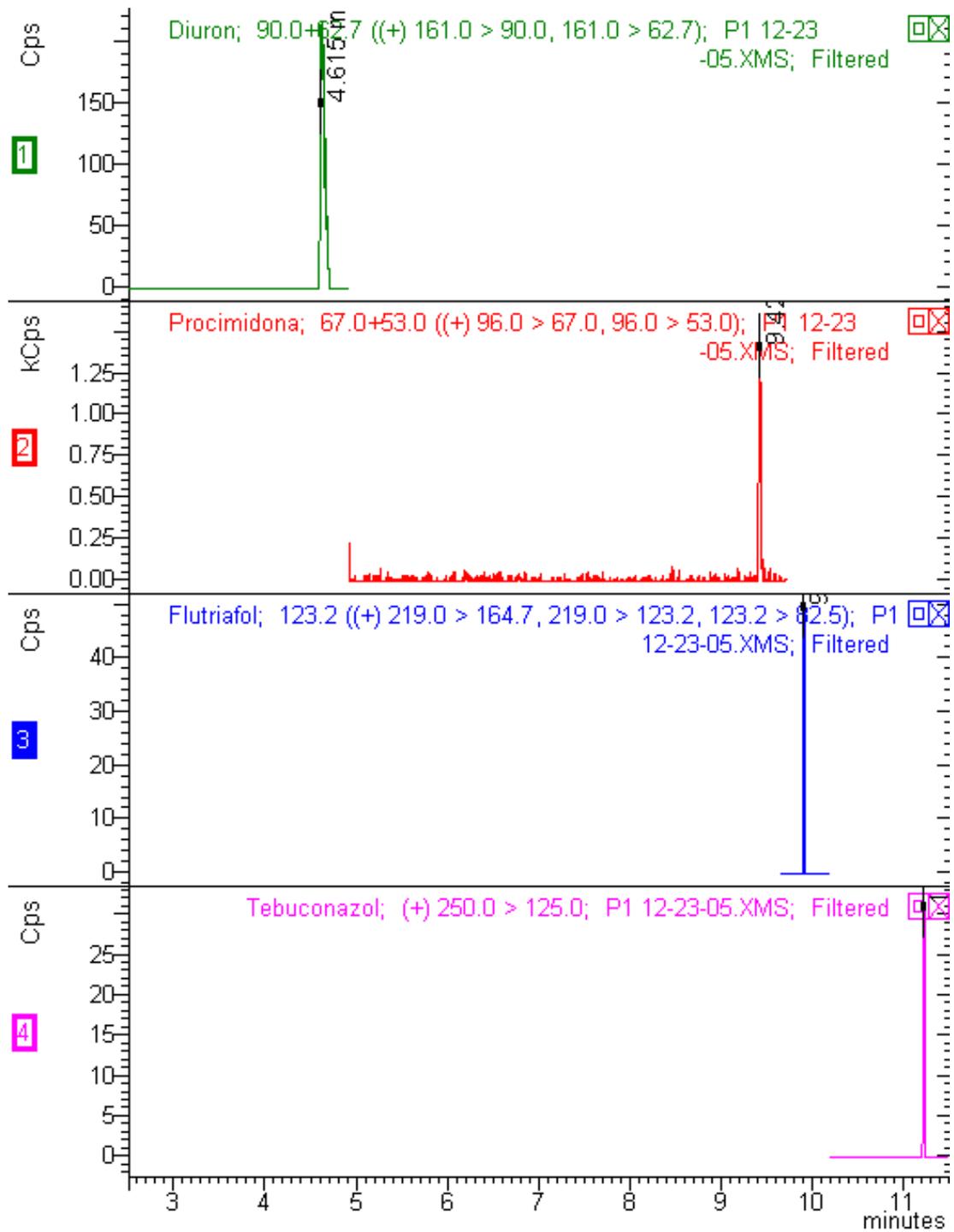


Figura 24: Separação cromatográfica em MRM



10.2.2. Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho

Para a faixa de trabalho foram preparadas concentrações entre $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $700 \mu\text{g kg}^{-1}$, com isso a faixa linear de trabalho contempla as seguintes concentrações $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, $50 \mu\text{g kg}^{-1}$, $75 \mu\text{g kg}^{-1}$, $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, $250 \mu\text{g kg}^{-1}$, $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ para os compostos de diuron, flutriafol e tebuconazol, Figura 25, e as concentrações de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, $50 \mu\text{g kg}^{-1}$, $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, $250 \mu\text{g kg}^{-1}$, $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $700 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a procimidona, Figura 26.

Figura 25: Faixa linear de trabalho para diuron, flutriafol e tebuconazol

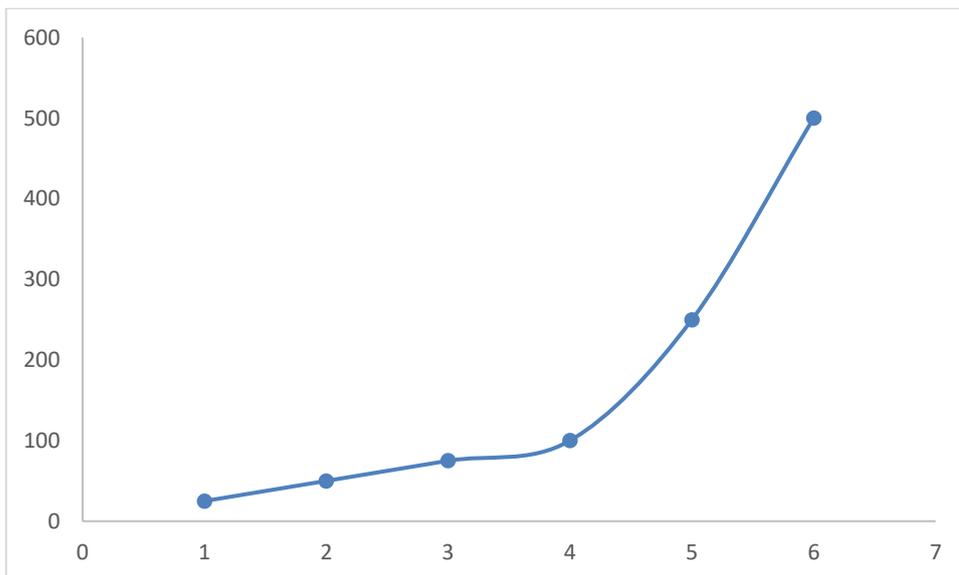
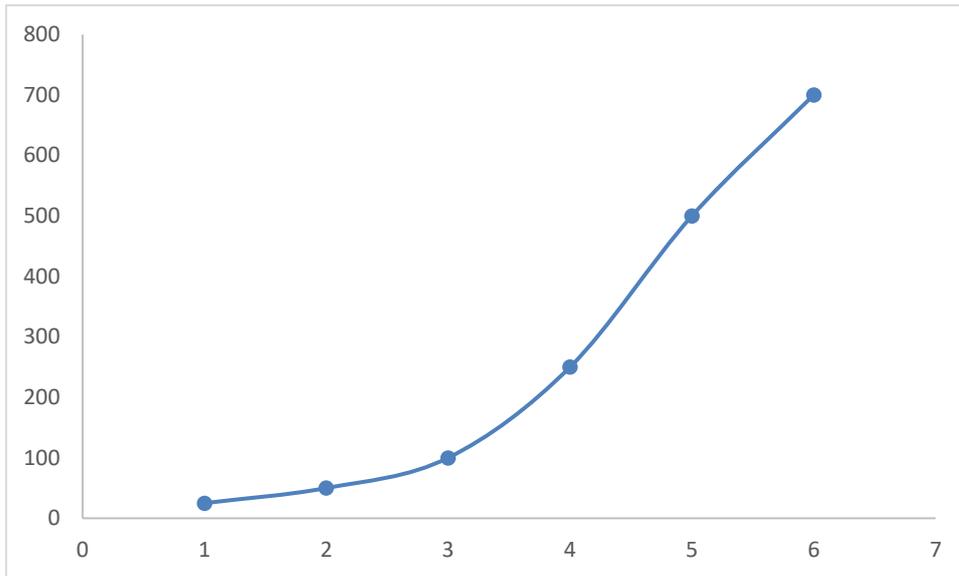


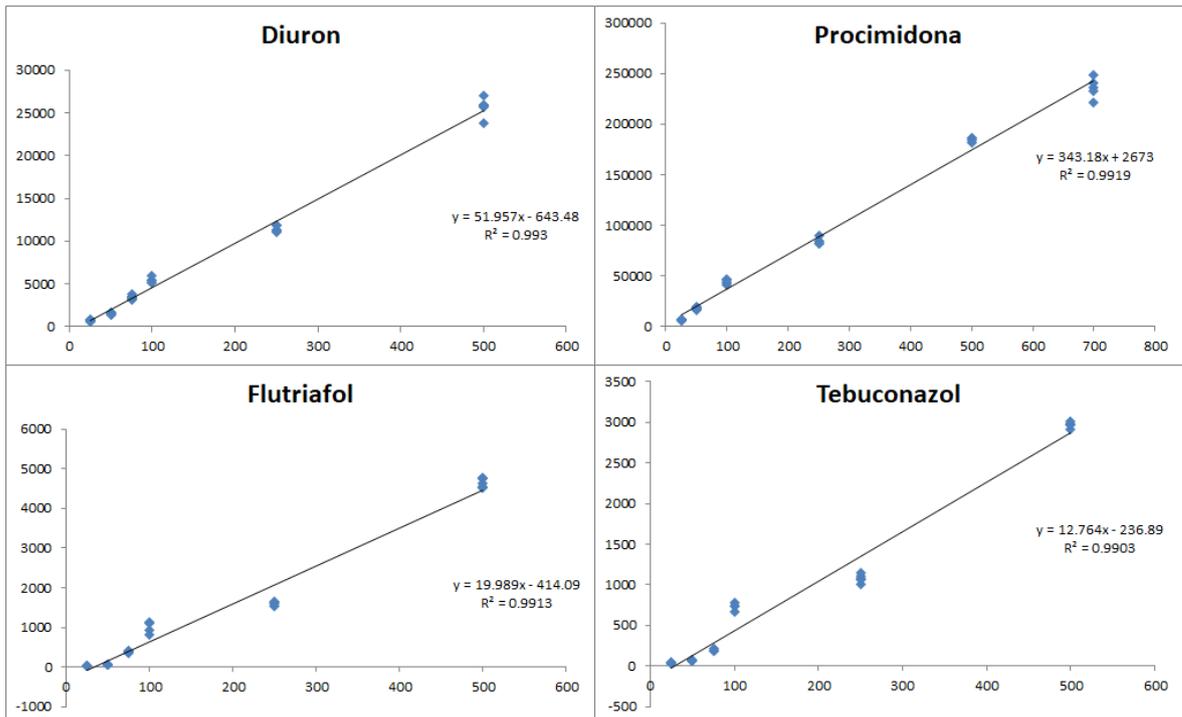
Figura 26: Faixa linear de trabalho para procimidona



10.2.3. Linearidade

Determinado a faixa linear de trabalho foram efetuadas injeções dos padrões analíticos nas concentrações estabelecidas anteriormente, com isso observa-se a linearidade com relação ao R quadrado obtido sendo próximo à 1 o valor de uma curva analítica reta.

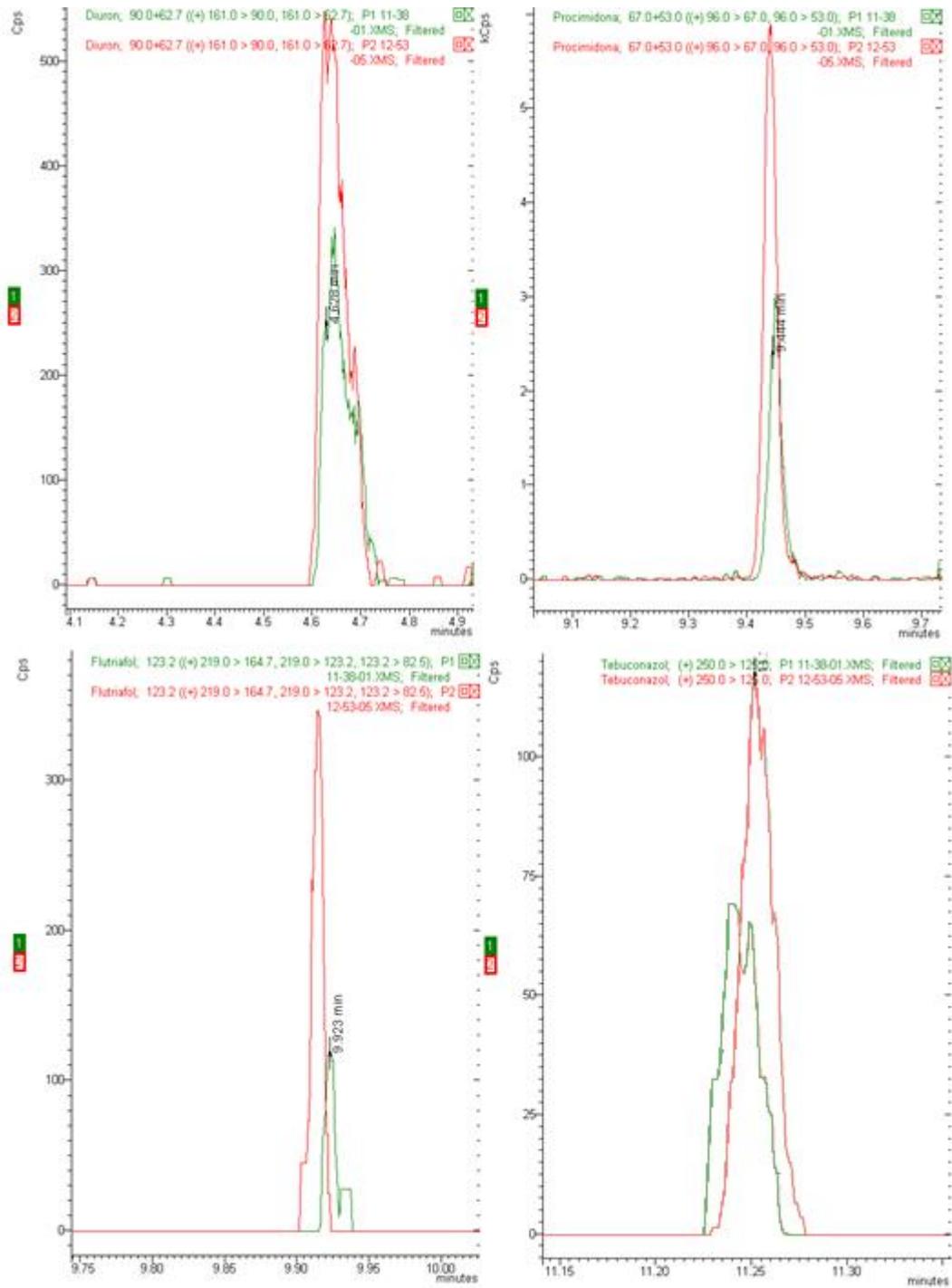
Para a validação da linearidade foram efetuadas 5 injeções repetidas para cada concentração e assim avaliando o valor de R quadrado para todos os compostos, observa-se na Figura 27 que todos os valores de R quadrado estão acima de 0,99 o que nos responde que está linear.

Figura 27: Linearidade dos padrões analíticos

10.2.4. Sensibilidade

A sensibilidade foi medida com a injeção de padrão com concentração abaixo de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, porém não obtendo a melhor resposta para o equipamento assim com a injeção do padrão de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, observa-se que se temos uma resolução aceitável para os compostos, na Figura 28, foi efetuada a sobreposição dos padrões em concentrações de 10 e $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ para demonstrar a sensibilidade do equipamento entre duas concentrações diferente.

Figura 28: Demonstração da sensibilidade em comparativo de duas concentrações, 10 e 30 µg kg⁻¹.



10.2.5. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção do sinal foi utilizado a seguinte equação e utilizando o t Student para 99 % de probabilidade de ser maior que o branco e um grau de liberdade, $n - 1$, igual a 7

$$y_{ld} = y_{branco} + t \cdot s$$

Tabela 15: Limite de detecção do sinal para os fungicidas

Sinal Branco	Diuron	Fluriafol	Procimidona	Tebuconazol
1	1,20	1,30	1,20	1,40
2	1,40	1,20	1,50	1,30
3	0,90	1,20	1,10	1,60
4	1,10	1,13	1,17	1,63
5	1,05	1,08	1,12	1,23
6	1,00	1,03	1,07	1,13
7	0,95	0,98	1,02	1,23
8	0,89	0,93	0,97	1,19
T Student	3,355			
Média	1,06	1,11	1,14	1,34
Desvio Padrão	0,17	0,12	0,16	0,19
LD do sinal	1,64 $\mu\text{g kg}^{-1}$	1,52 $\mu\text{g kg}^{-1}$	1,69 $\mu\text{g kg}^{-1}$	1,97 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Para o limite de quantificação, LQ, foi atribuído o conceito que corresponde normalmente ao padrão de menor concentração utilizado na curva de calibração, portanto como resultado observa-se na Tabela 16.

Tabela 16: Limite de quantificação para os fungicidas

Diuron	Fluriafol	Procimidona	Tebuconazol
25 $\mu\text{g kg}^{-1}$	25 $\mu\text{g kg}^{-1}$	25 $\mu\text{g kg}^{-1}$	25 $\mu\text{g kg}^{-1}$

10.2.6. Recuperação

A recuperação por extração QuEChERS foi determinada a partir de fortificação da amostra, foram selecionados dois compostos, diuron e tebuconazol, por estar com baixo volume para análise e três diferentes concentrações, baixa, 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, média, 75 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e alta, 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$, com isso a faixa da recuperação está entre 80 – 110 %.

Na Tabela 17 observa-se para o diuron sua resposta foi aceitável e dentro da faixa estipulada de 80 – 110 % de recuperação para todos os três diferentes níveis de concentração com um desvio padrão para concentração baixa, média e alta abaixo dos 6 %.

Tabela 17: Recuperação diuron

Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	24,915	25,000	99,660
2	24,117	25,000	96,468
3	22,005	25,000	88,020
4	23,789	25,000	95,156
5	22,809	25,000	91,236
6	22,933	25,000	91,732
7	22,242	25,000	88,968
8	20,983	25,000	83,932
9	21,965	25,000	87,860
10	22,064	25,000	88,256
Média	22,782		91,129
DP	1,19		4,74
DPR (%)	5,21		5,21

Tabela 17: Recuperação diuron continuação

Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	79,865	75,000	106,486
2	73,680	75,000	98,240
3	75,573	75,000	100,764
4	73,003	75,000	97,337
5	72,969	75,000	97,292
6	78,727	75,000	104,969
7	72,842	75,000	97,123
8	70,818	75,000	94,424
9	67,380	75,000	89,840
10	73,770	75,000	98,360
Média	73,862		98,483
DP	3,60		4,80
DPR (%)	4,87		4,87
Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	251,538	250,000	100,615
2	241,158	250,000	96,463
3	247,505	250,000	99,002
4	244,964	250,000	97,985
5	243,366	250,000	97,346
6	241,520	250,000	96,608
7	233,069	250,000	93,227
8	245,562	250,000	98,224
9	244,704	250,000	97,881
10	246,558	250,000	98,623
Média	243,994		97,597
DP	4,87		1,95
DPR (%)	2,00		2,00

Na Tabela 18 observa-se para o tebuconazol sua resposta foi aceitável e dentro da faixa estipulada de 80 – 110 % de recuperação para de recuperação para todos os três diferentes níveis de concentração com um desvio padrão para concentração baixa, média e alta abaixo dos 10 %.

Tabela 18: Recuperação tebuconazol

Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	27,017	25,000	108,068
2	22,180	25,000	88,720
3	22,711	25,000	90,844
4	22,265	25,000	89,060
5	27,209	25,000	108,836
6	27,036	25,000	108,144
7	26,548	25,000	106,192
8	26,634	25,000	106,536
9	24,045	25,000	96,180
10	21,121	25,000	84,484
Média	24,676		98,706
DP	2,44		9,77
DPR (%)	9,90		9,90
Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	73,470	75,000	97,960
2	69,259	75,000	92,345
3	78,465	75,000	104,620
4	74,692	75,000	99,589
5	82,358	75,000	109,810
6	75,666	75,000	100,888
7	75,920	75,000	101,226
8	71,885	75,000	95,8466
9	83,509	75,000	111,345
10	78,160	75,000	104,213
Média	76,338		101,784
DP	4,43		5,91
DPR (%)	5,81		5,81

Tabela 18: Recuperação tebuconazol continuação

Amostra	Concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Concentração Referência em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Recuperação (%)
1	236,964	250,000	94,785
2	252,761	250,000	101,104
3	252,986	250,000	101,194
4	238,172	250,000	95,268
5	248,208	250,000	99,283
6	252,419	250,000	100,967
7	252,308	250,000	100,923
8	254,679	250,000	101,871
9	240,578	250,000	96,231
10	240,134	250,000	96,053
Média	246,920		98,768
DP	7,10		2,84
DPR (%)	2,88		2,88

10.2.7. Precisão

A precisão não pode ser maior que 20 % e o desvio padrão relativo, DRP, não pode ser maior que 5 %, a repetibilidade foi selecionada pôr o procedimento necessitar do mesmo operador, condições de preparo, sistema e local, com isso os padrões foram adicionados na matriz e diferentes faixas de concentrações foram escolhidas, baixa, 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, média, 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e alta 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Foi utilizado apenas um padrão por concentração pois estava limitação o volume.

Na Tabela 19, observa-se que na concentração baixa, 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, foi selecionado o padrão de Flutriafol, utilizando a matriz de feijão branco e azuki, obtivemos como resultado uma precisão abaixo dos 20 % e a DRP de 4,49 % para o feijão branco e uma DRP de 1,93 % para o feijão azuki, abaixo de 5% que a metodologia de validação solicita.

Tabela 19: Resultados de precisão, concentração baixa, 25 µg kg⁻¹, Flutriafol

	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
Feijão Branco				
Flutriafol	1	23,671	25,000	5,316
	2	23,614	25,000	5,544
	3	23,764	25,000	4,944
	4	26,196	25,000	4,784
	5	24,202	25,000	3,192
	Média	24,289		
	DP	1,090		
	DPR (%)	4,490		
	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
Feijão Azuki				
Flutriafol	1	23,753	25,000	4,988
	2	24,216	25,000	3,136
	3	23,171	25,000	7,316
	4	23,528	25,000	5,888
	5	23,103	25,000	7,588
	Média	23,554		
	DP	0,460		
	DPR (%)	1,930		

Na Tabela 20, observa-se que na concentração média, 50 µg kg⁻¹, foi selecionado o padrão de Diuron, utilizando a matriz de feijão branco e corda, obtivemos como resultado uma precisão abaixo dos 20 % e a DPR de 4,52 % para o feijão branco e uma DPR de 3,15 % para o feijão de corda, abaixo de 5% que a metodologia de validação solicita.

Tabela 20: Resultados de precisão, concentração média, 50 µg kg⁻¹, Diuron

	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
	Feijão de Corda			
Diuron	1	58,517	50,000	17,034
	2	58,606	50,000	17,212
	3	57,982	50,000	15,964
	4	54,312	50,000	8,624
	5	56,627	50,000	13,254
	Média	57,209		
	DP	1,800		
	DPR (%)	3,150		
	Feijão Branco			
	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
Diuron	1	49,924	50,000	0,152
	2	56,291	50,000	12,582
	3	54,79	50,000	9,580
	4	55,175	50,000	10,350
	5	54,150	50,000	8,300
	Média	54,066		
	DP	2,440		
	DPR (%)	4,520		

Na Tabela 21, observa-se que na concentração alta, 250 µg kg⁻¹, foi selecionado o padrão de Tebuconazol, utilizando a matriz de feijão preto e azuki, obtivemos como resultado uma precisão abaixo dos 20 % e a DRP de 3,75 % para o feijão preto e uma DRP de 4,70 % para o feijão azuki, abaixo de 5% que a metodologia de validação solicita.

Tabela 21: Resultados de precisão, concentração alta, 250 µg kg⁻¹, Tebuconazol

	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
	Feijão Preto			
Tebuconazol	1	228,017	250,000	8,793
	2	244,589	250,000	2,164
	3	229,100	250,000	8,360
	4	247,478	250,000	1,009
	5	234,857	250,000	6,057
	Média	236,808		
	DP	8,870		
	DPR (%)	3,750		
	Amostra	Concentração em µg kg⁻¹	Concentração Referência em µg kg⁻¹	Precisão (%)
	Feijão Azuki			
Tebuconazol	1,0	248,837	250,000	0,465
	2,0	259,327	250,000	3,731
	3,0	239,374	250,000	4,250
	4,0	231,291	250,000	7,484
	5,0	255,876	250,000	2,350
	Média	246,941		
	DP	11,610		
	DPR (%)	4,700		

10.3. Resultados de amostras

A validação da metodologia analítica foi satisfatória para seletividade, sensibilidade, linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão, como observados nos dados anteriores, assim foram efetuadas amostragens dos tipos de feijões, branco, preto, corda e azuki, extraídos e analisados.

Na Tabela 22 observa-se que foram analisadas 31 amostras para os quatro tipos de feijões escolhidos e em 7% das amostras coletadas diferentes locais de produtos a granel foi encontrado o fungicida procimidona acima do limite permitido pela legislação de 500 µg kg⁻¹, por volta de 2 amostras por tipo de feijão, apenas no azuki observa-se 3 amostras com valores acima do permitido.

Os compostos Flutriafol e Tebuconazol em algumas amostras foram encontrados, porém abaixo do limite de quantificação e outras amostras não foram detectados os compostos.

Tabela 22: Concentrações analisadas do fungicida procimidona nas amostras de feijão

Amostra	Feijão				Unidade
	Preto	Branco	Corda	Azuki	
1	188,562	376,870	39,799	28,038	µg kg ⁻¹
2	81,485	47,794	37,580	46,640	
3	76,050	53,360	41,263	48,008	
4	80,736	47,213	36,133	46,229	
5	80,422	37,362	37,039	49,239	
6	77,025	29,606	37,458	50,501	
7	72,305	28,769	35,849	47,078	
8	295,220	40,293	259,189	31,537	
9	228,267	39,446	264,227	35,264	
10	143,115	40,360	265,558	35,286	
11	43,567	39,164	261,514	35,319	
12	128,507	39,388	274,735	31,957	
13	85,193	39,660	43,386	32,938	
14	83,439	216,960	35,667	31,284	
15	76,419	235,209	35,978	269,502	
16	67,355	252,365	33,286	273,641	
17	64,969	214,370	33,251	264,055	
18	318,243	198,962	31,454	258,239	
19	229,906	203,131	30,278	263,660	
20	230,778	183,936	28,689	427,029	
21	237,540	296,371	34,841	411,554	
22	492,752	286,666	36,896	625,149	
23	515,174	267,477	33,919	283,468	
24	256,627	267,268	34,278	353,411	
25	276,036	260,405	33,076	513,987	
26	467,731	286,363	31,281	311,317	
27	632,520	378,321	584,215	550,785	
28	287,996	670,378	484,459	188,446	
29	126,227	188,180	505,939	174,998	
30	137,286	618,594	295,423	265,352	
31	224,257	415,396	98,444	52,011	

11. CONCLUSÕES

As análises dos agrotóxicos em feijão representam as amostras coletadas na Região Metropolitana da Cidade de São Paulo.

Dois testes de extração foram efetuados e observa-se que pela extração sólido-líquido por baixa temperatura, obtivemos ineficácia na extração gerando resultados aleatórios para o composto Diuron, adicionado na matriz na concentração de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Nos testes via extração QuEChERS, o padrão Diuron, adicionado matriz na concentração de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, obtivemos resultados reprodutivos e conclusivos para tal análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos, assim definida a técnica de extração.

Foi selecionada uma nota de aplicação, *Rapid and Simple Approaches to Multi-residue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables on both GC-MS/MS and LC-MS/MS*, da empresa Bruker, como metodologia base e com isso foi efetuada uma otimização das condições do cromatografo a gás e no espectrometro de massas GC – MS/MS para os fungicidas analisados, como objetivo de obter os compostos mais rapidamente com melhor seletividade e precisão.

Comprovada pela metodologia que o equipamento cromatografo a gás acoplada com espectrometro de massas triplo quadrupolo TANDEM modelo EVOQ – Bruker, obteve a sensibilidade necessária para atingir os valores solicitados pela legislação brasileira.

A linearidade obteve-se valores de coeficiente maiores que 0,990 para o r^2 , o limite de detecção do sinal obteve-se valores calculados para flutriafol de $1,64 \mu\text{g kg}^{-1}$, para procimidona de $1,52 \mu\text{g kg}^{-1}$, para flutriafol de $1,69 \mu\text{g kg}^{-1}$ e para tebuconazol de $1,97 \mu\text{g kg}^{-1}$ e os limites de quantificação para todos os compostos de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, onde foi considerado o primeiro ponto da curva de calibração.

Para recuperação foi utilizado Diuron e Tebuconazol, por pouca disponibilidade de padrão para a validação, injetado dez repetições, em três níveis de concentração, baixa, $25 \mu\text{g kg}^{-1}$, media, $75 \mu\text{g kg}^{-1}$ e alta, $250 \mu\text{g kg}^{-1}$, onde

obteve-se a recuperação dentro da faixa estipulada 80 – 110 % para todos os níveis de concentração.

Dentro as diferentes formas de avaliar a precisão, a repetibilidade foi escolhida devido as condições que solicita, mesmo operador, condições de preparo, sistema e local, foram selecionados três padrões em três níveis de concentração, baixa, Flutriafol, 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$, intermediária, Diuron, 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e alta, Tebuconazol, 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$, obtendo-se a precisão abaixo dos 20% e o desvio padrão abaixo dos 5 %, estipulados.

Considerando a alta solubidade na água do Flutriafol, sua eficácia pode ser prejudicada com chuvas ou regas demasiadas, sua utilização é de forma preventiva apenas se ocorrer a doença e a maior dosagem quando ocorrer maior pressão das doenças e condições favoráveis para o desenvolvimento, da mesma.

Para a Procimidona por seu tempo de meia vida curto, aproximadamente 7 dias no solo, sua utilização pode ser mais frequente, justificando assim os resultados encontrados no trabalho, ao final da cultura é importante garantir que não exista a presença desse fungicida para evitar reintrodução no próximo ciclo de produção ou de seus metabolitos eventualmente mais tóxicos.

A utilização do Tebuconazol é a partir do começo do florescimento, após emissão do primeiro botão, no início da infecção podendo ser feita mais de uma aplicação com intervalo de 15 - 20 dias da primeira, podendo ser utilizado de 2 a 3 vezes por ciclo dependendo do fabricante e sua meia vida no solo é de 62 dias. A sua utilização não é tão frequente.

Foram analisadas por volta de 30 amostras e 7 % das amostras foram encontrados valores de procimidona acima de 0,5 mg kg^{-1} permitidos pela legislação, isso corresponde a 2 amostras por tipo de feijão, diferenciado do azuki que obteve 3 amostras contaminadas.

Concluimos que para os fungicidas analisados os feijões estão abaixo da legislação, porém não podemos afirmar que não estão isentos de agrotóxicos e novos estudos para outros deverão ser efetuados.

REFERÊNCIAS

ADAPAR/PR (ARAPONGAS – PR). NORTOX S/A. **FLUTRIAFOL NORTOX**: Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 43718. ARAPONGAS – PR, 2 nov. 2020. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/flutriafolnortox.pdf. Acesso em: 14 ago. 2021.

ADAPAR/PR (CAMPINAS-SP). ROTAM DO BRASIL AGROQUÍMICA PRODUTOS AGRÍCOLAS LTDA. **Rotaxil®**: Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob no 26717. Campinas-SP, 2 nov. 2020. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/rotaxil_1120.pdf. Acesso em: 14 ago. 2021.

ADAPAR/PR (SÃO PAULO-SP). CCAB AGRO S.A. **TEBUCONAZOLE CCAB 200 EC®**: Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 09412. SÃO PAULO, 2 nov. 2020. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/tebuconazole_ccab_ec_240719.pdf. Acesso em: 14 ago. 2021.

ALDER, L.; GREULICH, K.; KEMPE, G.; VIETH, B., **Mass Spectrom. Rev.** 2006, 25, 838.

AMARAL, BIANCA DO. **AVALIAÇÃO DO MÉTODO QuEChERS PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS**. 2018. Tese (Doutor em Química Analítica) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, [S. l.], 2018.

ANDRADE, André Santana; QUEIROZ, Vagner Tebaldi de; LIMA, Diego Tolentino de; DRUMOND, Luis César Dias. ANÁLISE DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS POR PESTICIDAS EM MUNICÍPIOS DO ALTO PARANAÍBA – MG. **Química Nova**, Viçosa - MG, v. 34, p. 1129-1135, 15 abr. 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/N6sq3VSQc8SZsnGFQ4HZv6v/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 19 ago. 2021.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Revista Saúde Pública vol.40 n.2 São Paulo. Abril 2006.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº4 do dia 18 de janeiro de 2012.

ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). **Agência de Vigilância Sanitária**, 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>. Acesso em: 05 agosto 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regularização de Produtos - Agrotóxicos Monografias de Agrotóxicos**, 2020. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 13 agosto 2020.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. J. **AOAC Int.** 2003, 83, 412.

AOAC, Official Method 2007.01: **Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate**, AOAC International, 2007.

ARAÚJO, E. J. D. R. Controle Químico de doenças do feijão. **Linkedin SlideShare**, 2017. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/fitolima/controle-quimico-de-doenas-do-feijo-emerson-jos-da-rocha-arajo>>. Acesso em: 25 junho 2020.

AZEVEDO, P. D. D. D. A. **Espectrometria de Massas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 106. 2004.

BARDINE, R. Flor. **Cola da Web**, 2018. Disponível em: <<https://www.coladaweb.com/biologia/botanica/flor>>. Acesso em: 09 julho 2020.

BALARDIN, R. Fungicidas sistêmicos: benzimidazóis, triazóis e estrobilurinas. **Elevagro**, 2015. Disponível em: <<https://elevagro.com/materiais-didaticos/fungicidas-sistemicos-benzimidazois-triazois-e-estrobilurinas/>>. Acesso em: 23 julho 2020.

BRAGANÇA, G.C.M.; ROCKENBACH, R.; ÁVILA, B.P.; MONKS, J.L.F.; PERES, W. **Morfometria pré e pós – hidratação de grãos de lentilha novos e com envelhecimento acelerado e sua influência sobre a Porosidade intergranular**. In Conferência Brasileira de Pós-Colheita, 6., 2014, Maringá. Anais. Londrina: Abrapos, 2014. Disponível em: <http://eventos.abrapos.org.br/anais/paperfile/110_20142111_02-07-42_9599.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2019.

BRASIL. LEI nº 7.802, de 11 de julho de 1989. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**: Lei dos Agrotóxicos, Distrito Federal, 12 jul. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm>. Acesso em: 2 jul. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Renováveis, IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais. **Quantidade de Agrotóxico**

Comercializado por Classe de Periculosidade Ambiental, 2014. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/component/k2/item/11294-quantidade-de-agrotoxico>>. Acesso em: 07 julho 2020.

BRITO, N. M. et al. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129 - 146, jan/dez 2003.

BOMBARDI, L. M. **Pequeno Ensaio Cartográfico Sobre o Uso de Agrotóxicos no Brasil**. Laboratório de Geografia Agrária - USP. São Paulo, p. 44. 2016.

BUSTILLOS, O.; SASSINE, A.; MARCH, Raymond. **A espectrometria de massas quadrupolar**. 1º Ed. Editora Scortecci, São Paulo, 2003.

CABRAL, L. eCycle Sua pegada mais leve. **eCycle Sua pegada mais leve**, 2010. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/6019-clorpirifos.html>>. Acesso em: 28 abril 2020.

CADORE, P. C.; TORMEN, N. R. Difícil de controlar: mofo branco no feijão. **Cultivar Grandes Culturas**, Pelotas - RS, n. 190, p. 48, Março 2015. Disponível em: <<https://www.grupocultivar.com.br/artigos/dificil-de-controlar-mofo-branco-no-feijao>>.

CASTILLO, G. **COMO IDENTIFICAR OS SINTOMAS E CONTROLAR A MANCHA ANGULAR NO FEIJOEIRO**. Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 1. 2016.

CENSO AGROPECUÁRIO, Resultados Definitivos 2017. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE**, Rio de Janeiro, p. 109, 2017. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/3096/agro_2017_resultados_definitivos.pdf>. Acesso em: 07 julho 2020.

CENSO AGROPECUÁRIO Número de estabelecimentos que usam agrotóxicos sobe 20,4%. **Agência IBGE Notícias**, 2019. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/25790-numero-de-estabelecimentos-que-usam-agrotoxicos-sobe-20-4>>. Acesso em: 07 julho 2020.

CERRI, F. **Validação de metodologia para análise de procimidona em morango e determinação de seus resíduos na fruta “in natura” e produtos processados**. Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 84. 2008.

CROPLIFE BRASIL. **Diversidade genética dos alimentos: feijão**. SÃO PAULO, 17 mar. 2021. Disponível em: <https://croplifebrasil.org/noticias/diversidade-genetica-dos-alimentos-feijao/>. Acesso em: 14 ago. 2021.

CODEX Committee on Pesticide Residues, Codex Document CX/PR 07/39/06: **Proposed draft revision of the list of methods for pesticide residue analysis at step 3**, Codex Alimentarius, 2007.

COELHO, J. D. PRODUÇÃO DE GRÃOS – FEIJÃO, MILHO E SOJA. **Caderno Setorial ETENE**, Fortaleza, Junho 2018.

COLLINS, C.H.; BONATO, P.S.; BRAGA, G.L. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 6º Ed. Editora Unicamp, Campinas, 1995.

COSTA, Letícia Fancelli; PIRES, Gabriel Lino de Paula. ANÁLISE HISTÓRICA SOBRE A AGRICULTURA E O ADVENTO DO USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL. **Encontro de Iniciação Científica**, Presidente Prudente, 2016. Disponível em:

<http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/viewFile/5433/5164>. Acesso em: 14 ago. 2021.

CORPORATION, B. **SCION Hardware Operation Manual**. Bruker Corporation. Bremen, p. 70. 2011.

CTENAS, André. Feijão Azuki. *In: Feijão Azuki*. [S. l.]: Caras UOL, 17 ago. 2011. Disponível em: <https://caras.uol.com.br/arquivo/feijao-azuki.phtml>. Acesso em: 30 jun. 2020.

CUNHA, C. Agrotóxicos - Brasil é o maior consumidor mundial em 2014. **UOL**, 2014. Disponível em: <https://vestibular.uol.com.br/resumo-das-disciplinas/atualidades/agrotoxicos-brasil-e-o-maior-consumidor-mundial-em-2014.htm>. Acesso em: 07 julho 2020.

DAS, K. G. I. **Pesticides analysis**. New York, N. Y.: Marcel Dekker, 1981.

DCTECH. DCtech Laboratory Technology. **DCtech Laboratory Technology**, 2015. Disponível em: <https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa-cg/>. Acesso em: 21 Maio 2020.

EMBRAPA. **Origem e História do Feijoeiro Comum e do Arroz**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Goiania, p. 4. 2000.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **FAOSTAT**, 2018. Disponível em: http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 30 junho 2020.

FERNANDEZ-ALBA, A. R., **Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Elsevier: Amsterdam, 2005.

FIDÉLIS, M. R. **MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE PROCIMIDONA E TEBUTIURON EM ÁGUA**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 154. 2015.

GABARDO, RENATA PRUSSAK. **APLICAÇÃO DO MÉTODO QuEChERS NO PREPARO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA, DESISOPROPILATRAZINA (DIA), DESETILATRAZINA (DEA) E CARBENDAZIM POR LC-DAD**. 2018. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental) - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, [S. l.], 2018.

GARCIA, A. **Fungicidas I: utilização no controle químico de doenças e sua ação contra os fitopatógenos**. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Rondônia, p. 34. 1999.

GRAVE, G. Vida e Química - Dicas da vida, uteis p dia a dia. E um pouco mais de Química, que tb faz parte do meu dia-dia. **Extração Sólido-Líquido**, 2011. Disponível em: <<http://gracyquimica.blogspot.com/2011/06/extracao-liquido-liquido.html>>. Acesso em: 02 Maio 2020.

HARRIS, D. C. **Explorando a Química Analítica**. 4a. ed. California: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA., 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6a. ed. California: LTC Editora, 2005.

HARRISON, A.G. **Chemical ionization mass spectrometry**. 2nd ed. 1992. Department of Chemistry University of Toronto. Toronto, Ontario Canada.

HITS, D. Conheça os benefícios de 5 tipos de feijão. **Saúde & Vitalidade**, 2017. Disponível em: <<https://www.saudevitalidade.com/conheca-os-beneficios-de-5-tipos-de-feijao/>>. Acesso em: 29 julho 2020.

IBGE. Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA. **IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, 2019. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>>. Acesso em: 01 Maio 2020.

INMETRO. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS - DOQ-CGCRE-008. **INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 27 julho 2020.

IUPAC. Compendium on Analytical Nomenclature. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 1997. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/>. Acesso em: 07 julho 2020.

ISHIZUKA, M. S. **Compatibilidade entre tratamentos químicos e biológicos de sementes de feijão para controle de Fusarium oxysporum f.sp. phaseoli**. Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 97. 2016.

JASPER, M. **COMPARATIVO DE DIFERENTES GRUPOS DE FUNGICIDAS NO CONTROLE DE DOENÇAS DO FEIJOEIRO**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Ponta Grossa, p. 67. 2010.

KARAM, et al. **Agrotóxicos**. Embrapa Milho e Sorgo, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sete Lagoas, MG, p. 28. 2015.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N. **Gas Chromatography and Mass Spectrometry a Pratical Guide**. Florida: Academy Press, 1996.

LEMES, V. R. R. et al. Avaliação de Resíduos de Agrotóxicos em Arroz e Feijão e sua Contribuição para Prevenção de Riscos à Saúde da População Consumidora. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, 06 Junho 2011. 113-121.

LONDRES, F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL - um guia para ação em defesa da vida**. ANA - Articulação Nacional de Agroecologia, RBJA - Rede Brasileira de Justiça Ambiental. Rio de Janeiro, p. 190. 2011.

LOPES, R. **Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 125p.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. D. **Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 17. 2017.

LTDA, A. I. E. C. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS CLORPIRIFÓS FERSOL 480 EC**. Ameribrás Indústria e Comércio Ltda. São Paulo, p. 11. 2014.

LTDA, S. C. D. B. R. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico SUMILEX 500 WP**. SUMITOMO CHEMICAL DO BRASIL REPRESENTAÇÕES LTDA. São Paulo, p. 14. 2017.

LUKE, M.; FROBERG, J. E.; MASUMOTO H. T., *J. AOAC Int.* 1975, 58, 1020.

MAGALHÃES, L. Folhas. **Toda Matéria**, 2018. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/folhas/>>. Acesso em: 09 julho 2020.

MATTHEY, ; TALLARD,. **Perspectivas Agrícolas 2015-2024. Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura**, 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i4761o.pdf>>. Acesso em: 23 junho 2020.

MCGRATH, M. T. O que são fungicidas? **The American Phytopathological Society (APS)**, 2004. Disponível em:

<<https://www.apsnet.org/edcenter/disimpactmngmnt/topc/Pages/fungicidesPort.aspx>>. Acesso em: 07 julho 2020.

MELDAU, D. C. Agrotóxicos. **InfoEscola Navegando e Aprendendo**, 2011. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/ecologia/agrotoxicos/>>. Acesso em: 02 julho 2020.

MICROBIOLOGIA ambiental. *In*: SILVA, Celia Maria Maganhotto S; ABAKERLI, Rosângela Blotta; FAY, Elisabeth Francisconi. **Biodegradação de fungicidas**. 2 edição. ed. Jaguariúna-SP: Embrapa Meio Ambiente, 2008. cap. 17, p. 378 - 417.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. LANAGRO. **Manual de Validacao - IQA e IQI**. Publicações - Laboratório, 16 jan. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-de-validacao-iqa-e-iqi-nov2014.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2021.

NASSER, L. C. B. Mofo-branco: Importância, disseminação e manejo da doença em lavouras no Brasil. **Portal Revista Safra**, 2014. Disponível em: <<http://revistasafra.com.br/mofo-branco-importancia-disseminacao-e-manejo-da-doenca-em-lavouras-no-brasil/>>. Acesso em: 08 julho 2020.

NORONHA, L. M. S. D. **HIFENAÇÃO DAS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO A BAIXA TEMPERATURA (SLE/LTP) E MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA COM SOLVENTE DE BAIXA DENSIDADE (LDS/DLLME) PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM SOLOS POR GC/ECD**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 104. 2014.

OLIVEIRA, L. Espectrometria de Massas. **Química Suprema**, 2019. Disponível em: <<https://www.quimicasuprema.com/2019/07/espectrometria-de-massas.html>>. Acesso em: 22 Maio 2020.

PANG, G. F.; CAO, Y.; ZHONG ZHANG, J. J.; FAN, C. L.; LIU, Y. M.; LI, X. M.; JIA, G. Q.; LI, Z. Y.; SHI, Y. Q.; WU, Y. P.; GUO, T. T. **Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry**. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1125, 1.

PINHO, G. P. D. **Extração de Pesticidas em Amostras de Tomate pelas Técnicas: Extração Sólido-Líquido e Purificação em Baixa Temperatura (ESL-PBT) e Dispersão da Matriz em Fase Sólida (DMFS) para Análise por Cromatografia Gasosa**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 98. 2007.

PIZZUTTI, I. R. **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS MULTIRRESÍDUOS DE EXTRAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PURIFICAÇÃO POR GPC PARA ANÁLISE DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM SOJA UTILIZANDO GC-MS, GC-**

MS/MS e LC-MS/MS. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, p. 329. 2006.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. **QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas.** Química Nova, Vol. 32, No. 6, 1620-1634, 2009.

PRESTES, Osmar Damian; ADAIME, Martha Bohrer; ZANELLA, Renato. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica 2011**, [S. l.], p. 51-64, 13 mar. 2011.

PONGELUPPI, T. Saiba como manejar a antracnose no feijão. **BASF**, 2019. Disponível em: <<https://blogagro.basf.com.br/saiba-como-manejar-a-antracnose-no-feijao-936/n>>. Acesso em: 07 julho 2020.

RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; LEONE, A. J.; COSTA, N. M. B. Efeito do processamento doméstico sobre o teor de nutrientes e de fatores antinutricionais de diferentes cultivares de feijão comum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p. 200 - 213, Janeiro - Março 2008.

RENSEM, P.; KROON, M.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.; KOK, A.; PIZUTTI, I. R.. Livro de Resumos, **1st Latin American Pesticide Residue Workshop**, Santa Maria, Brasil, 2007, 89.

RENSEM, P.; KROON, M.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.; KOK, A.; PIZUTTI, I. R. Livro de Resumos, **1st Latin American Pesticide Residue Workshop**, Santa Maria, Brasil, 2007, 90.

RIBEIRO, F. A. D. L.; FERREIRA, M. M. C. PLANILHA DE VALIDAÇÃO: UMA NOVA FERRAMENTA PARA ESTIMAR FIGURAS DE MÉRITO NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UNIVARIADOS. **Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada**, Campinas, p. 164 - 171, Dezembro 2007. Disponível em: <<http://lqta.iqm.unicamp.br/programasPLAN.html>>. Acesso em: 27 julho 2020.

RICHARDSON, S.D. **Water analysis: Emerging contaminants and current issues.** *Analytical Chemistry*. 2009, 81, 4645-4677.

RODRIGUES, S. A.; CALDAS, S.S.; FURLONG, E. B.; PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.. **Otimização e validação de método empregando QuEChERS modificado e LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxico em cebola.** Química Nova, Vol. 34, No. 5, 780-786, 2011.

ROTAM DO BRASIL AGROQUÍMICA. Rotaxil. *In: Rotaxil®* : Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob no 26717.

Campinas, 2 nov. 2020. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/rotaxil_1120.pdf. Acesso em: 14 ago. 2021.

ROSA, C. R. E. D. Manejo do Mofo Branco da Soja. **Pioneer**, 2008. Disponível em: <<http://www.pioneersementes.com.br/media-center/artigos/88/manejo-do-mofo-branco-da-soja>>. Acesso em: 08 julho 2020.

SARTORATO, A. **Mancha-angular do Feijoeiro Comum: Controle Químico com Mistura de Fungicidas**. Embrapa Arroz e Feijão. Santo Antônio de Goiás, p. 4. 2006.

STONE, L. F.; SARTORATO, A. **O Cultivo do Feijão: Recomendações Técnicas**. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Brasília, p. 83. 1994.

S/A, A. B. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO ALTERNE**. ADAMA BRASIL S/A. Londrina, p. 14. 2017.

S/A, N. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS FLUTRIAFOL NORTOX**. NORTOX S/A. Arapongas, p. 9. 2019.

SUN, Helen (Qingyu) *et al.* Rapid and Simple Approaches to Multi-residue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables on both GC-MS/MS and LC-MS/MS. **Bruker Corporation**, Fremont, CA, USA, p. 1 - 4, 1 out. 2013.

TADEO, J. L. **Analysis of pesticides in food and environmental samples**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. cap. 1. p. 2.

TÖFOLI, J. G.; DOMINGUES, R. J. Alternarioses em hortaliças: sintomas, etiologia e manejo integrado. **Artigo em Hypertexto**, 2006. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/Alternariose/Index.htm>. Acesso em: 08 julho 2020.

TOLEDO, H.H.B. *et al.* **Critérios mínimos para a condução de estudos de resíduos**. São Paulo. Associação Grupo de Analista de Resíduos de Pesticidas – GARP. 2002.

TRECENTI, R. Pantio Direto: efeito da palhada no manejo do mofo branco em soja e feijão. **Jornal Dia de Campo**, 2012. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=26625&secao=Colunas%20e%20Artigos>>. Acesso em: 08 julho 2020.

TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A. **Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticide Residues and Their Metabolites**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015. cap. 1. p. 2.

VESSECCHI, *et al.* Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 1875-1887, Setembro 2011.

VIEIRA, H. P. **Otimização e validação da extração simultânea de piretróides em água e solo e análise por cromatografia gasosa.** Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 76. 2005.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. D. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, Viçosa, v. 30, Maio/Junho 2007.

WENDLAND, A.; LOBO JUNIOR, ; FARIA, J. C. D. **Manual de identificação das principais doenças do feijoeiro-comum.** Embrapa Arroz e Feijão. Brasília, p. 52. 2018.

YOKOYAMA, L.P. **Cultivo do feijoeiro comum: importância econômica.** 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/CultivodoFeijoeiro/impotancia.htm>>. Acesso em: 18 ago. 2019.

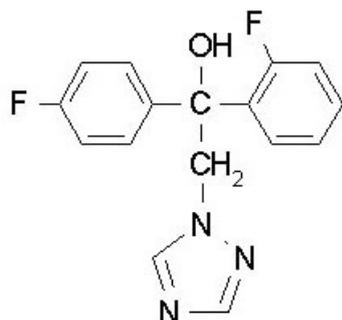
ZANELLA, et al. Validação de métodos multirresíduos para determinação de resíduos de 52 pesticidas em soja utilizando GC-MS (SIM) e GC-MS/MS (EI+ E CI-). **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, Santa Maria, Maio 2006.

ANEXOS

ANEXO 1

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
F36	FLUTRIAFOL

- Ingrediente ativo ou nome comum: FLUTRIAFOL (flutriafol)
- Sinonímia: PP 450; R 152450
- Nº CAS: 76674-21-0
- Nome químico: (RS)-2,4'-difluoro-a-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl) benzhydryl alcohol
- Fórmula bruta: C₁₆H₁₃F₂N₃O
- Fórmula estrutural:



- Grupo químico: Triazol
- Classe: Fungicida
- Classificação toxicológica: Classe III
- Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: Aplicação foliar nas culturas de abacate, abacaxi, abóbora, abobrinha, algodão, alho, anonáceas, arroz, aveia, banana, batata, batata-doce, batata-yacon, beterraba, berinjela, cacau, café, cana-de-açúcar, canola, cará, cebola, chalota, chuchu, cupuaçu, ervilha, eucalipto, feijão, feijão-caupi, gengibre, gergelim, girassol, grão-de-bico, guaraná, inhame, jiló, kiwi, lentilha, linhaça, maçã, mamão, mandioca, mandioquinha-salsa, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, milho, nabo, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, rabanete, romã, soja, tomate e trigo.

Aplicação localizada na cultura de banana. Aplicação em solo nas culturas de café e maçã.

Aplicação em sementes de algodão, aveia, cevada, feijão, soja e trigo. Aplicação no sulco de plantio na cultura de cana-de-açúcar.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg kg⁻¹)	Intervalo de Segurança
Abacate¹	Foliar	0,5	07 dias
Abacaxi¹	Foliar	0,5	07 dias
Abóbora¹	Foliar	0,2	07 dias
Abobrinha¹	Foliar	0,2	07 dias
Algodão	Foliar	0,1	21 dias
Algodão	Sementes	0,1	(1)
Alho¹	Foliar	0,1	14 dias
Anonáceas¹	Foliar	0,5	07 dias
Arroz	Foliar	0,1	30 dias
Aveia	Foliar	0,3	14 dias
Aveia	Sementes	0,3	(1)
Banana	Foliar	0,1	03 dias
Banana	Localizada	0,1	60 dias
Batata	Foliar	0,1	14 dias
Batata-doce¹	Foliar	0,1	14 dias
Batata-yacon¹	Foliar	0,1	14 dias
Beterraba	Foliar	0,1	14 dias
Berinjela¹	Foliar	0,2	07 dias
Cacau¹	Foliar	0,5	07 dias
Café	Foliar	0,05	30 dias
Café	Solo	0,05	120 dias
Cana-de-açúcar	Foliar	0,3	60 dias

Cana-de-açúcar	Sulco	0,3	(1)
Canola¹	Foliar	0,2	14 dias
Cará¹	Foliar	0,1	14 dias
Cebola	Foliar	0,1	14 dias
Cevada	Sementes	0,1	(1)
Chalota¹	Foliar	0,1	14 dias
Chuchu¹	Foliar	0,2	07 dias
Cupuaçu¹	Foliar	0,5	07 dias
Ervilha	Foliar	0,1	14 dias
Eucalipto	Foliar	UNA	
Feijão	Foliar	0,1	14 dias
Feijão	Sementes	0,1	(1)
Feijão-caupi¹	Foliar	0,1	14 dias
Gengibre¹	Foliar	0,2	14 dias
Gergelim¹	Foliar	0,2	14 dias
Girassol	Foliar	0,1	14 dias
Grão-de-bico¹	Foliar	0,1	14 dias
Guaraná¹	Foliar	0,5	07 dias
Inhame¹	Foliar	0,1	14 dias
Jiló¹	Foliar	0,2	07 dias
Kivi¹	Foliar	0,5	07 dias
Lentilha¹	Foliar	0,1	14 dias
Linhaça¹	Foliar	0,2	14 dias
Maçã	Foliar	0,06	14 dias
Maçã	Solo	0,06	50 dias
Mamão	Foliar	0,5	07 dias
Mandioca¹	Foliar	0,1	14 dias
Mandioquinha			
- salsa¹	Foliar	0,1	14 dias
Manga¹	Foliar	0,5	07 dias

Maracujá¹	Foliar	0,5	07 dias
Maxixe¹	Foliar	0,2	07 dias
Melancia¹	Foliar	0,5	10 dias
Melão	Foliar	0,5	10 dias
Milho	Foliar	0,05	42 dias
Nabo¹	Foliar	0,1	14 dias
Pepino¹	Foliar	0,2	07 dias
Pimenta¹	Foliar	0,2	07 dias
Pimentão	Foliar	0,2	07 dias
Quiabo¹	Foliar	0,2	07 dias
Rabanete¹	Foliar	0,1	14 dias
Romã¹	Foliar	0,5	07 dias
Soja	Foliar	0,1	28 dias
Soja	Sementes	0,1	(1)
Tomate	Foliar	0,3	03 dias
Trigo	Foliar	0,1	20 dias
Trigo	Sementes	0,1	(1)

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego. UNA = Uso Não Alimentar

¹ Inclusões de culturas solicitadas conforme Instrução Normativa Conjunta - INC nº 001/2014

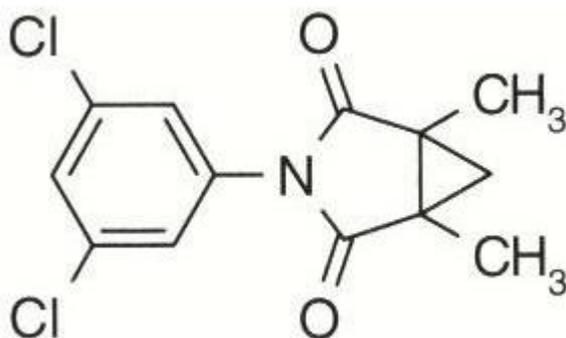
k) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,01 mg.kg⁻¹ p.c.

Resolução RE nº 949 de 04/03/10 (DOU de 08/03/10) Resolução RE nº 2.131 de 03/06/14 (DOU de 04/06/14) Resolução RE nº 3.369 de 29/08/14 (DOU de 01/09/14) Resolução RE nº 4.703 de 05/12/14 (DOU de 08/12/14) Resolução RE nº 871 de 07/04/16 (DOU de 11/04/16) Resolução RE nº 2.091 de 03/08/16 (DOU de 08/08/16) Resolução RE nº 2.288 de 24/08/17 (DOU de 28/08/17) Resolução RE nº 19 de 04/01/18 (DOU de 08/01/18) Resolução RE nº 2.753 de 02/10/19 (DOU de 04/10/19)

ANEXO 2

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
P33	PROCIMIDONA

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: PROCIMIDONA (procymidone)
- b) Sinonímia: S-7131
- c) Nº CAS: 32809-16-8
- d) Nome químico: N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide
- e) Fórmula bruta: $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$
- f) Fórmula estrutural:



- g) Grupo químico: Dicarboximida
- h) Classe: Fungicida
- i) Classificação toxicológica: Classe IV
- j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de alface, algodão, batata, cebola, cenoura, feijão, gladiolo, maçã, melancia, melão, morango, pêsego, rosa, soja, tomate e uva.

Aplicação em bulbilhos de alho. Aplicação em sementes de algodão. Aplicação no solo na cultura de batata.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg kg⁻¹)	Intervalo de Segurança
Alface	Foliar	5,0	3 dias
Algodão	Sementes	2,0	(1)
Algodão	Foliar	2,0	30 dias
Alho	Bulbilhos	0,1	(1)
Batata	Foliar	0,5	7 dias
Batata	Solo	0,5	100 dias
Cebola	Foliar	0,2	3 dias
Cenoura	Foliar	1,0	7 dias
Feijão	Foliar	0,5	14 dias
Gladíolo	Foliar	UNA	
Maçã	Foliar	2,0	7 dias
Melancia	Foliar	0,05	7 dias
Melão	Foliar	0,5	14 dias
Morango	Foliar	3,0	1 dia
Pêssego	Foliar	3,0	7 dias
Rosa	Foliar	UNA	
Soja	Foliar	0,1	30 dias
Tomate	Foliar	2,0	3 dias
Uva	Foliar	5,0	7 dias

UNA = Uso Não Alimentar

¹ Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

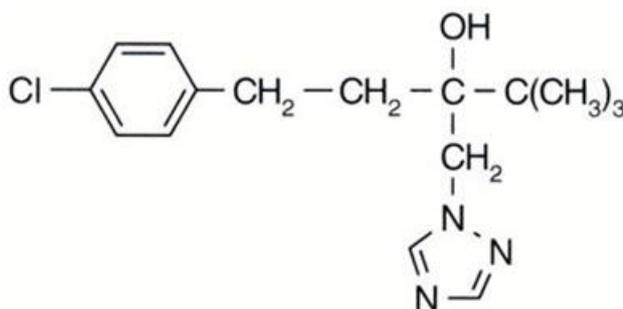
k) Ingestão Diária Aceitável, IDA = 0,1 mg.kg⁻¹ p.c.

Resolução RE nº 1.453 de 06/04/11 (DOU de 08/04/11) Resolução RE nº 4.977 de 30/12/14 (DOU de 02/01/15).

ANEXO 3

ÍNDICE MONOGRAFICO	NOME
T32	TEBUCONAZOL

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: TEBUCONAZOL (tebuconazole)
- b) Sinonímia: GWG 1609; HWG 1608
- c) Nº CAS: 107534-96-3
- d) Nome químico: (RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol
- e) Fórmula bruta: C₁₆H₂₂ClN₃O
- f) Fórmula estrutural:



- g) Grupo químico: Triazol
- h) Classe: Fungicida
- i) Classificação toxicológica: Classe IV
- j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, abobrinha, acelga, acerola, álamo, alface, algodão, alho, almeirão, ameixa, amendoim, arroz, aveia, banana, batata, berinjela, beterraba, brócolis, cacau, café, cana-de-açúcar, caqui, cebola, cenoura, centeio, cevada, chicória, chuchu, citros, couve, couve-de-bruxelas, couve chinesa, couve-flor, cravo, crisântemo, eucalipto, feijão, figo, gladiolo, goiaba, gramados, inhame, jiló, maçã, mamão, mandioca, mandioquinha-salsa, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, milho, morango, mostarda, nabo, nectarina, nêspera, pepino, pera, pêsego, pimentão, rabanete, repolho, rosa, seriguela, soja, sorgo, tomate, trigo, tritcale e uva.

Aplicação em sementes de trigo

Aplicação no sulco de plantio para a cultura de cana-de-açúcar.

Aplicação em pós-colheita (imersão de frutos) nas culturas de mamão, manga e melão.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg kg⁻¹)	Intervalo de Segurança
Abacaxi	Foliar	0,3	1 dia
Abóbora¹	Foliar	0,5	1 dia
Abobrinha¹	Foliar	0,5	1 dia
Acelga¹	Foliar	3,5	1 dia
Acerola¹	Foliar	0,7	1 dia
Álamo	Foliar	UNA	
Alface	Foliar	3,5	1 dia
Algodão	Foliar	0,1	30 dias
Alho	Foliar	0,1	14 dias
Almeirão¹	Foliar	3,5	1 dia
Ameixa¹	Foliar	0,7	1 dia
Amendoim	Foliar	0,1	30 dias
Arroz	Foliar	1,0	35 dias
Aveia¹	Foliar	0,1	30 dias
Banana	Foliar	0,3	5 dias
Batata	Foliar	0,1	30 dias
Berinjela¹	Foliar	0,2	1 dia
Beterraba	Foliar	0,3	1 dia
Brócolis¹	Foliar	2,0	1 dia
Cacau	Foliar	0,1	14 dias
Café	Foliar	0,2	30 dias
Cana-de-açúcar	Foliar	0,2	30 dias
	Sulco de plantio		90 dias
Caqui	Foliar	0,2	20 dias

Cebola	Foliar	0,1	14 dias
Cenoura	Foliar	0,6	14 dias
Centeio¹	Foliar	0,1	30 dias
Cevada¹	Foliar	0,5	30 dias
Chalota¹	Foliar	0,1	14 dias
Chicória¹	Foliar	3,5	1 dia
Chuchu¹	Foliar	0,5	1 dia
Citros	Foliar	5,0	5 dias
Couve¹	Foliar	2,0	1 dia
Couve-de-bruxelas¹	Foliar	2,0	1 dia
Couve-flor¹	Foliar	2,0	1 dia
Cravo	Foliar	UNA	
Crisântemo	Foliar	UNA	
Eucalipto	Foliar	UNA	
Feijão	Foliar	0,1	14 dias
Figo	Foliar	0,1	14 dias
Gadíolo	Foliar	UNA	
Goiaba	Foliar	0,1	20 dias
Gramados	Foliar	UNA	
Inhame	Foliar	0,3	1 dia
Jiló¹	Foliar	0,2	1 dia
Maçã	Foliar	0,1	20 dias
Mamão	Foliar	1,0	7 dias
	Imersão de Frutos		1 dia
Mandioca¹	Foliar	0,3	1 dia
Mandioquinha-salsa¹	Foliar	0,3	1 dia
Manga	Foliar	0,1	20 dias
	Imersão de Frutos		1 dia
Maracujá	Foliar	0,1	7 dias

Maxixe¹	Foliar	0,5	1 dia
Melancia	Foliar	0,1	14 dias
Melão	Foliar	0,1	14 dias
	Imersão de Frutos		1 dia
Milheto¹	Foliar	0,1	15 dias
Milho	Foliar	0,1	15 dias
Morango	Foliar	0,7	1 dia
Mostarda¹	Foliar	3,5	1 dia
Nabo¹	Foliar	0,3	1 dia
Nectarina¹	Foliar	0,7	1 dia
Nêsp¹	Foliar	0,7	1 dia
Pepino	Foliar	0,5	1 dia
Pera¹	Foliar	0,7	1 dia
Pêssego	Foliar	0,7	1 dia
Pimentão	Foliar	0,2	1 dia
Rabanete¹	Foliar	0,3	1 dia
Repolho	Foliar	2,0	1 dia
Rosa	Foliar	UNA	
Seriguela¹	Foliar	0,7	1 dia
Soja	Foliar	0,1	30 dias
Sorgo	Foliar	0,1	15 dias
Tomate	Foliar	0,3	7 dias
Trigo	Foliar	0,1	30 dias
	Sementes		(1)
Triticale¹	Foliar	0,1	35 dias
Uva	Foliar	2,0	14 dias

Obs: LMR para o suco de Citros = 0,01 mg.kg⁻¹

UNA = Uso Não Alimentar

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

¹ Inclusões de culturas solicitadas conforme Instrução Normativa Conjunta - INC nº 001/2014

- k) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,03 mg.kg⁻¹ p.c.
- i) Uso como Preservante de Madeira - Uso exclusivo pelo método de autoclavagem, para tratamento de madeiras destinadas a dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas, por usinas e indústrias cadastradas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA.

Resolução RE nº 160 de 19/01/10 (DOU de 20/01/10) Resolução RE nº 4.422 de 15/10/12 (DOU de 16/10/12) Resolução RE nº 3.175 de 20/08/14 (DOU de 21/08/14) Resolução RE nº 667 de 11/03/16 (DOU de 14/03/16) Resolução RE nº 1.744 de 30/06/16 (DOU de 04/07/16) Resolução RE nº 695 de 17/03/17 (DOU de 20/03/17) Resolução RE nº 1.476 de 02/06/17 (DOU de 05/06/17) Resolução RE nº 1.648 de 21/06/18 (DOU de 25/06/18) Resolução RE nº 975 de 15/04/19 (DOU de 17/04/19) Resolução RE nº 1.411, de 24/05/2019 (DOU de 28/05/2019) Resolução RE nº 3.587, de 17/12/2019 (DOU de 18/12/2019)

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.