



**UFSM**

**Tese de Doutorado**

**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**

**Ionara Regina Pizzutti**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

**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**

por

**Ionara Regina Pizzutti**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Área de  
Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria  
(UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de

**DOUTOR EM QUÍMICA**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

**Universidade Federal de Santa Maria**  
**Centro de Ciências Naturais e Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado  
**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**

Elaborada por  
**Ionara Regina Pizzutti**

Como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Química**  
**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Renato Zanella – Orientador**  
Universidade Federal de Santa Maria

---

**Profa. Dra. Rosana de Cássia de Souza Schneider**  
Universidade de Santa Cruz do Sul

---

**Profa. Dra. Martha Bohrer Adaime**  
Universidade Federal de Santa Maria

---

**Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins**  
Universidade Estadual de Campinas

---

**Profa. Dra. Carla Beatriz Grespan Bottoli**  
Universidade Estadual de Campinas

Santa Maria, Março de 2006

*“Seja bendito o nome de Deus, de eternidade a eternidade, porque Dele é a sabedoria e o poder; é Ele quem muda o tempo e as estações, remove reis e estabelece reis; Ele dá sabedoria aos sábios e entendimento aos inteligentes. A ti, ó Deus de meus pais, eu te rendo graças e te louvo, porque me deste sabedoria.”*

***Daniel 2:20-21,23***

*À Deus dou toda a honra e a glória, não apenas por esta conquista, mas por todas as que já tive e as que ainda terei!*

*Muito Obrigada por Teu amor, misericórdia e presença constantes em minha vida, sem os quais eu não conseguiria viver.*

*Dedico esta conquista à minha maravilhosa e vitoriosa mãe Maria Ione, que bem sei é um anjo que Deus colocou na minha vida, por ter lutado e se dedicado incondicional e incessantemente à nós, seus filhos, vivendo a nossa vida como se fosse a sua própria vida. Nos guiando e incentivando em cada choro, em cada queda, em cada vontade de desistir. Nos ensinando que a queda, o choro e a dor, fazem parte da vida, mas que com Deus em nossos corações, com a união e o amor da família e com muita coragem, sempre superaremos as pedras do caminho, seguindo em busca dos nossos objetivos, que hoje, pela graça de Deus, alcanço mais um deles.*

*Pelo ser humano maravilhoso que és, pela tua dedicação e amor verdadeiro, expresso não apenas em palavras, mas principalmente em ações, te ofereço esta conquista, o meu amor e o meu cuidado eternos.*

“Não são as perdas nem as quedas que podem fazer fracassar nossa vida, senão a falta de coragem para levantar-nos e seguir adiante” Samael Aun Weor

*À ti, minha amada filha Vitória Regina, que desde nenê teve que aprender a superar minha ausência e saudade constantes, dormindo com minha foto para amenizar a dor em seu pequeno grande coração, mesmo sem entender completamente o porque de tantas viagens.*

*À ti, que és o que tenho de mais precioso,*

*À ti, que és minha alegria a cada novo dia,*

*À ti, que és a minha própria vida, não te ofereço esta minha conquista, mas te dou algo mais valioso, o exemplo de como lutar e superar o sofrimento e os obstáculos da vida, para que tu possas alcançar as tuas próprias e inumeráveis conquistas, sempre colocando Deus em tua vida, sem O qual não há felicidade completa!*

**TE AMO PRA SEMPRE!**

*Ao meu marido Paulo Ricardo, e aos meus irmãos Rosa, Tayrone, Josué e Ana! Compartilho com vocês mais esta Vitória que Deus me concede, por todo carinho, compreensão, abdicção, palavras e ações de incentivo, de ajuda e de amor verdadeiro, dispensados à mim e à nossa Vitória Regina. Agradeço à Deus a existência de vocês em minha vida! Deus os abençoe e recompense hoje e sempre!*

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Renato Zanella agradeço não apenas a orientação neste estudo, mas principalmente o apoio, incentivo, companheirismo e amizade sinceros, o que é parte da personalidade desta pessoa tão verdadeira e “do bem”.
- ✓ Aos membros da banca, professores doutores Carol, Carla, Rosana, Martha, Renato, Edney e Érico, pela disposição em ler e dispensar tempo para avaliação da tese, isto é, pelas preciosas sugestões e discussões, que contribuíram em muito para o aperfeiçoamento deste estudo.
- ✓ À minha amada colega, em muito mãe e completamente amiga Profa. Dra. Martha B. Adaime, me faltam palavras que expressem corretamente meus sentimentos de admiração e gratidão, tanto pela profissional perfeita que és, mas também pelo ser humano justo e bondoso que és, que tanto me encheram de alegria, ânimo e bom exemplo ao longo de todas as minhas jornadas. Peço-te perdão pela minha inabilidade com as palavras, mas te dou meus sentimentos mais verdadeiros de carinho, amizade e lealdade eternos! Com certeza Deus continuará te abençoando e estará presente em todos os teus caminhos para sempre te dar todas as vitórias!
- ✓ Ao meu “*co-promotor*”, e mais do que isto, meu querido amigo Dr. André de Kok, que confiou e acreditou na minha capacidade, me dando esta oportunidade única de realizar este trabalho em um dos laboratórios mais competentes do mundo na área de análise de resíduos de pesticidas. Por todos os conselhos, discussões, troca de idéias, presença constante, além de todo apoio e cuidado durante minhas estadas na Holanda, meu muito obrigado e amizade sinceros.
- ✓ Aos amigos do grupo de pesquisa do VWA, Maurice, Marijke e Peter, que investiram seu tempo para a transferência de conhecimento e para a realização deste estudo.
- ✓ Aos meus amigos Dr. Gerard Sieswerda e Dr. Fake de Jonge, ex-diretor e ex- chefe do departamento de Pesquisa e Desenvolvimento do VWA, respectivamente, que oficialmente firmaram o acordo entre o LARP e sua instituição, permitindo a realização conjunta de pesquisas científicas.
- ✓ Ao Dr. Paul Peters e Dr. Hans Jeurig (VWA) que aprovou e concedeu o auxílio financeiro para a realização do “Projeto Soja”.
- ✓ Aos demais amigos do VWA Lia, Anneke, Gerrit, Dirk-Jan, Henk, Renske, Kees van Ede, Emile, Karin, Peter, Jos e Wilma, por me acolherem com carinho, sempre dispostos a ajudarem no que fosse preciso.
- ✓ Ao meu inestimável amigo Dr. Martien Spanjer (VWA), que desde minha primeira estada na Holanda nunca poupou esforços para me auxiliar no que fosse necessário, desde acolher-me com carinho em sua casa até me levar para velejar, para amenizar



a dor da saudade que apertava meu coração, e também me levar ao hospital, quando a dor física era o problema. Por tudo isto, lhe dei o apelido de “*Angel*”.

- ✓ Aos meus amigos Dr. Michelangelo Anastassiades, Dr. Amadeo Fernandez-Alba e Dr. Horácio Beldomênico, pelas contribuições bibliográficas e apoio.
- ✓ Ao meu muito querido amigo Dr. Steven Lehotay, por toda a força, apoio, incentivo, cuidado, preocupação constantes, além dos artigos e ensinamentos.
- ✓ Ao meu amigo do coração Rafael Vivian, que sempre esteve ao meu lado, longe ou perto, em todos os momentos deste trabalho. Sempre me dizendo muitas e lindas palavras de incentivo que realmente me fizeram acreditar que eu estava no caminho certo, principalmente acreditar que todo o sacrifício valeria a pena e que no final a Vitória Regina se orgulharia muito de mim. À ti, minha amizade e carinho eternos.
- ✓ Aos meus inesquecíveis amigos Kaka e Dudu, por todas as orações, incentivo, carinho, além do auxílio com as figuras, sabendo que, apesar da distância e da saudade sempre estaremos eternamente ligados por nossos sentimentos. Deus os abençoe!
- ✓ À Sandrinha e à Márcia que sempre se ofereceram para o que eu precisasse, e pela amizade e incentivo constantes.
- ✓ Ao Ademir e Valéria, pela amizade, gentileza e atenção desde a época da minha graduação.
- ✓ Ao querido amigo e incentivador Dr. Edgardo Medeiros, por toda a confiança em mim depositada e por todos os gestos e palavras de apoio.
- ✓ À todos os membros do LARP, que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.
- ✓ À Graci, Bárbara, Carol, Cátia, Rafael, Rose, Osmar e Cristine, por viverem comigo cada momento desta tese, momentos de nervosismo e apreensão, de decepção, questionamentos e de dor pela falta da Vitória Regina e de minha família, mas que agora se transformam em sentimentos de alegria e de celebração. Saibam que, sem o carinho, o auxílio, a amizade e os abraços, verdadeiros e desinteressados, eu não teria chegado ao fim desta etapa com sucesso. Um “muito obrigado” é pouco para recompensá-los por tudo que fizeram por mim, assim, ofereço à vocês também minha amizade, que apesar do tempo e da distância que um dia nos separarão, tenham certeza, nunca acabará, pois os verdadeiros sentimentos sempre sobrevivem. Deus, Àquele que tudo vê e sabe, certamente recompensará a cada um na medida e na hora apropriada.

## ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xx
LISTA DE APÊNDICES.....	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxvi
RESUMO.....	xxix
ABSTRACT.....	xxxí
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Soja.....	4
2.1.1 Origens e Expansão da Soja.....	4
2.1.2 Introdução da Soja no Brasil e no Rio Grande do Sul.....	5
2.1.3 Importância Econômica.....	6
2.1.3.1 Produção Mundial.....	7
2.1.3.2 Produção no Mercosul.....	10
2.1.3.3 Produção no Brasil.....	10
2.1.3.4 Produção no Estado do Rio Grande do Sul.....	14
2.1.3.5 Comparação da Produção de Soja no Mundo, Mercosul, Brasil e Rio Grande do Sul.....	16
2.1.3.6 Oferta e Demanda Mundial de Soja.....	16
2.1.3.7 Oferta e Demanda Nacional de Soja.....	18
2.1.4 Cultivo Transgênico.....	21
2.1.5 Cultivo Orgânico.....	22
2.1.6 Importância Nutricional.....	24
2.1.6.1 Composição da Soja.....	25
2.1.6.2 Benefícios para a Saúde.....	27
2.1.6.3 Ação dos Componentes da Soja na Prevenção e Combate de Doenças.....	28
2.1.7 Produtos Derivados da Soja.....	29
2.1.7.1 Processamento da Soja.....	30
2.2 Pesticidas.....	33
2.2.1 Limites Máximos de Resíduos.....	34
2.2.2 No Mundo e no Brasil.....	34
2.2.3 Toxicidade.....	35
2.2.4 No Cultivo da Soja.....	38
2.3 Preparo das Amostras para Análise de Resíduos de Pesticidas.....	38
2.3.1 Métodos de Extração.....	39
2.3.1.1 Método de Luke.....	39
2.3.1.2 Método Quechers.....	40
2.3.1.3 Métodos Modernos de Extração.....	42
2.3.2 Métodos de Purificação.....	44
2.4 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.....	46

2.4.1	Modos de Ionização.....	46
2.4.1.1	Ionização por Impacto de Elétrons (EI).....	46
2.4.1.2	Ionização Química (CI).....	47
2.4.2	Analisadores de Massas.....	49
2.4.2.1	Quadrupolo.....	49
2.4.3	Aplicações de GC-MS para Análise de Pesticidas em Alimentos.....	50
2.4.3.1	Identificação de Pesticidas.....	50
2.4.3.2	Monitoramento do Íon Seleccionado (SIM).....	52
2.4.3.3	Espectrometria de Massas <i>tandem</i> (MS/MS).....	54
2.4.3.4	Quantificação de Pesticidas.....	59
2.4.4	Novas Tendências em Análises de Resíduos de Pesticidas por GC-MS.....	62
2.5	Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS).....	63
2.5.1	Modos de Ionização.....	65
2.5.1.1	Ionização por <i>Eletrospray</i> (ESI).....	65
2.5.1.2	Ionização Química sob Pressão Atmosférica (APCI).....	65
2.5.1.3	Fotoionização sob Pressão Atmosférica (APPI).....	66
2.5.1.4	Dissociação Induzida por Colisão (CID).....	66
2.5.2	Aplicações de LC-MS para Análise de Pesticidas em Alimentos.....	67
2.6	Validação de Métodos.....	68
2.6.1	Linearidade e Curva Analítica.....	69
2.6.2	Exatidão.....	70
2.6.3	Precisão.....	70
2.6.4	Limite de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ).....	71
2.6.5	Seletividade.....	71
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	72
3.1	Instrumentação.....	72
3.2	Gases.....	74
3.3	Materiais.....	75
3.4	Solventes e Reagentes.....	75
3.5	Pesticidas Seleccionados.....	75
3.6	Seleção do Padrão Interno.....	75
3.7	Preparo das Soluções Analíticas.....	76
3.8	Validação dos Métodos de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) e com Acetona (Método de Luke modificado) para Análise Multirresíduo de Pesticidas em Soja.....	90
3.8.1	Determinação da Linearidade das Curvas Analíticas.....	90
3.8.2	Determinação da Estimativa do LOD e LOQ, dos Instrumentos e Métodos.....	90
3.8.3	Avaliação do Efeito Matriz dos Extratos de Soja nas Análises por GC e LC.....	91
3.8.4	Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado).....	92
3.8.5	Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	92

3.8.6	Ensaio de Fortificação e Extração com Acetona (Método de Luke modificado) para Avaliação da Recuperação.....	93
3.8.6.1	Fortificação antes da Etapa de Extração.....	93
3.8.6.2	Fortificação após a Etapa de Extração e Evaporação.....	94
3.8.7	Ensaio de Fortificação e Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) para Avaliação da Recuperação.....	95
3.8.7.1	Fortificação antes da Etapa de Extração.....	97
3.8.7.2	Fortificação após a Etapa de Extração e Evaporação.....	98
3.9	Desenvolvimento do Procedimento de Purificação por GPC.....	98
3.9.1	Ensaio n° 1.....	101
3.9.2	Ensaio n° 2.....	101
3.9.3	Ensaio n° 3.....	102
3.10	Procedimento Final de Purificação para os Extratos obtidos pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	102
3.11	Análises Cromatográficas.....	104
3.11.1	Condições de Análise por GC-MS (Modo SIM) para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	105
3.11.2	Condições de Análise por GC-MS/MS (Modo MRM) para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	106
3.11.3	Condições de Análise por LC-MS/MS para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	113
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	120
4.1	Seleção do Padrão Interno.....	120
4.2	Validação dos Métodos de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) e com Acetona (Método de Luke modificado) para Análise Multirresíduo de Pesticidas em Soja.....	120
4.2.1	Determinação da Estimativa do LOD e LOQ, dos Instrumentos e Métodos.....	120
4.2.1.1	GC-MS modo SIM.....	120
4.2.1.2	GC-MS/MS modo EI Positivo.....	130
4.2.1.3	GC-MS/MS modo CI Negativo.....	139
4.2.1.4	LC-MS/MS modo ESI Negativo.....	148
4.2.1.5	LC-MS/MS modo ESI Positivo.....	151
4.2.2	Linearidade das Curvas Analíticas.....	167
4.2.2.1	GC-MS modo SIM.....	167
4.2.2.2	GC-MS/MS modo EI Positivo.....	170
4.2.2.3	GC-MS/MS modo CI Negativo.....	173
4.2.2.4	LC-MS/MS modo ESI Positivo.....	176
4.2.2.5	LC-MS/MS modo ESI Negativo.....	181
4.3	Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado).....	182

4.4	Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	182
4.5	Ensaio de Fortificação e Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado) para Avaliação da Recuperação.....	183
4.5.1	Fortificação antes da Etapa de Extração.....	183
4.5.1.1	GC-MS modo SIM – Extração com Acetona.....	183
4.5.1.2	GC-MS modo SIM – Extração com Acetonitrila.....	185
4.5.1.3	GC-MS/MS modo CI Negativo – Extração com Acetona.....	191
4.5.1.4	GC-MS/MS modo CI Negativo – Extração com Acetonitrila.....	193
4.5.1.5	GC-MS/MS modo EI Positivo – Extração com Acetona.....	198
4.5.1.6	GC-MS/MS modo EI Positivo – Extração com Acetonitrila.....	201
4.5.1.7	LC-MS/MS modo ESI Negativo – Extração com Acetona.....	207
4.5.1.8	LC-MS/MS modo ESI Negativo – Extração com Acetonitrila.....	208
4.5.1.9	LC-MS/MS modo ESI Positivo – Extração com Acetona.....	212
4.5.1.10	LC-MS/MS modo ESI Positivo – Extração com Acetonitrila.....	215
4.5.2	Fortificação após a Etapa de Extração.....	221
4.5.2.1	GC-MS modo SIM.....	221
4.5.2.2	LC-MS/MS modo ESI Positivo.....	223
4.6	Efeito Matriz dos Extratos de Soja nas Análises por GC e LC.....	226
4.6.1	GC-MS (/MS).....	226
4.6.1.1	GC-MS modo SIM.....	226
4.6.1.2	GC-MS/MS modos EI Positivo e CI Negativo.....	227
4.6.2	LC-MS/MS.....	227
4.6.2.1	LC-MS/MS modo ESI Positivo.....	228
4.6.2.2	LC-MS/MS modo ESI Negativo.....	228
4.7	Desenvolvimento do Procedimento de Purificação por GPC.....	234
4.7.1	Ensaio n° 1.....	234
4.7.2	Ensaio n° 2.....	239
4.7.3	Ensaio n° 3.....	241
4.8	Procedimento Final de Purificação para os Extratos obtidos pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado).....	246
5	CONCLUSÕES.....	249
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	253
7	REFERÊNCIAS.....	254
8	APÊNDICES.....	265

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção e consumo mundial de soja, nas últimas cinco safras, em comparação com as demais oleaginosas.....	7
Tabela 2. Evolução da produção (milhões de ton) de soja, nos principais países produtores e previsão para a safra 2005/06.....	8
Tabela 3. Evolução da produtividade ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) de soja, nos principais países produtores, e previsão para a safra 2005/06.....	9
Tabela 4. Evolução da produção (milhões de ton) de soja, nos países produtores do Mercosul e previsão para a safra 2005/06. ....	10
Tabela 5. Evolução da produtividade ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) de soja, nos principais países produtores do Mercosul e previsão para a safra 2005/06. ....	10
Tabela 6. Área plantada no Brasil, das principais culturas produzidas, nas safras 2003/04 e 2004/05, e as variações correspondentes. ....	12
Tabela 7. Desempenho, em termos de área cultivada, produtividade e produção, nas safras 2003/04 e 2004/05, de todas as regiões do Brasil, e as respectivas variações. ....	13
Tabela 8. Produção (milhões de ton) de soja no mundo, Mercosul, Brasil e Rio Grande do Sul, na safra 2004/05.....	16
Tabela 9. Dados de exportação, importação e estoques finais mundiais (milhões de ton), das principais culturas oleaginosas, entre as safras de 2000/01 e 2004/05.....	17
Tabela 10. Valores absolutos (milhões de ton) e percentuais, da exportação de soja em grãos pelos principais países produtores, nas últimas 3 safras.....	18
Tabela 11. Composição do grão da soja (em cada 100 g).....	26
Tabela 12. Número de intoxicações, por diversos usos de pesticidas, no Rio Grande do Sul, de 1999 a 2003. ....	36
Tabela 13. Exposição de seres humanos e animais a pesticidas ou classe de pesticidas e seus efeitos. ....	37
Tabela 14. Comparação e breve descrição de alguns métodos modernos de extração.....	43
Tabela 15. Pesticidas analisados por GC-MS e GC-MS/MS, com informações de pureza, classe, grupo químico, classificação toxicológica, fórmula molecular <sup>160-162</sup> e MRL.....	77
Tabela 16. Pesticidas analisados por LC-MS/MS, com informações de pureza, solvente, classe, grupo químico, classificação toxicológica, fórmula molecular e MRL. ....	80
Tabela 17. Pesticidas analisados por GC-MS, modo de ionização CI negativo, modo de aquisição SIM, valores de $t_R$ , íons monitorados, segmento e <i>time window</i> .....	108
Tabela 18. Pesticidas analisados por GC-MS/MS, modo de ionização EI positivo e modo de aquisição MRM, $t_R$ , <i>dwell time</i> , íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições.....	109

Tabela 19. Pesticidas analisados por GC-MS/MS, modo de ionização CI negativo e modo de aquisição MRM, $t_R$ , <i>dwell time</i> , íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições. ....	111
Tabela 20. Pesticidas analisados por LC-MS/MS, modo de ionização ESI positivo e modo de aquisição MRM, valores dos $t_R$ , íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições. ....	115
Tabela 21. Pesticidas analisados por LC-MS/MS, modo de ionização ESI negativo e modo de aquisição MRM, valores dos $t_R$ , íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições. ....	119
Tabela 22. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM. ....	122
Tabela 23. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM. ....	123
Tabela 24. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM. ....	124
Tabela 25. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1. ....	126
Tabela 26. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em extrato 1 da soja. ....	127
Tabela 27. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em extrato 2 da soja. ....	128
Tabela 28. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM. ....	129
Tabela 29. Médias das áreas das injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo. ....	131
Tabela 30. Médias das áreas das injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo. ....	132
Tabela 31. Médias das áreas das 4 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo. ....	133
Tabela 32. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir das soluções 5,0; 2,5 e 1,0 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1. ....	135
Tabela 33. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	136

Tabela 34. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	137
Tabela 35. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo. ....	138
Tabela 36. Médias das áreas das 2 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. ....	141
Tabela 37. Médias das áreas das 3 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja obtido, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. ....	142
Tabela 38. Médias das áreas das 3 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. ....	143
Tabela 39. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1. ....	144
Tabela 40. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	145
Tabela 41. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	146
Tabela 42. Valores dos LOD e LOQ, em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. ....	147
Tabela 43. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em metanol, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	148
Tabela 44. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	149
Tabela 45. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	149
Tabela 46. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em metanol. ....	150
Tabela 47. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	150



Tabela 48. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	150
Tabela 49. Valores dos LOD e LOQ, em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, para os compostos analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	151
Tabela 50. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em metanol, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo. ....	153
Tabela 51. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo. ....	155
Tabela 52. Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo. ....	157
Tabela 53. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> em metanol. ...	159
Tabela 54. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	161
Tabela 55. Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	163
Tabela 56. Valores dos LOD e LOQ, em solvente e nos extratos da soja, obtidos com acetona e com acetonitrila, para os compostos analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo. ....	165
Tabela 57. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	168
Tabela 58. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	169
Tabela 59. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	171
Tabela 60. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	172
Tabela 61. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	174

Tabela 62. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	175
Tabela 63. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	177
Tabela 64. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	179
Tabela 65. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 1 da soja. ....	181
Tabela 66. Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL <sup>-1</sup> no extrato 2 da soja. ....	182
Tabela 67. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração pelo método da acetona, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por GC-MS modo SIM.....	184
Tabela 68. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por CG-MS modo SIM.....	186
Tabela 69. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração pelo método da acetona, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por CG-MS/MS modo CI negativo.....	192
Tabela 70. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por CG-MS/MS modo CI negativo. ....	194
Tabela 71. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração pelo método da acetona, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> , com os pesticidas analisados por CG-MS/MS modo EI positivo. ....	200
Tabela 72. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por CG-MS/MS modo EI positivo.....	202
Tabela 73. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração pelo método da acetona, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	207
Tabela 74. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo. ....	208

Tabela 75. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração pelo método da acetona, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.....	213
Tabela 76. Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ <sub>m</sub> , obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg <sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.....	217
Tabela 77. Média dos percentuais de recuperação e RSD%, dos pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, ao nível de 100 µg kg <sup>-1</sup> , submetidos a etapa de purificação, e analisados por GC-MS modo SIM.....	221
Tabela 78. Média dos percentuais de recuperação e RSD%, dos pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, ao nível de 100 µg kg <sup>-1</sup> , submetidos a etapa de purificação, e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.....	224
Tabela 79. Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, a partir de soluções preparadas em isooctano/tolueno 9:1 e nos extratos 1 e 2 da soja.....	229
Tabela 80. Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, a partir de soluções preparadas em isooctano/tolueno 9:1 e nos extratos 1 e 2 da soja.....	230
Tabela 81. Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, a partir de soluções preparadas em isooctano/tolueno 9:1 e nos extratos 1 e 2 da soja.....	231
Tabela 82. Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir de soluções preparadas em metanol e nos extratos 1 e 2 da soja.....	232
Tabela 83. Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, a partir de soluções preparadas em metanol e nos extratos 1 e 2 da soja.....	234
Tabela 84. Comparação entre os percentuais médios de recuperação e RSD%, apresentados pelas colunas PLgel e Phenogel, para 36 pesticidas em óleo de soja, submetidos à purificação por GPC e analisados por LC-MS/MS modo ESI +.....	240
Tabela 85. Percentuais de recuperação, média e RSD%, da solução analítica 40 ng mL <sup>-1</sup> dos 36 pesticidas (n=6) e da solução de óleo de soja contendo os 36 pesticidas (n=6) ao serem submetidos à purificação por GPC com coluna PLgel.....	242
Tabela 86. Percentuais de recuperação e efeito matriz apresentado pelos pesticidas, quando extraídos pelo método da acetona e da acetonitrila, com e sem GPC, e posteriormente analisados por LC-MS/MS.....	247

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição territorial mundial de produção de soja (em toneladas), na safra 2004/05, onde o número entre parênteses refere-se ao número de países que produzem soja dentro do intervalo especificado. Fonte: Organização do Alimento e Agricultura (FAO).....	7
Figura 2. Representação da produção mundial de soja na safra 2004/05. Fonte: USDA.....	8
Figura 3. Cartograma da produção de soja (em toneladas) no Brasil, na safra 2004/05.....	14
Figura 4. Cartograma da produção de soja (em toneladas) no estado do Rio Grande do Sul, na safra 2004/05.....	15
Figura 5. Representação da evolução da área colhida, produção, produtividade de soja, no Rio Grande do Sul.....	16
Figura 6. Exportação de alimentos derivados da soja, na safra 2004/05. Fonte: USDA.....	18
Figura 7. Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para o grão de soja, da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: ABIOVE/CONAB.....	19
Figura 8. Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para farelo de soja, da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE)/CONAB.....	20
Figura 9. Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para o óleo de soja (bruto + refinado), da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: ABIOVE/CONAB.....	20
Figura 10. Receita (US\$ milhões) do complexo soja, individualmente para grão, farelo e óleo, de 1992 a 2005. Fonte: Secretaria de Comércio Exterior (SECEX).....	20
Figura 11. Consumo mundial de proteína, proveniente de vários produtos oleaginosos, no ano de 2004. Fonte: USDA.....	31
Figura 12. Representação do processamento da soja para produção de produtos alimentícios e não alimentícios derivados da soja. Fonte: Anuário da soja 2000.....	32
Figura 13. Classificação toxicológica das formulações de pesticidas.....	37
Figura 14. Representação do método original de Luke.....	41
Figura 15. Esquema da seqüência do método Quechers.....	42
Figura 16. Análise por GC-MS de 4 pesticidas selecionados, na concentração de 0,02 mg kg <sup>-1</sup> , sob condições de EI (traço contínuo) e de NCI (tracejado)..	48
Figura 17. Análise de uma amostra de pimenta, contendo cloropirifós, através de GC-MS e GC-MS/MS.....	56
Figura 18. Seleção das massas para quantificação e do espectro MS/MS, a partir dos cromatogramas dos íons selecionados, de uma amostra de pimenta contendo (A) metamidofós e diclorvós, e (B) nuarimol e dicofol.....	58

- Figura 19. Comparação das curvas analíticas de metamidofós, preparadas em extrato da matriz e em solvente puro..... 60
- Figura 20. Estruturas químicas de pesticidas empregados a um longo tempo (metamidofós e metiocarbe), e de novos pesticidas (azoxistrobina e espinosade)..... 68
- Figura 21. Materiais utilizados para a execução do método de extração com acetona, a) tubos de PTFE b)homogeneizador Polytron, c) interior da centrífuga e d) extrato final..... 95
- Figura 22. Representação esquemática do método de análise de resíduos de pesticidas em grão de soja, utilizando o método extração com acetona (método de Luke modificado)..... 96
- Figura 23. Alguns materiais utilizados para a execução do método de extração com acetonitrila, a) frascos com *dispensers*, b) tubos de PTFE, c) *holders* da centrífuga e d) evaporador Rapidvap..... 99
- Figura 24. Representação esquemática do método de análise de resíduos de pesticidas em grão de soja, utilizando o método extração com acetonitrila (método Quechers modificado)..... 100
- Figura 25. Sistema completo de GPC equipado a) com sistema de HPLC, b) detector DAD, c) coletor de frações e d) detector ELSD, utilizado para purificação dos extratos de soja..... 104
- Figura 26. Esquema da sequência de injeção no cromatógrafo a gás (GC-MS), onde: BS: branco do solvente; PS: padrão em solvente ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); BM: branco da matriz; PM: padrão em matriz ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); F100-ext 1: fortificação ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F50-ext 1: fortificação ao nível de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F10-ext 1: fortificação ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato..... 106
- Figura 27. Esquema da sequência de injeção no cromatógrafo a gás (GC-MS/MS) e a líquido (LC-MS/MS), onde: BS: branco do solvente; PS: padrão em solvente ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); BM: branco da matriz; PM: padrão em matriz ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); F100-ext 1: fortificação ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F50-ext 1: fortificação ao nível de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F10-ext 1: fortificação ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato..... 113
- Figura 28. Cromatograma total dos 52 pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, quando em soluções analíticas  $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$  preparadas em A) extrato 1 da soja; B) extrato 2 da soja e C) solvente orgânico (isooctano/tolueno 9:1)..... 187
- Figura 29. Cromatograma dos pesticidas hexaclorobenzeno e endossulfam-alfa, analisados por GC-MS modo SIM, quando em soluções analíticas no extrato 1 da soja, nas concentrações de A)  $10,0 \text{ ng mL}^{-1}$ ; B)  $5,0 \text{ ng mL}^{-1}$ ; C)  $2,5 \text{ ng mL}^{-1}$ ; D)  $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$ ; E)  $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ ; F)  $0,25 \text{ ng mL}^{-1}$  e G)  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ ..... 188
- Figura 30. Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo SIM para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes) e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes), extraída pelo método da acetona..... 189

- Figura 31. Cromatogramas MRM para clorpirifós obtidos por GC-MS modo SIM, por ambos os métodos de extração, para A) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 2 da soja; B) extrato 2 da soja “branco”; C) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; D)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e E)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  ..... 190
- Figura 32. Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para A) extrato 2 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes) e D)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes), extraídos pelo método da acetonitrila..... 195
- Figura 33. Cromatogramas MRM para clorpirifós A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para C) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 2 da soja; D) extrato 2 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; F)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e G)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraída pelo método da acetonitrila..... 196
- Figura 34. Cromatogramas MRM para deltametrina A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para C) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 2 da soja; D) extrato 2 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; F)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e G)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraída pelo método da acetonitrila..... 197
- Figura 35. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetona e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado..... 199
- Figura 36. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetonitrila e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado..... 203
- Figura 37. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelos métodos da acetonitrila e da acetona, e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado..... 203
- Figura 38. Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo EI positivo para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e D)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona..... 205
- Figura 39. Cromatogramas MRM para deltametrina A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por GC-MS/MS modo EI positivo para C) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 1 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; F)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e G)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraída pelo método da acetona..... 206
- Figura 40. Cromatogramas totais obtidos por LC-MS/MS modo ESI negativo, para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e D)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona..... 210

- Figura 41. Cromatogramas MRM para fipronil A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por LC-MS/MS modo ESI negativo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetona..... 211
- Figura 42. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetona e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado..... 212
- Figura 43. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetonitrila e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado..... 215
- Figura 44. Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelos métodos da acetonitrila e da acetona, e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.....216
- Figura 45. Cromatogramas totais obtidos por LC-MS/MS modo ESI positivo, para A) extrato 2 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; C) 50 µg kg<sup>-1</sup> (atenuado 10 vezes) e D) 100 µg kg<sup>-1</sup> (atenuado 10 vezes), extraídos pelo método da acetonitrila..... 219
- Figura 46. Cromatogramas MRM para metomil A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por LC-MS/MS modo ESI positivo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetonitrila..... 220
- Figura 47. Quantidades absolutas de gordura injetada a) 100 ng, b) 10 ng, c) 1 mg, d) 100 µg, e) 10 µg e f) 1 µg, no sistema de GPC com coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 235
- Figura 48. Quantidades absolutas de gordura injetada a) 100 ng, b) 10 ng, c) 1 mg, d) 100 µg, e) 10 µg e f) 1 µg, no sistema de GPC com coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector ELSD.....235
- Figura 49. Tempos de retenção obtidos para a) acrinatrina e b) bifenila, ao injetar-se 100 µL de solução 10 µg mL<sup>-1</sup> de cada composto e análise em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 236
- Figura 50. Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução de óleo de soja 50 mg mL<sup>-1</sup>, quando analisada em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 237

- Figura 51. Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução analítica 40 ng mL<sup>-1</sup> de 36 pesticidas quando analisados em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm).....237
- Figura 52. Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução de óleo de soja 50 mg mL<sup>-1</sup>, quando analisada em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector ELSD..... 238
- Figura 53. Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução analítica 40 ng mL<sup>-1</sup> de 36 pesticidas quando analisados em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector ELSD..... 238
- Figura 54. Cromatograma obtido ao injetar-se 6 vezes um volume de 100 µL, de uma solução contendo 50 mg mL<sup>-1</sup> de óleo de soja e 36 pesticidas na concentração de 40 ng mL<sup>-1</sup>, no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 241
- Figura 55. Cromatograma do extrato do grão de soja obtido pelo método de Luke, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 243
- Figura 56. Cromatograma da solução de óleo de soja 1 mg mL<sup>-1</sup>, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 243
- Figura 57. Cromatograma da mistura de solventes (acetona, diclorometano e éter de petróleo 1:1:1), utilizado na extração pelo método de Luke, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 244
- Figura 58. Cromatograma do extrato do grão de soja obtido pelo método Quechers, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, em 0,5 mL min<sup>-1</sup> de diclorometano e detector DAD (λ = 230 nm)..... 245
- Figura 59. Cromatogramas obtidos a partir do sistema de GPC (Detecção DAD), quando injetados a) 5 mg do extrato 1 da soja fortificada com solução analítica contendo acrinatrina (1 µg mL<sup>-1</sup>), bifenila (1 µg mL<sup>-1</sup>) e tolueno (1%), b) 5 mg do extrato 1 da soja “branco”, c) solução analítica contendo acrinatrina (1 µg mL<sup>-1</sup>), bifenila (1 µg mL<sup>-1</sup>) e tolueno (1%)..... 248
- Figura 60. Cromatogramas obtidos a partir do sistema de GPC (Detecção DAD), quando injetados a) 5 mg do extrato 1 da soja “branco”, b) 5 mg do extrato 2 da soja “branco”, c) solução analítica contendo acrinatrina (10 µg mL<sup>-1</sup>) e tolueno (1%).....248



**LISTA DE APÊNDICES**

Apêndice 1. Fórmulas estruturais dos pesticidas presentes nas Tabelas 15 e 16...	265
Apêndice 2. Ensaio de Recuperação.....	285
Apêndice 3. Princípio de Funcionamento do Detector ELSD.....	287
Apêndice 4. Parâmetros das Curvas Analíticas para os Pesticidas presentes nas Soluções Analíticas preparadas em Solventes Orgânicos.....	288
Apêndice 5. Resumos dos parâmetros das curvas analíticas, $r^2$ e faixa linear.....	294
Apêndice 6. Cálculos da $R_s$ e do Número de Pratos (N) demonstrados pela Coluna PLgel e pela Coluna Phenogel.....	295
Apêndice 7. Cálculo da Quantidade de Gordura Extraída da Soja, pelos Métodos da Acetona e Acetonitrila, em Comparação com a Quantidade Teórica a ser Extraída.....	297

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
- aC - Antes de Cristo
- AMPA – Ácido fosfônico amino metílico, do inglês *Amino methyl phosphonic acid*
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APCI – Ionização química sob pressão atmosférica do inglês, *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*
- API – Ionização sob pressão atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Ionization*
- APPI – Fotoionização sob pressão atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Photoionization*
- AVC – Acidente vascular cerebral
- CCPR – Comitê do *Codex Alimentarius* sobre resíduos de pesticidas, do inglês *Codex Alimentarius Committee on Pesticide Residues*
- CID – Dissociação induzida por colisão, do inglês *Collision Induced Dissociation*
- CI – Ionização química, do inglês *Chemical Ionization*
- CIT – Centro de Informações Toxicológicas
- CONAB – Conselho Nacional do Abastecimento
- d.i. – Diâmetro interno
- DAD – Detecção por Arranjo de Diodos, do inglês *Diode Array Detection*
- DI – Imersão direta, do inglês *Direct Immersion*
- DNA – Ácido desoxirribonucléico, do inglês *Desoxiribonucleic Acid*
- ECD – Detector por captura de elétrons, do inglês *Electron Capture Detector*
- EI – Ionização por impacto de elétrons, do inglês *Electron Impact Ionization*
- ELL – Extração Líquido-Líquido, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*
- ELSD – Detector de dispersão de luz por evaporação, do inglês *Evaporative Light Scattering Detector*
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EPA – Agência de Proteção Ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*
- ESI – Ionização por eletrospray, do inglês *Electrospray Ionization*
- EU – União Européia, do inglês *European Union*
- EUA – Estados Unidos da América
- FAO – Organização do Alimento e Agricultura, do inglês *Food and Agriculture Organization*

FDA – Administração de Alimentos e Drogas, do inglês *Food and Drug Administration*

FPD – Detector fotométrico de chama, do inglês *Flame Photometric Detector*

GAP – Boas Práticas Agrícolas, do inglês *Good Agricultural Practice*

GC – Cromatografia Gasosa, do inglês *Gas Chromatography*

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, do inglês *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*

GPC – Cromatografia por permeação em gel, do inglês *Gel Permeation Chromatography*

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IS – Padrão interno, do inglês *Internal Standard*

ITC - Centro Internacional do Comércio, do inglês *International Trade Center*

ITD – Detector por aprisionamento de íons, do inglês *Ion Trap Detector*

JMPR – Reunião FAO/WHO sobre resíduos de pesticidas, do inglês *Joint Meeting on Pesticide Residues*

LC – Cromatografia Líquida, do inglês *Liquid Chromatography*

LC-MS – Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas, do inglês *Liquid Chromatography- Mass Spectrometry*

LDL – Lipoproteína de baixa densidade, do inglês *Low Density Lipoprotein*

LLP – Partição Líquido-Líquido, do inglês *Liquid-Liquid Partition*

LOD – Limite de detecção, do inglês *Limit of Detection*

LOQ – Limite de quantificação, do inglês *Limit of Quantitation*

LVI – Injeção de grandes volumes , do inglês *Large Volume Injection*

$m/z$  – Razão massa/carga, do inglês *Mass to Charge Ratio*

MAE – Extração assistida por microondas, do inglês *Microwave-Assisted Extraction*

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento

MERCOSUL - Mercado Comum do Sul

MRL – Limite máximo de resíduo, do inglês *Maximun Residue Limit*

MRM – Monitoramento de reações múltiplas, do inglês *Multiple Reaction Monitoring*

MS – Espectrometria de massas, do inglês *Mass Spectrometry*

MS/MS – Espectrometria de massas *tandem*, do inglês *Tandem Mass Spectrometry*

MSPD – Dispersão da matriz em fase sólida, do inglês *Matrix Solid Phase Dispersion*

N – Número de pratos como medida da eficiência do sistema cromatográfico

NCI – Ionização química no modo negativo, do inglês *Negative Chemical Ionization*

NPD – Detector de nitrogênio e fósforo, do inglês *Nitrogen and Phosphorus Detector*

PCI – Ionização química no modo positivo, do inglês *Positive Chemical Ionization*

PDMS – Polidimetilsiloxano

PEI – Ionização por impacto de elétrons no modo positivo, do inglês *Positive Electron Impact Ionization*

PLE – Extração líquida pressurizada, do inglês *Pressurized Liquid Extraction*

PTFE – Politetrafluoretileno - Teflon®

PTV – Vaporização com temperatura programada, do inglês *Programmed Temperature Vaporisation*

Quechers – Rápido, fácil, econômico, robusto e seguro, do inglês *Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe*

r<sup>2</sup>- Coeficiente de determinação

Rs – Resolução entre dois picos

RSD – Desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*

S/N – Razão sinal/ruído, do inglês *Signal to Noise Ratio*

SBSE – Extração sortiva por barra de agitação, do inglês *Stir Bar Sorptive Extraction*

SC – Supercrítico, do inglês *Supercritical*

SECEX – Secretaria de Comércio Exterior

SFE – Extração por fluido supercrítico, do inglês *Supercritical Fluid Extraction*

SIM – Monitoramento de íon selecionado, do inglês *Selected Ion Monitoring*

SPE – Extração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Extraction*

SPME – Microextração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Micro-extraction*

TOF – Tempo de voo, do inglês *Time of Flight*

t<sub>R</sub> – Tempo de retenção

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, do inglês *United States Department of Agriculture*

UV – Ultravioleta

VD – Valor diário

WHO – Organização Mundial da Saúde, do inglês *World Health Organization*

λ – Comprimento de onda

## RESUMO

Tese de Doutorado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

### **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**

Autora: Ionara Regina Pizzutti

Orientador: Prof. Dr. Renato Zanella

Santa Maria, Março de 2006

Devido a complexidade da matriz de grãos de soja e das baixas concentrações dos pesticidas presentes, há uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos eficientes e confiáveis para a identificação e quantificação de contaminantes.

Assim, nesse estudo avaliou-se a faixa de linearidade das curvas analíticas (7 níveis de concentração e 6 injeções cada), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), efeito matriz, bem como a precisão e a exatidão (em termos de percentual de recuperação), para 221 pesticidas, analisados e validados por dois diferentes métodos de extração (Luke e Quechers modificados), e também por diferentes técnicas cromatográficas (GC e LC) hifenadas à Espectrometria de Massas (MS). Ainda, desenvolveu-se um método de purificação por Cromatografia por permeação em gel (GPC), para purificação dos extratos da soja.

Para isso, efetuou-se a fortificação da soja moída, com soluções contendo 221 pesticidas ao total (52 analisados por GC e 169 por LC), em 3 níveis de fortificação (10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), 6 réplicas para cada nível, e aplicou-se os dois métodos de extração. A extração pelo método de Luke modificado consistiu na pesagem de 5,0 g da matriz, adição de 10 mL de água destilada e desionizada e repouso por 2 horas, onde em seguida, foi adicionado 100 mL de uma mistura de acetona, éter de petróleo e diclorometano (1:1:1) e 15 g de sulfato de sódio. Essa mistura foi levada para homogeneização em homogeneizador Polytron por cerca de 1 min e finalmente, centrifugada por outros 3 min. Para a aplicação do método Quechers, pesou-se 2,0 g da matriz, colocou-se 10 mL de água destilada e

desionizada, deixada em repouso por 2 horas, onde em seguida adicionou-se 20 mL de acetonitrila e procedeu-se a agitação manual e vigorosa, por cerca de 45 segundos. Acrescentou-se 2,0 g de sulfato de magnésio anidro e 2,5 g de acetato de sódio anidro, repetindo-se a agitação. Foram, posteriormente, centrifugados por 1 minuto e o extrato foi transferido para outro tubo já contendo 2,0 g de sulfato de magnésio anidro, repetindo a agitação e a centrifugação.

Para os pesticidas a serem determinados por GC, um volume de 100  $\mu\text{L}$  de cada extrato foi injetado no sistema de GPC, que consistiu em um HPLC contendo amostrador automático, forno para coluna, 2 colunas PLgel, detector por arranjo de diodos, coletor automático de frações, detector por dispersão de luz por evaporação e *workstation*, onde o eluente foi o diclorometano, e a fração do eluato contendo os pesticidas foi coletada entre 17,5 e 27,5 min.

Após evaporação e reconstituição em 1 mL de isooctano/tolueno (9:1) contendo bromofós metílico 4 ng mL<sup>-1</sup> como padrão interno, os extratos foram analisados por GC-MS e GC-MS/MS.

Para aquelas realizadas por LC-MS/MS não foi necessária a aplicação do procedimento de purificação. Assim, os extratos foram evaporados e reconstituídos em metanol, e em seguida analisados por LC-MS/MS.

Em geral, os valores de LOD, LOQ e  $r^2$ , obtidos por GC, foram influenciados pela utilização de extratos da matriz para o preparo das soluções analíticas, o que não ocorreu com aqueles obtidos por LC-MS/MS, demonstrando o menor efeito da matriz sobre esta técnica. Dentre as técnicas de GC-MS, a GC-MS NCI modo SIM mostrou-se apropriada para análise multirresíduos de pesticidas, conciliando sensibilidade e seletividade adequados, o que promoveu boa quantificação de 85% dos compostos. LC-MS/MS modo ESI positivo possibilitou a determinação de 155 pesticidas em apenas uma análise, promovendo LOQ<sub>m</sub> de 10 ou 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , para  $\approx$  80% dos compostos.

Portanto, concluiu-se que, a técnica desenvolvida de purificação foi eficiente para a purificação dos extratos da soja e que ambos métodos de extração apresentaram desempenhos satisfatórios, dependendo da técnica de detecção utilizada. Comparando-se as técnicas de GC com LC-MS/MS, esta última é, sem dúvida, aquela mais eficiente para análise multirresíduos de pesticidas, tanto pela robustez e sensibilidade do instrumento, como pela possibilidade de determinação de um grande número de pesticidas em uma única análise.

**ABSTRACT**

Doctorate Thesis  
Graduate Program in Chemistry  
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

**EXTRACTION METHODS VALIDATION AND GPC CLEAN UP METHOD  
DEVELOPMENT FOR MULTIRESIDUE ANALYSIS OF PESTICIDES IN  
SOYBEANS BY GC-MS, GC-MS/MS AND LC-MS/MS**

**Author: Ionara Regina Pizzutti**

Advisor: Prof. Dr. Renato Zanella

Santa Maria, March, 2006

Due to the complexity of the soybean matrix and the very low pesticide concentrations expected for these samples, it is really necessary to develop efficient and reliable analytical methods to identify and quantify their residues.

In this study, an evaluation and validation was performed of the linear range of the analytical curves (7 concentration levels and 6 injections each), detection limit (LOD), quantification limit (LOQ), matrix effect, as well as precision (as RSD%) and accuracy (as recovery percent), for 221 pesticides, analyzed by 2 different extraction methods (modified Luke and Quechers) and also by different chromatographic techniques (GC and LC) coupled with mass spectrometry (MS). Furthermore, a clean up method by gel permeation chromatography (GPC) was developed for soybean extract purification.

To that end, milled and homogenized soybean was spiked with 221 pesticides (52 analyzed by GC and 169 by LC), at 3 different spiking levels (10, 50 and 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 6 replicates at each level) and extracted by 2 different methods. Applying the modified Luke method, 10 mL of water was added to 5.0 g of soybean matrix and the samples were allowed to stand for 2 hours. A volume of 100 mL of a mixture of acetone, dichloromethane and light petroleum ether (1:1:1) and anhydrous sodium sulfate (15 g) were added, the samples were extracted with a Polytron homogeniser for 1 min and finally centrifuged for 3 min. Applying the modified Quechers method, 4 mL of water was added to 2.0 g of soybean matrix and the

samples were allowed to stand for 2 hours. A volume of 20 mL of acetonitrile was added and the tubes were vigorously shaken by hand for 45 s. The tubes were uncapped, 2 g of anhydrous magnesium sulfate and 2.5 g of sodium acetate were added, the shaking procedure was repeated and the extract was centrifuged for 1 min. The upper layer of the extracts was transferred to another tube, containing 2 g of anhydrous magnesium sulfate, and the shaking and centrifugation procedures were repeated.

Prior to GC determination, a volume of 100  $\mu\text{L}$  of each extract (reconstituted in 1 mL dichloromethane) was injected into a GPC system, consisting of a HPLC pump, autosampler, column oven, 2 PLgel columns, DAD detector, ELSD detector, automated fraction collector and computer workstation. Dichloromethane was used as eluent (flow rate,  $0.75 \text{ mL min}^{-1}$ ) and the pesticide fraction was collected between 17.5 and 27.5 min.

After evaporation and reconstitution with 1 mL of iso-octane/toluene (9:1), containing  $4.0 \text{ ng mL}^{-1}$  bromophos-methyl (internal standard), extracts were analyzed by GC-MS and GC-MS/MS.

The clean up procedure was not necessary for LC-MS/MS analysis, so, the extracts were reconstituted in methanol and directly injected into the LC-MS system.

In general, LOD, LOQ and  $r^2$  results, obtained from GC, were affected by standards prepared in matrix extract compared to the preparation in solvent, which was not observed with results obtained from LC-MS/MS, showing a considerably lower matrix effect. Among the GC-MS techniques, the GC-MS NCI SIM mode was most appropriate for multiresidue pesticide analysis, conciliating sensitivity and acceptable selectivity, and allowing good quantification of 85% of the target compounds. ESI positive mode LC-MS/MS allowed determination of 155 pesticides in one chromatographic analysis, generating  $\text{LOQ}_m$  values of 10 or  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , for ca 80% of the pesticides studied.

Hence, it is possible to conclude, that the GPC *clean up* method developed was efficient to purify soybean extracts and that both extraction methods evaluated showed good performance, depending on which detection technique was to be used. Comparing GC and LC-MS/MS, there is no doubt that the latter was more efficient for pesticide multiresidue analysis, taking into account both robustness and sensitivity. Also, the possibility to perform the determination of a large number of pesticides in just a single chromatographic analysis is another major advantage.



## 1 INTRODUÇÃO

A revolução sócio-econômica e tecnológica protagonizada pela soja no Brasil pode ser comparada ao fenômeno ocorrido com a cana de açúcar no Brasil colônia e do café no Brasil Império<sup>1</sup>.

A soja é o quarto grão mais produzido no mundo, atrás apenas de milho, trigo e arroz, e é aquele com o maior conteúdo protéico. Além de seu potencial como nutriente, tanto para os seres humanos como para os animais, essa cultura também enriquece o solo com nitrogênio através de processos biológicos. Somente quatro países são responsáveis por praticamente 90% da produção mundial, sendo eles Estados Unidos (EUA), Brasil, Argentina e China. Ao longo dos últimos anos têm ocorrido um aumento da produção desse grão, em todos os continentes, bem como do processamento e da importação e exportação do grão dessa oleaginosa. Entretanto, as doenças da soja causadas por fungos, bactérias, nematóides e vírus, entre outros, são fatores que limitam uma produção ainda mais elevada<sup>2,3</sup>.

Assim, um dos procedimentos mais comuns é a aplicação de pesticidas, em várias etapas do cultivo. Atualmente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite a utilização de mais de 300 formulações, contendo mais de 130 diferentes pesticidas ou misturas de pesticidas, para o cultivo dessa oleaginosa<sup>4</sup>.

Os pesticidas fazem parte de um grande grupo de compostos orgânicos, que apresentam propriedades físico-químicas extremamente diversificadas e que são amplamente utilizados para o controle ou prevenção de doenças decorrentes de pragas e/ou ervas daninhas. Ainda quando aplicados de acordo com as Boas Práticas Agrícolas (GAP) e em concentrações que respeitam os limites máximos de resíduos (MRL) estabelecidos, podem deixar resíduos de pesticidas identificáveis e quantificáveis, podendo levar a população consumidora a intoxicação crônica comprometendo a segurança alimentar<sup>5</sup>.

Por outro lado, a problemática das atuais barreiras alfandegárias e fitossanitárias em todo o mundo, exige um controle cada vez mais rigoroso no sentido de identificar-se e quantificar-se corretamente os resíduos de pesticidas presentes nos alimentos, bem como a comprovação da ausência de pesticidas proibidos para um cultivo específico, demonstrando aos consumidores que, os alimentos por eles ingeridos obedecem às normas de segurança alimentar e não representam riscos à sua saúde e nem ao meio ambiente.

Portanto, há uma pressão crescente, por parte dos governos e dos setores privados, para o aperfeiçoamento do desempenho analítico para as análises de resíduos de pesticidas (pois as concentrações dos analitos são geralmente muito baixas e as amostras muito complexas), exigindo aumento da eficiência e diminuição do custo e do tempo das análises<sup>6</sup>.

Nesse contexto, a Química Analítica tem uma posição essencial, pois se aplica em uma grande variedade de diferentes e importantes áreas conectadas aos pesticidas, (i) estabelecendo “níveis seguros”, bem como gerando informação adicional para o estabelecimento do mecanismo básico de toxicidade; (ii) rastreando esses compostos na cadeia alimentar; (iii) dando suporte para o estabelecimento dos níveis regulatórios, ou seja, dos limites máximos de resíduos; e (iv) determinando a presença de pesticidas suspeitos e/ou seus metabólitos nos componentes dos alimentos<sup>7</sup>.

As análises multirresíduos de pesticidas em alimentos têm sido tradicionalmente realizadas por Cromatografia Gasosa (GC), acoplada ou não à Espectrometria de Massas (MS), devido a suas excelentes características, de eficiência de separação cromatográfica, sensibilidade, bem como poder de confirmação. Até o presente momento, a maioria dos pesticidas investigados em amostras alimentares têm sido inseticidas, acaricidas e fungicidas, os quais, em geral, são analisados de forma adequada por GC. Entretanto, uma grande quantidade de pesticidas bem conhecidos e freqüentemente aplicados vêm sendo banidos da União Européia como consequência da Diretiva 91/414/EEC, que visa à colocação de alimentos seguros no mercado. Então, novos ingredientes ativos estão sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos, com características físico-químicas que requerem a análise por Cromatografia Líquida. Essa técnica, acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS), permite uma determinação rápida e eficiente de muitos compostos que tem sido pouco investigados em alimentos, até o presente momento, ou determinados com algumas dificuldades pelo uso laborioso e lento de técnicas de GC e LC convencionais. Então, embora GC-MS e LC-MS sejam técnicas complementares, há uma clara tendência para o aumento do número de aplicações da LC-MS nas análises de resíduos de pesticidas, tanto nos métodos multirresíduos como nos métodos específicos<sup>8</sup>.

A confirmação dos resultados analíticos, o qual é um problema tão antigo quanto as análises de resíduos de pesticidas, é ainda essencial, e os métodos

analíticos estão continuamente incorporando novos avanços para melhorar a confiabilidade dos resultados<sup>7</sup>.

Assim, este estudo objetivou a comparação, a otimização e a validação de dois métodos multirresíduos de análise de pesticidas atualmente mais empregados em laboratórios de todo mundo, método de Luke modificado<sup>9</sup> e método Quechers modificado<sup>10</sup>, para a análise de 221 pesticidas (permitidos ou não), a fim de estabelecer-se o método de extração de pesticidas mais apropriado para a cultura da soja. Devido à complexidade da matriz, em termos da presença de um elevado teor de gordura, o que dificulta em muito sua análise pois pode influenciar grandemente o desempenho dos instrumentos e comprometer a precisão e a exatidão de todo o processo analítico, poucos laboratórios realizam análise de pesticidas nessa matriz. Por isso, também se objetivou o desenvolvimento de um método de purificação, que fosse eficiente, de simples execução e automatizado, para a eliminação dos interferentes da matriz, para posterior análise por GC-MS, GC-MS/MS e LC-MS/MS.

Grande parte da soja produzida no Brasil, cerca de 19 milhões de ton na safra 2004/05, é exportada para vários países em diferentes continentes. Com a aplicação desses métodos analíticos validados, para o controle da qualidade da soja, em termos da presença e da concentração de resíduos de pesticidas, busca-se também a diminuição das barreiras fitossanitárias (alfandegárias) impostas por países importadores à soja brasileira, como o fato ocorrido em 2004 com os carregamentos barrados na China.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Soja

#### 2.1.1 Origens e Expansão da Soja<sup>11,12</sup>

A soja que hoje é cultivada (*Glycine Max (L.) Merrill*) é muito diferente daquela dos seus ancestrais, que eram plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtse (amarelo), na China.

Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais, entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China.

Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milho, era considerada um grão sagrado, com direito a cerimônias ritualísticas na época da semeadura e da colheita. As primeiras citações do grão aparecem no período entre 2883 e 2838 aC, sendo que um dos primeiros registros do grão está no livro "Pen Ts'ao Kong Mu", que descrevia as plantas da China ao Imperador Sheng-Nung.

Até aproximadamente 1894, término da guerra entre a China e o Japão, a produção de soja ficou restrita à China. Apesar de ser conhecida e consumida pela civilização oriental por milhares de anos (é reconhecida como uma das mais antigas plantas cultivadas do planeta), o Ocidente ignorou seu cultivo até o final do século XV, quando foi introduzida na Europa, como curiosidade, nos jardins botânicos da Inglaterra, França e Alemanha.

Na segunda década do século XX, o teor de óleo e proteína do grão começaram a despertar o interesse das indústrias. No entanto, as tentativas de introdução comercial do cultivo do grão na Rússia, Inglaterra e Alemanha fracassaram, provavelmente devido às condições climáticas desfavoráveis. No mesmo período, os Estados Unidos iniciaram sua exploração comercial, primeiro como forrageira e, posteriormente, como grão. Em 1940, no auge do seu cultivo como forrageira, foram cultivados, nesse país, cerca de dois milhões de hectares com tal propósito.

A partir de 1941, a área cultivada para grãos superou a cultivada para forragem, cujo cultivo declinou rapidamente, até desaparecer em meados de 1960, enquanto a área cultivada para a produção de grãos crescia de forma exponencial,

não apenas nos Estados Unidos, como também no Brasil e na Argentina, principalmente.

### **2.1.2 Introdução da Soja no Brasil e no Rio Grande do Sul<sup>11,12</sup>**

A soja chegou ao Brasil via Estados Unidos, em 1882, onde os primeiros estudos de avaliação dos cultivares introduzidos foram realizados na Escola de Agronomia da Bahia.

Em 1891, testes de adaptação de cultivares foram realizados no Instituto Agrônomo de Campinas, estado de São Paulo.

Assim como nos Estados Unidos, a soja, no Brasil daquela época, também era estudada mais como cultura forrageira, eventualmente também produzindo grãos para consumo de animais das propriedades rurais.

Em 1900 e 1901, o Instituto Agrônomo de Campinas promoveu a primeira distribuição de sementes de soja para produtores paulistas e, nessa mesma data, têm-se registro do primeiro cultivo de soja no Rio Grande do Sul, onde a cultura encontrou efetivas condições para se desenvolver e expandir, dadas as semelhanças climáticas do ecossistema de origem (sul dos Estados Unidos), com as condições climáticas predominantes no extremo Sul do Brasil.

Com o estabelecimento do programa oficial de incentivo à triticultura nacional, em meados de 1950, a cultura da soja foi igualmente incentivada, por ser, desde o ponto de vista técnico (leguminosa sucedendo gramínea), quanto econômico (melhor aproveitamento da terra, das máquinas, implementos, da infra-estrutura e da mão de obra), a melhor alternativa de verão para suceder o trigo cultivado no inverno.

No final da década de 1960, dois fatores internos fizeram o Brasil começar a enxergar a soja como um produto comercial, fato que mais tarde influenciaria o cenário mundial da produção do grão. O trigo era a principal cultura do Sul do Brasil e a soja surgia como uma opção de verão, em sucessão ao trigo. Nesta época, o Brasil também iniciava um esforço para produção de suínos e aves, gerando demanda por farelo de soja. Em 1966, a produção comercial de soja já era uma necessidade estratégica, sendo produzida cerca de 500 mil toneladas no país.

A explosão do preço da soja no mercado mundial, em meados de 1970, chamou ainda mais, a atenção dos agricultores e do próprio governo brasileiro. O país se beneficiou de uma vantagem competitiva em relação aos outros países produtores, que foi o fato do escoamento da safra brasileira ocorrer na entressafra

norte-americana, quando os preços atingem as maiores cotações. Desde então, o país passou a investir em tecnologia para adaptação da cultura às condições brasileiras, processo liderado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

Os investimentos em pesquisa levaram à "tropicalização" da soja, permitindo, pela primeira vez na história, que o grão fosse plantado com sucesso, em regiões de baixas latitudes, entre o trópico de capricórnio e a linha do equador. Essa conquista dos cientistas brasileiros revolucionou a história mundial da soja e seu impacto começou a ser notado pelo mercado a partir do final de 1980 e com maior destaque a partir de 1990, quando os preços do grão começaram a cair. Atualmente, os líderes na produção mundial de soja são os Estados Unidos, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai.

### **2.1.3 Importância Econômica<sup>13</sup>**

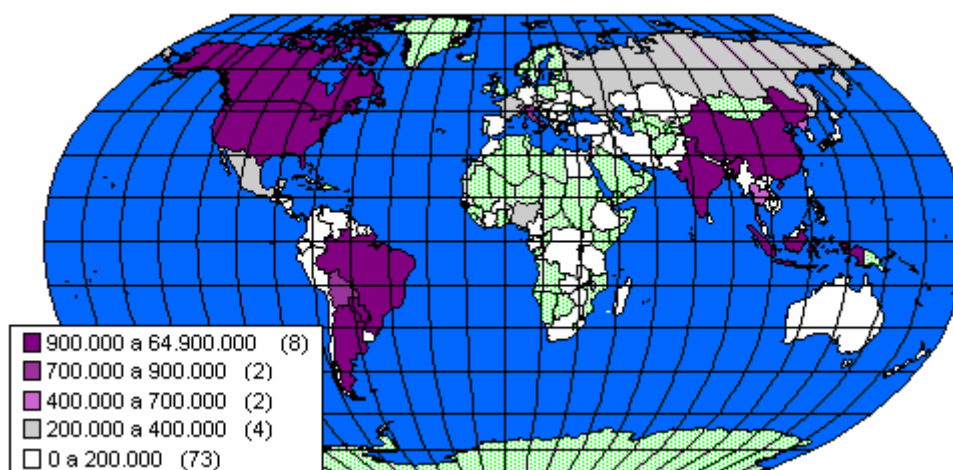
A soja é uma cultura intensiva em capital e conta com insumos modernos. Já foi comparada a um chip de computador, pois incorporou um pacote tecnológico dos mais avançados, resultado do esforço de cooperativas e instituições governamentais e privadas de pesquisa, que têm conduzido um trabalho importante voltado à elevação da produtividade, combate a doenças e melhoria da qualidade das sementes e grãos.

A competição é acirrada entre as diversas oleaginosas, farelos e óleos vegetais. A soja destaca-se por constituir a fonte mais barata de proteína disponível em grande escala. O comércio mundial desse complexo cresceu mais de 48% nos últimos cinco anos, consagrando a posição de destaque ocupada pela soja em relação às demais oleaginosas.

À avançada tecnologia de produção soma-se a liquidez oferecida pelos diversos agentes do mercado, que disponibilizam aos produtores sistemas de comercialização que permitem a venda da soja antes mesmo de iniciado o seu plantio, e que também possibilitam a obtenção de recursos para financiamento privado da produção a um custo menor, portanto mais competitivo e oportuno. Por isso, o Brasil é campeão de produtividade em soja, e supera em tal quesito os Estados Unidos e a Argentina, seus principais concorrentes. Outras culturas, tais como a de milho, somente apresentam liquidez após a colheita, ou seja, o produtor somente consegue vender e estabelecer sua rentabilidade no momento em que o produto é efetivamente ofertado ao mercado.

### 2.1.3.1 Produção Mundial

Na Figura 1 está apresentada a distribuição territorial mundial de produção de soja, onde se percebe claramente o destaque do continente americano em comparação com os demais.



**Figura 1.** Distribuição territorial mundial de produção de soja (em toneladas), na safra 2004/05, onde o número entre parênteses refere-se ao número de países que produzem soja dentro do intervalo especificado. Fonte: Organização do Alimento e Agricultura (FAO)

A soja é a oleaginosa mais cultivada e também a mais consumida em todo o mundo<sup>14</sup>, como pode ser visto através da Tabela 1.

**Tabela 1.** Produção e consumo mundial de soja, nas últimas cinco safras, em comparação com as demais oleaginosas.

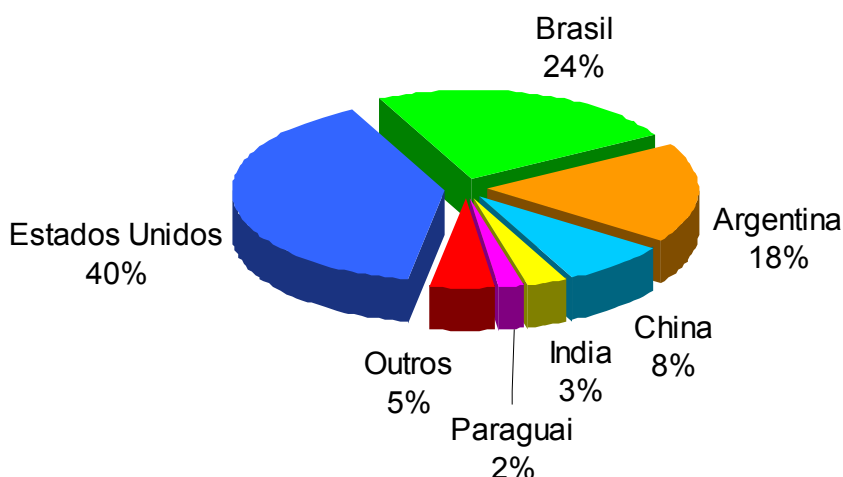
Ano	2000/01	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05
<b>Milhões de toneladas</b>					
<b>Produção</b>					
<b>Soja</b>	<b>175,93</b>	<b>185,12</b>	<b>197,12</b>	<b>188,81</b>	<b>224,14</b>
Algodão	33,51	36,61	32,87	35,54	44,18
Amendoim	31,40	33,81	30,54	32,49	34,47
Girassol	23,18	21,37	23,95	26,49	25,41
<b>Total geral</b>	<b>264,02</b>	<b>276,91</b>	<b>284,47</b>	<b>283,32</b>	<b>328,20</b>
<b>Consumo</b>					
<b>Soja</b>	<b>146,91</b>	<b>158,15</b>	<b>164,91</b>	<b>164,18</b>	<b>175,65</b>
Algodão	24,46	26,67	24,62	26,27	32,01
Amendoim	14,36	16,05	14,20	15,55	16,08
Girassol	20,81	18,47	20,13	22,73	21,92
<b>Total geral</b>	<b>206,52</b>	<b>219,33</b>	<b>223,86</b>	<b>228,72</b>	<b>245,65</b>

Fonte: Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA)

Os Estados Unidos da América é o país que detém a maior produção de soja no contexto mundial, onde do total da área cultivada nesse país, 28% é ocupada com plantações de soja, o que corresponde a 30,1 milhões de hectares, levando a produção de 40% da quantidade mundial produzida na safra 2004/05.

O Brasil, 2º colocado, tem aumentado gradualmente a produção desse produto, mas apesar das previsões apontarem para uma produção de 30% do valor mundial, devido aos problemas climáticos da última safra, produziu apenas cerca de 24%. A Argentina, nas últimas safras, ultrapassou a China na disputa do 3º lugar do ranking mundial. Os países que compõem o Mercosul detêm cerca de 44% da produção mundial dessa leguminosa.

Com base nos dados da Figura 2 e Tabela 2, verifica-se ainda que, aproximadamente 90% da produção mundial concentra-se em apenas quatro países, sendo eles Estados Unidos, Brasil, Argentina e China<sup>15</sup>.



**Figura 2.** Representação da produção mundial de soja na safra 2004/05. Fonte: USDA

**Tabela 2.** Evolução da produção (milhões de ton) de soja, nos principais países produtores e previsão para a safra 2005/06.

Países/Anos	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06*
EUA	74,60	72,20	75,06	78,67	75,01	66,78	85,01	80,75
Brasil	30,99	32,73	37,68	41,92	52,00	52,60	51,00	60,00
Argentina	19,90	21,20	27,80	29,50	35,50	34,00	39,00	40,50
China	15,00	14,29	15,40	15,45	16,51	15,40	17,40	17,00
União Européia	1,54	1,14	1,05	1,21	0,89	0,63	0,79	0,77
Paraguai	3,00	2,90	3,52	3,10	4,50	4,00	3,80	4,80
<b>Total</b>	<b>159,82</b>	<b>159,86</b>	<b>175,10</b>	<b>183,84</b>	<b>197,08</b>	<b>189,81</b>	<b>213,35</b>	<b>220,87</b>

\* Previsão

Fontes: World Market and Trade/USDA/ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)



A evolução da produtividade dos principais países produtores de soja, e a previsão 2005/06, podem ser vistas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Evolução da produtividade (kg ha<sup>-1</sup>) de soja, nos principais países produtores, e previsão para a safra 2005/06.

Países/Anos	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06*
EUA	2.620	2.460	2.560	2.660	2.560	2.280	2.840	2.800
Brasil	2.372	2.400	2.705	2.568	2.820	2.350	2.230	2.730
Argentina	2.450	2.740	2.670	2.610	2.820	2.360	2.710	2.650
China	1.780	1.750	1.670	1.700	1.890	1.650	1.810	1.770
União Européia	2.960	3.120	3.040	3.100	3.160	2.120	2.890	2.520
Paraguai	2.500	2.520	2.610	2.180	2.900	2.230	1.900	2.400

\*Previsão

Fonte: World Market and Trade/USDA/IBGE

Observando-se a Tabela 2, vê-se que a previsão para a produção mundial de soja em 2005/06 é de cerca de 220 milhões de toneladas, ficando acima do consumo global, de 213,60 milhões de toneladas, segundo previsão da publicação da revista alemã *Oil World*.

Em 2004/05 a produção mundial foi cerca de 213 milhões de toneladas, enquanto o consumo alcançou cerca de 202 milhões de toneladas. Safras menores nos Estados Unidos e na China podem indicar uma diminuição das safras de soja do Hemisfério Norte, para cerca de 108 milhões de toneladas, das cerca de 115 milhões de toneladas em 2004/05.

Segundo a *Oil World*: "Isso irá aumentar a dependência global da soja sul americana na segunda metade da próxima temporada, mas de acordo com as estimativas recentes para o Brasil, Argentina e Paraguai, a produção de soja no Hemisfério Sul deve mostrar um aumento bastante significativo".

O Brasil deve colher cerca de 60 milhões de toneladas em 2005/06, em comparação a 51 milhões de toneladas em 2004/05, quando a safra foi prejudicada pela seca. Mas o crescimento no Brasil não deve ser tão grande como alguns previam, pois os produtores estão procurando culturas alternativas devido às perdas causadas pela seca e pela ferrugem da soja.

A safra argentina 2005/06 foi projetada para cerca de 41 milhões de toneladas, número considerado excelente, em comparação a 39 milhões de toneladas na temporada anterior. O aumento é esperado com base na expectativa de aumento da área de soja plantada no país.

A safra de soja do Paraguai em 2005/06 deve crescer acentuadamente, para 4,80 milhões de toneladas, de 3,80 milhões em 2004/05<sup>16,17</sup>.

### 2.1.3.2 Produção no Mercosul

A Tabela 4 posiciona muito bem o Brasil no cenário da produção de soja no âmbito do Mercosul. Observa-se também, que a produção dos países pertencentes ao Mercosul, na safra 2004/05, que foi de cerca de 94 milhões de toneladas, corresponde a aproximadamente 45% da produção mundial (Tabela 2), sendo inclusive maior do que a dos Estados Unidos que corresponde a 40% da produção mundial, na mesma safra (Figura 2).

**Tabela 4.** Evolução da produção (milhões de ton) de soja, nos países produtores do Mercosul e previsão para a safra 2005/06.

Países/Anos	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06*
Brasil	30,99	32,82	37,68	41,92	52,00	52,60	51,00	60,00
Argentina	20,00	21,20	27,80	29,50	35,50	34,00	39,00	40,50
Paraguai	3,00	2,90	2,61	2,19	4,50	4,00	3,80	4,80
Uruguai	0,02	0,02	0,02	0,02	0,18	0,38	0,50	0,55
<b>Total</b>	<b>54,01</b>	<b>56,94</b>	<b>68,11</b>	<b>73,63</b>	<b>92,18</b>	<b>90,98</b>	<b>94,30</b>	<b>105,85</b>

\* Previsão

Fonte: World Market and Trade/USDA/IBGE

Outra constatação bastante importante (Tabela 5), é com relação a produtividade dos países pertencentes ao Mercosul, principalmente do Brasil e da Argentina, que podem ser comparáveis com aquela apresentada pelos Estados Unidos (Tabela 3), que é o maior produtor mundial.

**Tabela 5.** Evolução da produtividade (kg ha<sup>-1</sup>) de soja, nos principais países produtores do Mercosul e previsão para a safra 2005/06.

Países/Anos	98/99	99/00	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06*
Brasil	2.372	2.400	2.705	2.568	2.820	2.350	2.230	2.730
Argentina	2.450	2.740	2.670	2.610	2.820	2.360	2.710	2.650
Paraguai	2.500	2.520	2.610	2.180	2.900	2.230	1.900	2.400
Uruguai	**	**	**	**	2.380	1.530	1.790	1.830

\*Previsão

\*\* Dados não encontrados

Fonte: World Market and Trade/USDA/IBGE

### 2.1.3.3 Produção no Brasil

O primeiro registro de cultivo de soja no Brasil foi em 1914, no município de Santa Rosa, Rio Grande do Sul. Mas foi somente a partir de 1940 que ela adquiriu

alguma importância econômica, merecendo o primeiro registro estatístico nacional em 1941, no Anuário Agrícola do RS: área cultivada de 640 ha, produção de 450 toneladas e rendimento de 700 kg ha<sup>-1</sup>. Nesse mesmo ano, instalou-se a primeira indústria processadora de soja do país, também na cidade de Santa Rosa e, em 1949, com produção de 25.000 toneladas, o Brasil figurou pela primeira vez como produtor de soja nas estatísticas internacionais.

Mas foi a partir de 1960, impulsionada pela política de subsídios ao trigo, visando auto-suficiência, que a soja se estabeleceu como cultura economicamente importante para o Brasil. Nessa década, a sua produção multiplicou-se por cinco (passou de 206 mil toneladas, em 1960, para 1.056 milhões de toneladas, em 1969) sendo que 98% desse volume era produzido nos três estados da Região Sul, onde prevaleceu a dobradinha, trigo no inverno e soja no verão.

Apesar do significativo crescimento da produção no correr de 1960, foi na década seguinte que a soja se consolidou como a principal cultura do agronegócio brasileiro, passando de 1,5 milhões de toneladas (1970) para mais de 15 milhões de toneladas (1979). Esse crescimento foi devido, não apenas ao aumento da área cultivada (1,3 para 8,8 milhões de hectares), mas também, ao expressivo incremento da produtividade (1,14 para 1,73 ton ha<sup>-1</sup>) graças às novas tecnologias disponibilizadas aos produtores pela pesquisa brasileira. Mais de 80% do volume produzido na época ainda se concentrava nos três estados da Região Sul do Brasil.

Nas décadas de 1980 e 1990 repetiu-se, na Região Tropical do Brasil, o explosivo crescimento da produção na Região Sul, ocorrido nas duas décadas anteriores. Em 1970, menos de 2% da produção nacional de soja era colhida no Centro-Oeste. Em 1980, esse percentual passou para 20%, em 1990 já era superior a 40%, e em 2003 já estava próximo dos 60%, com tendências a ocupar maior espaço a cada nova safra. Essa transformação promoveu o estado do Mato Grosso, de produtor marginal a líder nacional de produção e de produtividade de soja, com boas perspectivas de consolidar-se nessa posição <sup>12</sup>.

Mesmo com a redução na safra 2004/05, a produção brasileira ainda apresenta resultado expressivo, com destaque para o Centro-Oeste que passou de 24,6 para 27,9 milhões de toneladas, ou seja, crescimento de 13,2%, tendo como maior responsável o estado do Mato Grosso que aumentou sua produção de 15 para 16,9 milhões de toneladas, seguido de Goiás, onde se verifica um incremento da colheita próximo a 1,0 milhão de toneladas.

O Nordeste, liderado pelos estados da Bahia e do Maranhão, continua a demonstrar vocação pela soja. Na safra 2004/05 a produção cresceu 15% em relação à safra anterior, passando de 3,54 para 4,07 milhões de toneladas, correspondente a mais de 1,1 milhões de hectares plantados<sup>18</sup>.

Na Tabela 6, encontra-se a área total plantada no Brasil, das principais culturas produzidas, onde se observa que as lavouras de soja continuam ocupando a maior superfície de área plantada do país (47,9%), com cerca de 23.136,6 mil hectares. Em relação à safra anterior, verificou-se incremento de 8,7%, em termos absolutos, com uma expansão de 1.852,5 mil ha.

**Tabela 6.** Área plantada no Brasil, das principais culturas produzidas, nas safras 2003/04 e 2004/05, e as variações correspondentes.

Produtos	Safr a (1000 ha)		Variações	
	2003/04	2004/05	Percentual	Absoluta
Algodão	1.100,0	1.172,4	6,6	72,4
Arroz	3.654,4	3.918,5	7,2	264,1
Feijão total	4.287,4	3.722,9	-13,2	- 564,5
Milho total	12.783,0	11.848,9	- 7,3	- 934,1
<b>Soja</b>	<b>21.284,1</b>	<b>23.136,6</b>	<b>8,7</b>	<b>1.852,5</b>
Trigo	2.464,2	2.755,3	11,9	292,1
Demais produtos	1.757,7	1.714,4	- 2,5	- 43,3
Total	47.330,8	48.270,0	2,0	939,2

Fonte: Conselho Nacional do Abastecimento (CONAB) – Levantamento Junho/2005

A comparação, em termos de área, produtividade e produção, entre todas as regiões e estados do Brasil, nas safras 2003/04 e 2004/05, está demonstrada na Tabela 7, onde se observa que a Região Centro-Oeste é a 1ª colocada, seguida pela Região Sul, sendo que o estado do Paraná é o maior produtor (9.428,3 mil toneladas e 4.081,5 mil ha plantados, na safra 2004/05) mesmo sendo o estado do RS aquele que possui a maior área cultivada (4.090,1 mil ha plantados na safra 2004/05) da Região Sul.

O Brasil desenvolveu e mantém a melhor tecnologia do mundo para produção de sementes de soja em ambiente tropical. Este fato contribui diretamente para a condição do Brasil ser, atualmente, um dos maiores produtores mundiais de soja e justifica o crescimento da cultura no cerrado brasileiro na última década<sup>19</sup>.

A distribuição territorial, da área cultivada de soja no Brasil, está apresentada na Figura 3, para a safra 2004/05<sup>20</sup>.

Importante destacar que, nos últimos anos, o Brasil vem empreendendo grande esforço para melhorar sua competitividade internacional e aumentar sua

produtividade, o que causou um crescimento da produção nacional de soja da ordem de 10% ao ano.

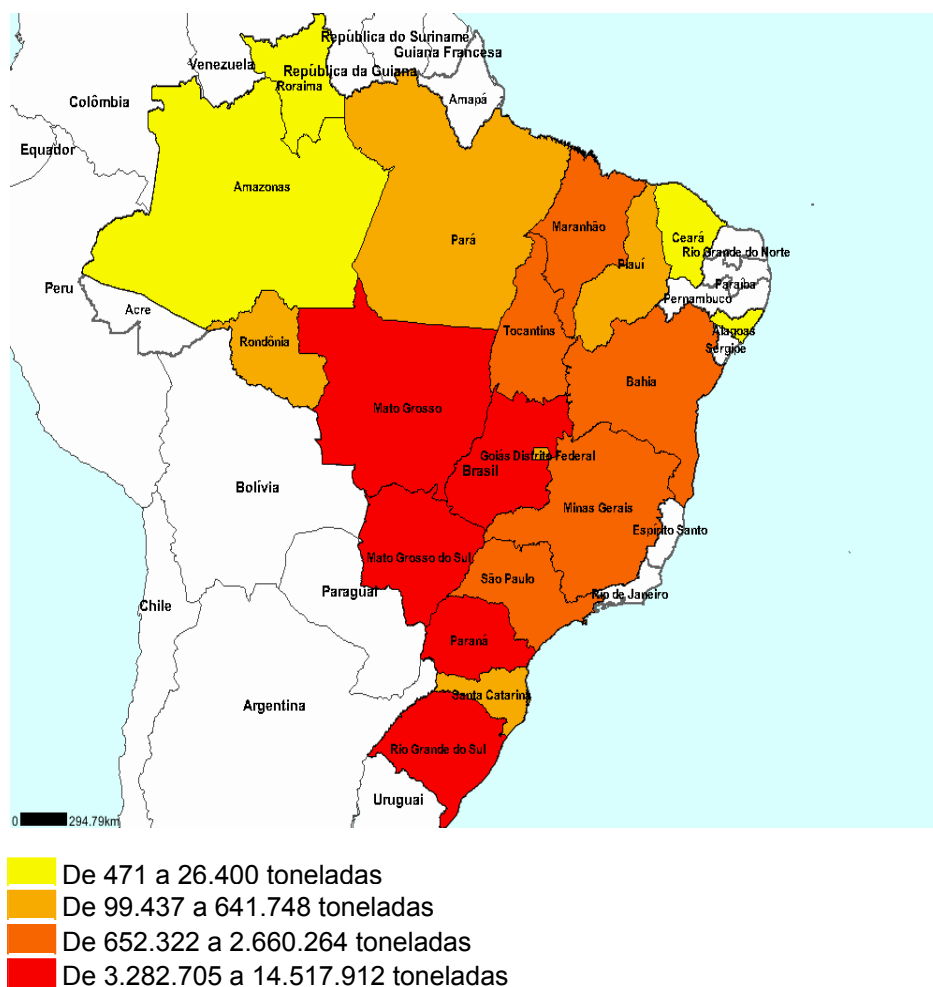
**Tabela 7.** Desempenho, em termos de área cultivada, produtividade e produção, nas safras 2003/04 e 2004/05, de todas as regiões do Brasil, e as respectivas variações.

Região/ UF	Área (mil ha)			Produtividade (kg ha <sup>-1</sup> )			Produção (mil ton)		
	03/04	04/05	VAR (%)	03/04	04/05	VAR (%)	03/04	04/05	VAR (%)
<b>Norte</b>	<b>352,4</b>	<b>505,4</b>	<b>43,4</b>	<b>2.593</b>	<b>2.677</b>	<b>3,2</b>	<b>913,7</b>	<b>1.353,1</b>	<b>48,1</b>
RR	12,0	20,0	66,7	2.400	2.800	16,7	28,8	56	94,4
RO	59,5	74,4	25,0	2.990	2.995	0,2	177,9	222,8	25,2
AM	2,1	2,8	33,0	2.571	3.000	16,7	5,4	8,4	55,6
PA	35,2	61,6	75,0	2.700	2.900	7,4	95	178,6	88
TO	243,6	346,6	42,3	2.490	2.560	2,8	6.066	887,3	46,3
<b>Nordeste</b>	<b>1.323,3</b>	<b>1.442,1</b>	<b>9,0</b>	<b>2.674</b>	<b>2.821</b>	<b>5,5</b>	<b>3.538,9</b>	<b>4.068,8</b>	<b>15</b>
MA	342,5	375,0	9,5	2.698	2.690	- 0,3	924,1	1.008,8	9,2
PI	159,3	197,1	23,7	2.490	2.813	13,0	396,7	554,4	39,8
BA	821,5	870,0	5,9	2.700	2.880	6,7	2.218,1	2.505,6	13
<b>Sul</b>	<b>8.213,9</b>	<b>8.521,6</b>	<b>3,7</b>	<b>1.979</b>	<b>1.447</b>	<b>- 26,9</b>	<b>16.252,6</b>	<b>12.334,2</b>	<b>- 24,1</b>
PR	3.935,9	4.081,5	3,7	2.550	2.310	- 9,4	10.036,5	9.428,3	- 6,1
SC	307,0	350,0	14,0	2.139	1.700	- 20,5	656,7	595,0	- 9,4
RS	3.971,0	4.090,1	3,0	1.400	565	- 59,6	5.559,4	2.310,9	- 58,4
<b>Sudeste</b>	<b>1.826,9</b>	<b>1.891,6</b>	<b>3,5</b>	<b>2.449</b>	<b>2.437</b>	<b>- 0,5</b>	<b>4.474,4</b>	<b>4.609,1</b>	<b>3,0</b>
MG	1.065,8	1.119,1	5,0	2.495	2.700	8,2	2.659,2	3.021,6	13,6
SP	761,1	772,5	1,5	2.385	2.055	-13,8	1.815,2	1.587,5	-12,5
<b>Centro-Oeste</b>	<b>9.567,6</b>	<b>10.775,9</b>	<b>12,6</b>	<b>2.573</b>	<b>2.586</b>	<b>0,5</b>	<b>24.613,1</b>	<b>27.864,7</b>	<b>13,2</b>
MT	5.148,8	8.024,1	17	2.915	2.804	- 3,8	15.008,8	16.891,6	12,5
MS	1.797,2	2.030,8	13	1.850	1.837	- 0,7	3.324,8	3.730,6	12,2
GO	2.572,0	2.662	3,5	2.380	2.650	10,9	6.147,1	7.054,3	14,8
DF	49,6	59	19	2.670	3.190	19,5	132,4	188,2	42,1
<b>N/NE</b>	<b>1.675,7</b>	<b>1.947,5</b>	<b>16,2</b>	<b>2.657</b>	<b>2.784</b>	<b>4,8</b>	<b>4.452,6</b>	<b>5.421,9</b>	<b>21,8</b>
<b>C-Sul</b>	<b>19.608,4</b>	<b>21.189,1</b>	<b>8,1</b>	<b>2.312</b>	<b>2.115</b>	<b>- 8,5</b>	<b>45.340,1</b>	<b>44.808,0</b>	<b>- 1,2</b>
<b>BRASIL</b>	<b>21.284,1</b>	<b>23.136,6</b>	<b>8,7</b>	<b>2.339</b>	<b>2.171</b>	<b>- 7,2</b>	<b>49.792,7</b>	<b>50.229,9</b>	<b>0,9</b>

VAR = Variação

Fonte: CONAB

Nossas riquezas naturais, dentre as quais a elevada disponibilidade de terras férteis, água e condições climáticas adequadas, também contribuíram para o aumento da produção brasileira de soja, mas tal contribuição seria muito menor se o Brasil não contasse com o domínio de avançada tecnologia agrícola e agro-industrial, além de uma cadeia produtiva muito bem integrada <sup>13</sup>.



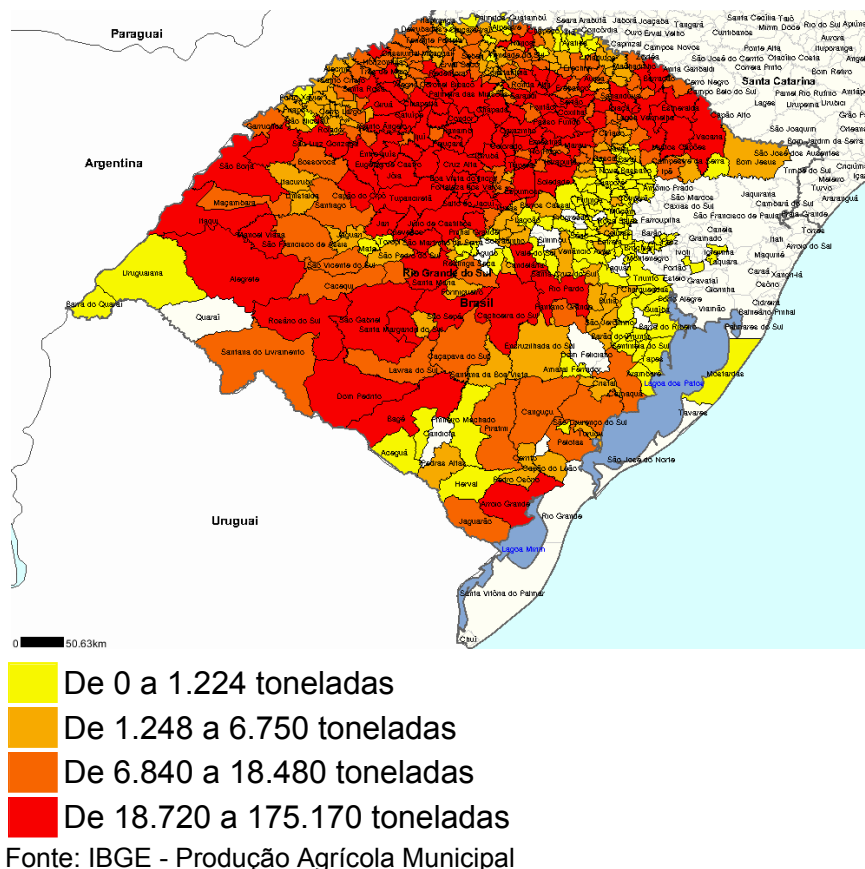
Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal

**Figura 3.** Cartograma da produção de soja (em toneladas) no Brasil, na safra 2004/05.

#### 2.1.3.4 Produção no Estado do Rio Grande do Sul

Atualmente, a soja é a cultura que detém a maior área de plantio no Rio Grande do Sul, que tem oscilado ao redor de 3 milhões de hectares. Sua produção tem, em média, sido crescente e demonstrada pela boa tecnologia aplicada à cultura, pelo emprego de materiais genéticos de bom potencial produtivo e pela crescente profissionalização dos produtores rurais.

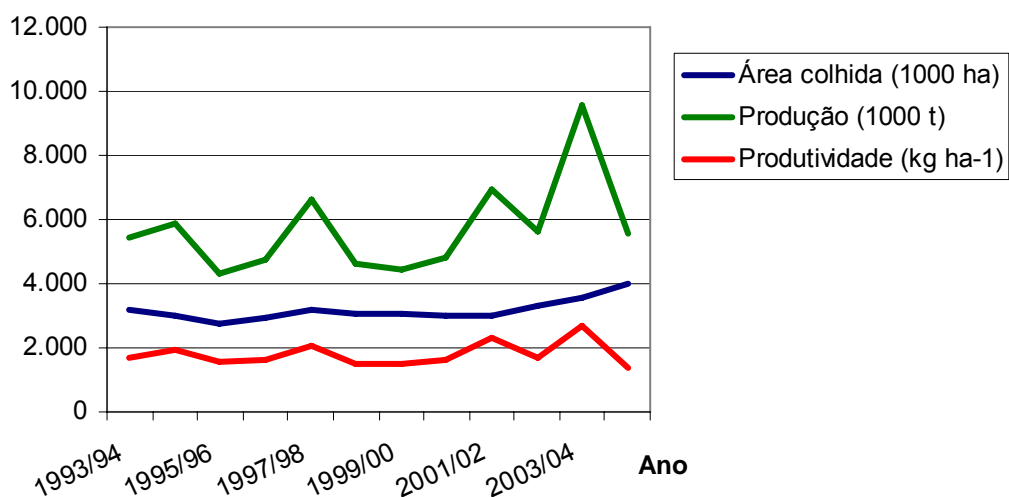
Saliente-se que a soja participa da economia de pequenos, médios e grandes estabelecimentos rurais do estado, estando presente em cerca de 33,14 % deles (aproximadamente 142.487 unidades produtivas). Outrossim, em relação aos estabelecimentos rurais que a cultivam, 93,94 % possuem áreas com menos de 50 hectares<sup>14,21</sup>. A distribuição territorial do cultivo de soja no estado do Rio Grande do Sul, incluindo a classificação dos municípios quanto a sua produção, na safra 2004/05<sup>20</sup>, está demonstrada na Figura 4.



**Figura 4.** Cartograma da produção de soja (em toneladas) no estado do Rio Grande do Sul, na safra 2004/05.

Os 10 municípios que apresentaram maior produção foram, em ordem crescente, Espumoso, Ibirubá, Ijuí, Passo Fundo, Jóia, Santa Bárbara do Sul, Júlio de Castilhos, Palmeira das Missões, Cruz Alta e Tupanciretã.

A evolução do cultivo de soja no Rio Grande do Sul, em termos de área colhida, produção e produtividade, de 1993 a 2004, está disposta na Figura 5, onde se constata que a safra 2003/04 foi recorde de produção e produtividade, colhendo 9.579.297 toneladas e 2.667 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente, apesar de que a maior área colhida foi nesta última safra de 2004/05, com 3.968.530 ha, o que mostra uma diminuição muito acentuada no rendimento, ao redor de 50% em relação à safra anterior<sup>20</sup>.



**Figura 5.** Representação da evolução da área colhida, produção, produtividade de soja, no Rio Grande do Sul.

#### 2.1.3.5 Comparação da Produção de Soja no Mundo, Mercosul, Brasil e Rio Grande do Sul

O posicionamento, em termos de produção de soja na safra 2004/05, do Rio Grande do Sul em relação ao Brasil, desse em relação ao Mercosul, e do Mercosul em relação ao mundo, é verificado na Tabela 8. O Brasil detém cerca de 24% da produção mundial, enquanto os países do Mercosul somam cerca de 45% desse total. O Rio Grande do Sul, a nível nacional, produziu aproximadamente 11% do total dessa oleaginosa. No âmbito do Mercosul, sua produção atingiu cerca de 5,9% das 94,30 milhões de toneladas produzidas pelos quatro países componentes do Mercosul.

**Tabela 8.** Produção (milhões de ton) de soja no mundo, Mercosul, Brasil e Rio Grande do Sul, na safra 2004/05.

Especificações	Produção	%		
Mundo	213,35	100,00		
Mercosul	94,30	44,20	100,00	
Brasil	51,00	23,90	54,08	100,00
Rio Grande do Sul	5,54	2,60	5,87	10,86

Fonte: World Market and Trade/ USDA/ IBGE

#### 2.1.3.6 Oferta e Demanda Mundial de Soja<sup>22</sup>

A comercialização mundial das principais culturas oleaginosas, em termos de exportação, importação e estoque final, entre as safras de 2000/01 e 2004/05, encontra-se na Tabela 9.



**Tabela 9.** Dados de exportação, importação e estoques finais mundiais (milhões de ton), das principais culturas oleaginosas, entre as safras de 2000/01 e 2004/05.

<b>Culturas/Anos</b>	<b>2000/01</b>	<b>2001/02</b>	<b>2002/03</b>	<b>2003/04</b>	<b>2004/05</b>
<b>Milhões de toneladas</b>					
<b>Exportações</b>					
<b>Soja</b>	<b>53,79</b>	<b>53,62</b>	<b>61,71</b>	<b>55,59</b>	<b>62,41</b>
Algodão	1,29	0,98	0,75	0,93	1,00
Amendoim	1,79	1,93	1,85	1,74	1,86
Girassol	2,59	1,29	1,81	2,75	1,84
<b>Total geral</b>	<b>59,46</b>	<b>57,81</b>	<b>66,12</b>	<b>61,01</b>	<b>67,11</b>
<b>Importações</b>					
<b>Soja</b>	<b>53,08</b>	<b>54,44</b>	<b>62,69</b>	<b>53,90</b>	<b>61,70</b>
Algodão	1,26	1,24	0,85	0,84	0,83
Amendoim	1,61	1,77	1,59	1,41	1,57
Girassol	2,24	1,22	1,71	2,62	1,61
<b>Total geral</b>	<b>58,20</b>	<b>58,67</b>	<b>66,84</b>	<b>58,77</b>	<b>65,70</b>
<b>Estoques Finais</b>					
<b>Soja</b>	<b>31,86</b>	<b>33,19</b>	<b>40,65</b>	<b>37,45</b>	<b>55,98</b>
Algodão	0,55	0,59	0,41	0,55	0,64
Amendoim	0,83	1,00	0,56	0,71	0,78
Girassol	0,88	0,80	1,34	1,54	1,43
<b>Total geral</b>	<b>34,12</b>	<b>35,58</b>	<b>42,97</b>	<b>40,24</b>	<b>58,83</b>

Fonte: USDA

Observa-se claramente, através dos dados presentes na Tabela 9, que números envolvidos no comércio mundial da soja são absolutamente muito superiores em comparação aos das demais culturas, o que reflete a enorme importância econômica mundial desta cultura.

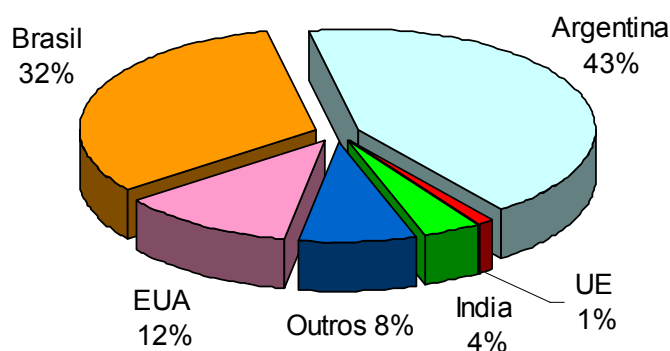
Já os percentuais e os valores absolutos de soja exportada, nas safras 2002/03, 2003/04 e 2004/05, pelos principais países produtores desta cultura, estão demonstrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores absolutos (milhões de ton) e percentuais, da exportação de soja em grãos pelos principais países produtores, nas últimas 3 safras.

País/ Ano	2002/03	%	2003/04	%	2004/05	%
Estados Unidos	28,4	46	24,0	43	27,2	43
Brasil	19,7	32	19,7	35	22,9	36
Argentina	8,7	14	7,0	13	7,9	12
Paraguai	4,8	8	4,7	9	5,5	9
<b>Total</b>	<b>61,6</b>	<b>100</b>	<b>55,4</b>	<b>100</b>	<b>63,5</b>	<b>100</b>

Fonte: USDA

A Figura 6 mostra os dados da exportação de alimentos derivados da soja, na safra 2004/05.



**Figura 6.** Exportação de alimentos derivados da soja, na safra 2004/05. Fonte: USDA

### 2.1.3.7 Oferta e Demanda Nacional de Soja

Na safra 2004/05, o complexo soja (grãos, farelo e óleo) trouxe mais de US\$ 11 bilhões em divisas, o que o coloca no primeiro lugar da pauta de exportações do Brasil, representando um terço de toda exportação agrícola, sendo, sem dúvida, o maior responsável pelo crescimento do agronegócio brasileiro.

No entanto, analisando-se individualmente cada um dos itens do complexo soja, em todos eles o país fica em segundo lugar, sendo superado pelos Estados Unidos nos grãos e pela Argentina em farelo e óleo<sup>19</sup>.

Da soja se extrai o farelo, o óleo e a lecitina. O farelo se destaca na alimentação animal pelo alto teor protéico. Como produto de exportação, somando-se os embarques "in natura" aos derivados industriais, rendeu o valor mencionado anteriormente, correspondente a cerca de 11% do total das vendas do país ao

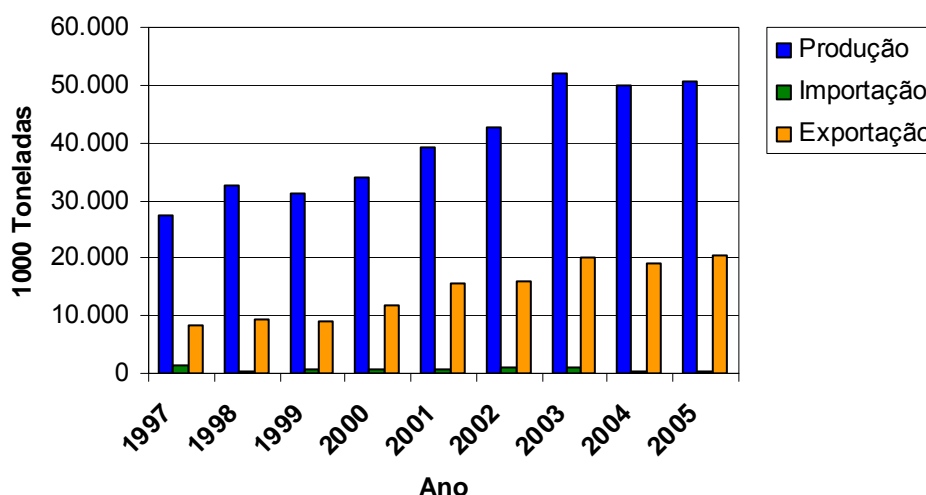
exterior, o que lhe outorga liderança dentre os produtos brasileiros melhor aceitos no mundo<sup>13</sup>.

A China é o maior cliente do Brasil em termos de importação de soja, sendo que aproximadamente 30% das vendas de soja têm esse país como destino.

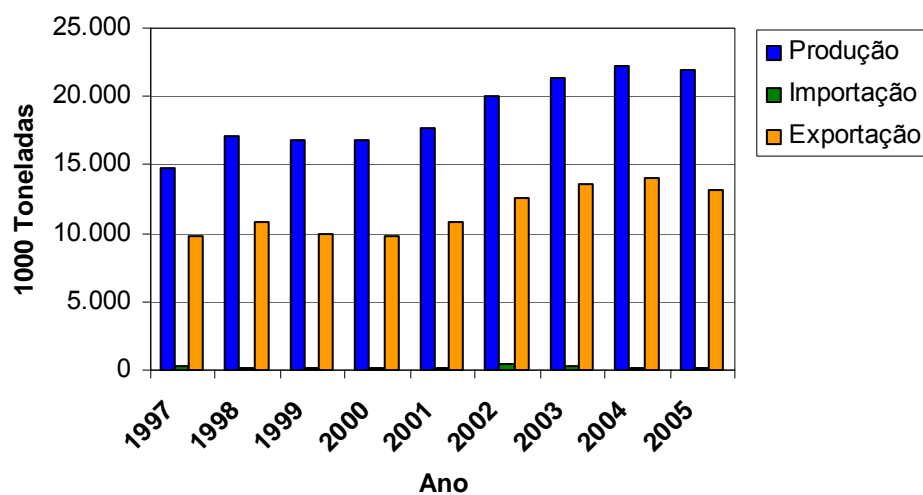
Em junho de 2004, as relações entre esses dois países sofreram um pequeno abalo, onde a China rejeitou a carga de soja de dois navios brasileiros, num total de 55 mil toneladas, sob a alegação de que havia sementes de soja tratada com fungicidas naqueles carregamentos. Esse embargo fitossanitário causou um prejuízo de US\$ 450 milhões à cadeia da soja nacional. A solução ocorreu através da mudança da legislação brasileira, onde o governo reeditou a instrução normativa que agora fixa como limite, uma semente contaminada com fungicida, por quilo de soja, o que é muito mais rígido do que nos Estados Unidos, onde este número é de 3 sementes contaminadas por quilo<sup>19</sup>.

Os gráficos comparativos da produção, importação e exportação do complexo soja, da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão), para grão, farelo e óleo, encontram-se respectivamente, nas Figuras 7, 8 e 9.

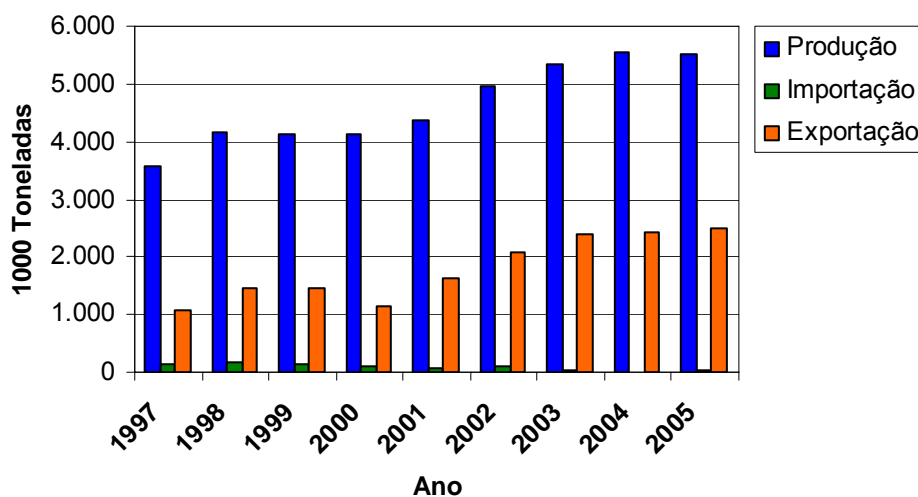
Já a receita (em milhões de US\$) do complexo soja, obtidos individualmente pelo grão, farelo e óleo, de 1992 a 2005, encontra-se na Figura 10, bem como a receita total.



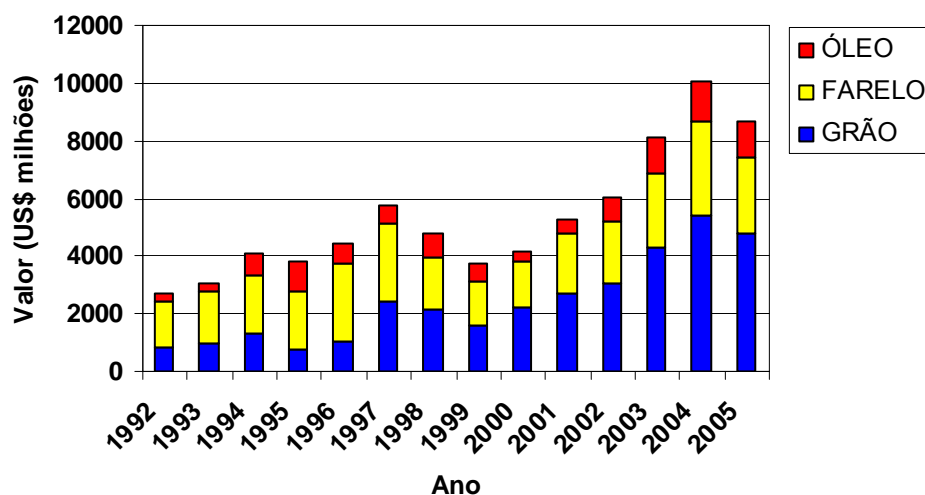
**Figura 7.** Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para o grão de soja, da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: ABIOVE/CONAB



**Figura 8.** Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para farelo de soja, da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE)/CONAB



**Figura 9.** Dados comparativos de produção, importação e exportação brasileiras, para o óleo de soja (bruto + refinado), da safra 1997/98 até a safra 2005/06 (previsão). Fonte: ABIOVE/CONAB



**Figura 10.** Receita (US\$ milhões) do complexo soja, individualmente para grão, farelo e óleo, de 1992 a 2005. Fonte: Secretaria de Comércio Exterior (SECEX)

#### 2.1.4 Cultivo Transgênico

A utilização da tecnologia do Ácido desoxirribonucléico (DNA) recombinante (que agrega uma parte do DNA de um organismo em outro) constitui uma ferramenta relativamente nova, para o contínuo desenvolvimento de sistemas agrícolas e produção de alimentos<sup>23</sup>.

Atualmente, existem vários tipos de soja transgênica sendo desenvolvidas. A mais conhecida e plantada comercialmente é uma planta que recebeu, por meio de técnicas da biotecnologia, um gene de um outro organismo capaz de torná-la tolerante ao uso de um tipo de herbicida, o glifosato. Esse gene foi extraído de uma bactéria do solo, conhecida por *Agrobacterium*, e patenteado por uma empresa privada com o nome CP4-EPSPS.

Estruturalmente, é muito parecido com os genes que compõem o genoma de uma planta. Quando inserido no genoma da soja, tornou a planta resistente à aplicação do herbicida<sup>13</sup>.

Essa tecnologia chegou ao campo pela primeira vez nos Estados Unidos, na safra de 1996, sendo que no ano seguinte, os agricultores argentinos também aderiram. Em 2003, a área de cultivo de soja geneticamente modificada já era de 41,4 milhões de hectares, isto é, 51% da área total de soja do mundo<sup>24</sup>.

Porém, o uso comercial de plantas transgênicas tem sido alvo de um grande debate mundial, onde posições acirradas são apresentadas tanto a favor quanto contra as plantas modificadas geneticamente. São discussões que levantam questões importantes como a forma que um gene introduzido modifica o metabolismo da planta e como essa planta pode ou não alterar o meio ambiente, a saúde humana e animal. Parte da polêmica está relacionada à maneira competitiva que as empresas privadas utilizam para divulgar a tecnologia e conquistar mercados importantes<sup>12</sup>.

O glifosato é um produto comumente utilizado pelos agricultores no controle de plantas daninhas e limpeza de áreas antes do plantio. Suas moléculas se ligam a uma proteína vital da planta, impedindo seu funcionamento e ocasionando sua morte<sup>13</sup>.

Uma das grandes problemáticas em torno deste tema é com relação ao uso abusivo do pesticida glifosato, pelo fato da planta não sofrer danos pelo seu uso.

No mesmo período em que se iniciaram as discussões acerca da liberação da soja transgênica no Brasil, no início de 2004, também se verificou um aumento de 50

vezes na concentração do glifosato (de 0,2 para 10 mg kg<sup>-1</sup>) presente na soja transgênica produzida no estado do Paraná.

Na soja convencional, os pesticidas são utilizados apenas no pré-plantio, ou seja, no momento em que a terra ainda não recebeu a semente. Isso faz com que o veneno atue na eliminação das ervas daninhas sem entrar em contato com o alimento. Desta maneira, os riscos de danos à saúde dos seres humanos e dos animais, por meio do consumo de soja e seus derivados, apesar de existentes, tornam-se minimizados.

De acordo com os técnicos da defesa sanitária, a grande preocupação está na utilização do glifosato no cultivo da soja transgênica pois, segundo eles, neste cultivo o herbicida é utilizado também no período pós-emergente, ou seja, diretamente sobre a planta germinada. Com isso, as chances dos resíduos desta substância permanecerem no alimento são maiores. Como cerca de 60% dos produtos comprados nos supermercados contêm soja, fatalmente os que são derivados daquelas geneticamente modificadas também correm grande risco de estarem contaminados<sup>25-27</sup>.

Além disso, já se observa que algumas pragas estão desenvolvendo resistência ao herbicida glifosato. Já existem seis espécies de plantas invasoras, sendo elas: *Plantago lanceolata*, *Eleusine indica*, *Conyza bonariensis*, *Conyza Canadensis*, *Lolium multiflorum* e *Lolium rigidum*.

Esta situação exige o aumento do número de aplicações de glifosato e/ou voltar a utilizar os herbicidas antigos, como o 2,4-D, gerando mais e mais resíduos nos alimentos<sup>24</sup>.

Em conseqüência de tudo isto, outra preocupação bastante grande é com relação às exportações, pois assim que os países importadores observarem todos esses riscos, poderão restringir a entrada da soja transgênica brasileira por estarem contaminadas com glifosato e ácido fosfônico amino metílico (AMPA), seu principal metabólito<sup>25-27</sup>.

### **2.1.5 Cultivo Orgânico**

No mundo de hoje existe uma relação intrínseca entre a agricultura e a saúde dos consumidores. Os métodos de cultivo afetam a qualidade do solo e este o equilíbrio da planta e finalmente a planta interferem na qualidade de vida do homem e do animal que dela se alimentam<sup>28</sup>.

Dados do Centro Internacional do Comércio (ITC) mostram que o comércio mundial de alimentos orgânicos movimentou US\$ 24 bilhões em 2003, havendo mais de 120 produtores. Naquele ano, o Brasil movimentou US\$ 200 milhões, produzindo uma grande diversidade de produtos como frutas, hortaliças, grãos, palmito, carnes, ovos, óleos, mel, cogumelo, flores, cachaça, entre outros.

Em 2005, segundo pesquisa do Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento (MAPA), o Brasil possui 12.801 produtos orgânicos, ocupando uma área total de 6.587.637 ha. A Região Sul apresenta 9.107 diferentes produtos, sendo, por isso, a líder no número de produtos<sup>29</sup>.

A agricultura orgânica enfatiza o uso de práticas de manejo sem o emprego de elementos estranhos ao meio rural. Isso abrange, sempre que possível, a administração de conhecimentos agrônômicos, biológicos e até mesmo mecânicos, mas exclui a adoção de substâncias químicas ou outros materiais sintéticos que desempenhem no solo funções estranhas às desempenhadas pelo ecossistema<sup>28</sup>.

O preparo do solo, as sementes, as técnicas de controle de plantas daninhas, insetos e doenças, o uso de fertilizantes, a colheita seguem critérios estabelecidos pelas certificadoras e governos sobre agricultura orgânica, como a Lei 10.083, de 23 de Dezembro de 2003.

O produto agrícola orgânico é aquele então que é produzido sem a utilização de pesticidas e adubos químicos. A rotação de culturas é uma das técnicas empregadas, como forma de preservar a fertilidade do solo e o equilíbrio de nutrientes. Contribui também para o controle de pragas, pois o cultivo das mesmas culturas nas mesmas áreas poderia resultar no aparecimento de doenças e infestações.

Cresce a cada dia o consumo de produtos orgânicos pela sociedade. Atualmente, são produzidos desde tomates à carne orgânica, passando pela cana de açúcar, cacau, morango, cítricos, manga, pêssego, uva e chegando até gengibre, guaraná e rapadura orgânica<sup>12</sup>.

Os principais alimentos orgânicos produzidos no Brasil são representados pela soja com 31%, seguida de hortaliças (27%) e café (25%). A maior área plantada é com frutas (26%), seguido pela cana (23%) e palmito (18%)<sup>28</sup>.

A soja orgânica é um desses produtos que vem conquistando consumidores europeus e, mais recentemente, os brasileiros<sup>30</sup>.

A produção brasileira de soja orgânica vem crescendo a cada safra, pois o consumo de produtos à base de soja para alimentação humana e animal deve crescer 300% nos próximos anos. Essa alta está ocorrendo pela identificação no grão da soja de substâncias que combatem certos tipos de cânceres, osteoporoses e outras doenças.

A demanda por tecnologias para soja orgânica vem crescendo significativamente. Antes as áreas orgânicas estavam concentradas no Sudoeste do Paraná, mas hoje há lavouras no Norte do estado do Rio Grande do Sul, Goiás, dentre outras regiões.

Há estudos sobre o comportamento de vários insetos e pragas, para desenvolver alternativas de controle. Uma das mais conhecidas é o controle da lagarta da soja com o *baculovírus*, um inseticida natural elaborado a partir da própria lagarta. Outra praga cujo controle biológico foi desenvolvido é o percevejo da soja. Seu inimigo natural, a vespinha *trissolcus basalís* é muito eficaz nas regiões de microbacias<sup>12</sup>.

A agricultura orgânica, de modo geral, vem crescendo cerca 20% ao ano no Brasil. A soja vem mantendo o mesmo ritmo de crescimento e é impulsionada principalmente pela demanda do produto no mercado japonês e europeu. No Brasil, a cultura já ocupa uma área de 12,5 mil hectares, com um aumento de cerca de 25% em relação ao ano 2000.

Calcula-se que as instituições certificadoras já reúnam mais de 7000 produtores, em todo o país<sup>28</sup>.

### **2.1.6 Importância Nutricional**

A soja é uma das principais *comodities* agrícolas do mundo, sendo cultivada em cerca de 78 milhões ha e produzindo quase 200 milhões de toneladas anualmente.

Com exceção dos países orientais, onde a soja é um importante alimento na dieta humana, a soja é basicamente transformada em óleo para alimentação humana, e farelo para alimentação animal. Em função de sua elevada produção, a soja é considerada umas das mais abundantes e mais baratas fontes de proteína que existe. Recentemente, estudos têm demonstrado que a proteína da soja apresenta grandes benefícios para a saúde humana. O consumo de soja ou de proteína de soja produz benefícios que vão desde a redução dos riscos de doenças



do coração, de câncer, de osteoporose e de outras doenças crônicas, até a amenização dos sintomas da menopausa.

Para ilustrar a nova realidade do consumo de produtos derivados de soja, cita-se o exemplo dos Estados Unidos. Naquele país, no ano de 2000 o consumo de produtos de soja na alimentação humana ultrapassou 2,5 bilhões de dólares, com as vendas crescendo a uma taxa de 25% ao ano. Naquele ano, o número de pessoas que consumiam soja pelo menos uma vez por semana cresceu 27%.

A crescente preocupação por uma alimentação saudável, que alimente e promova a saúde, coloca a soja na lista de preferência de um número cada vez maior de consumidores brasileiros<sup>31</sup>.

#### **2.1.6.1 Composição da Soja**

Assim como outras leguminosas, a soja é rica em nutrientes, mas a composição de seus macronutrientes difere de forma significativa das demais. A soja é mais rica tanto em proteína quanto em gordura do que outros legumes, e é relativamente pobre em carboidratos. Além da grande quantidade, a proteína e o óleo da soja são de excelente qualidade.

A soja apresenta ainda boa quantidade de fibras, e quantidades razoáveis de minerais e vitaminas, como pode ser visto na Tabela 11.

Em média, a soja possui 40% de proteínas, 20% de lipídios (óleo), 5% de minerais e 34% de carboidratos (açúcares como glicose, frutose e sacarose, fibras e os oligossacarídeos como rafinose e estaquiose). A soja não possui amido<sup>12</sup>.

O conteúdo de proteína dos grãos de soja pode variar bastante, mas geralmente situa-se entre 35 e 42% da matéria seca (embora conteúdos maiores e menores sejam freqüentemente observados). Em relação a sua composição calórica, as proteínas da soja representam cerca de 35 a 38%, enquanto que em outras leguminosas as proteínas geralmente representam 20 a 30% das calorias.

Em relação à qualidade nutricional, a proteína da soja se sobressai. Sob os novos métodos de classificação adotados pela Administração de Alimentos e Drogas (FDA) e pela Organização Mundial da Saúde (WHO) para a avaliação da qualidade de proteínas para crianças e adultos, o isolado protéico de soja recebeu nota 1, que é o maior escore possível. Isto significa que a proteína da soja equivale-se à proteína do leite ou da carne<sup>32</sup>.

**Tabela 11.** Composição do grão da soja (em cada 100 g).

Minerais (mg)	Ca	240
	P	580
	Fe	9,4
	Na	1,0
	K	1.900
	Mg	220
	Zn	3,2
	Cu	0,98
Vitaminas (mg)	A	0,012
	E	1,80
	B <sub>1</sub>	0,83
	B <sub>2</sub>	0,30
	Niacina	2,20
Fibra Alimentar (g)*	Solúveis em água	1,8
	Insolúveis em água	15,3
	Totais	17,1
Energia	417 kcal	
Umidade	11,0 g	
Proteínas	38,0 g	
Lipídios	19,0 g	
Carboidratos	23,0 g	
Açúcares	4,0 g	
Cinzas	5,0%	

\*A fibra alimentar é constituída pelo teor das fibras propriamente ditas, e pelo teor dos carboidratos insolúveis.

Fonte:KAWAGA<sup>33</sup>

Embora os produtos lácteos sejam a principal fonte de Ca utilizada pela maioria das pessoas, produtos vegetais também são ricos em Ca. Um copo de 240 mL de soja cozida contém 175 mg de Ca (1/4 do valor diário (VD) para um adulto). Um copo de leite de soja enriquecido com Ca fornece 20 a 30% do VD de cálcio para um adulto.

Alguns vegetais mesmo sendo ricos em Ca, apresentam baixa absorção do mesmo pelo organismo, devido presença de ftalatos e oxalatos (como no caso do espinafre), mas na maioria dos vegetais a absorção é alta. Na soja, a absorção do Ca da soja é equivalente a do leite. Cerca de 30 a 40% do Ca é absorvido dos vários produtos da soja, como leite de soja, tofu e soja em grãos. Também é uma excelente fonte de outros minerais como Cu, Fe, P, K, Mg, Mn e vitaminas do complexo B<sup>34</sup>.

Nutracêuticos são alimentos que, quando incluídos na dieta, além de fornecerem nutrientes para o organismo, possuem propriedades medicinais, atuando na prevenção e tratamento de doenças. A soja é um desses alimentos.

Estas propriedades nutracêuticas da soja são devidas à presença de uma série de compostos químicos, como os fitosteróis, os ftalatos, os inibidores de protease, as saponinas, e principalmente os isoflavonóides, que se encontram na proteína da soja<sup>35,36</sup>.

Durante décadas recomendou-se reduzir o consumo de ácidos graxos para reduzir os riscos de doenças cardiovasculares. Isto se deveu a constatação de que elevadas quantidades de lipoproteína de baixa densidade (LDL) (mau colesterol) no plasma sanguíneo estão associadas com o maior risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares.

A composição e distribuição dos ácidos graxos no óleo determinam o seu valor nutricional, sabor, propriedades físicas, e seu efeito sobre a saúde. Uma relação 4:1 entre ácidos graxos poliinsaturados cis:saturados é considerada ideal para um óleo de boa qualidade.

O óleo corresponde, em média, a 20% da matéria seca dos grãos de soja, enquanto que a maioria das leguminosas (exceto o amendoim) contém de 2 a 14% de óleo. Aproximadamente 40% das calorias da soja são fornecidas pelo seu óleo. O óleo de soja é utilizado tanto na indústria, quanto na alimentação, sendo o mais conhecido dentre os óleos vegetais.

A maior parte do óleo de soja é composto por gordura insaturada. Ácidos graxos poliinsaturados (ácido linolênico e linoléico), monoinsaturados (ácido olêico) e saturados (ácido palmítico e esteárico) correspondem, em média, a 61%, 25% e 15%, respectivamente. O ácido linolênico (componente da fração poliinsaturada do óleo), que corresponde, em média, a 7% da composição do óleo, é um ácido graxo ômega-3. A soja é uma das poucas fontes vegetais de ácidos graxos ômega-3. Ácidos graxos ômega-3 são nutrientes essenciais para crianças e podem ajudar a reduzir os riscos tanto de doenças do coração quanto de câncer<sup>37</sup>.

#### **2.1.6.2 Benefícios para a Saúde**

Os chineses já conhecem os benefícios da soja para alimentação e para a saúde há milênios, mas somente nos últimos anos, os ocidentais passaram a considerar a soja como alimento funcional, ou seja, aquele que além das funções nutricionais básicas, produz efeitos benéficos à saúde, sendo seguro para o consumo sem supervisão médica<sup>12</sup>.

Recentemente, a soja vem recebendo muita atenção da pesquisa, pelo seu bom desempenho no controle ou prevenção de uma série de doenças. Além de um produto altamente nutritivo, contendo grande quantidade de proteína de alta qualidade, a soja possui também excelentes qualidades nutracêuticas, o que a inclui no grupo dos chamados alimentos funcionais.

A soja é considerada um alimento funcional porque além de funções nutricionais básicas, produz efeitos benéficos à saúde, reduzindo os riscos de algumas doenças crônicas e degenerativas.

Os efeitos fitoterápicos da soja foram identificados através da observação de que em países do Oriente, onde a população consome grandes quantidades de soja e derivados, as incidências de alguns tipos de câncer como o de mama, colo de útero e próstata, bem como das doenças cardiovasculares é muito menor do que em países do Ocidente. Constataram que a diferença estava na dieta alimentar dos orientais, que é rica em soja e seus subprodutos.

Entre os benefícios da soja para a saúde humana, promovidos em grande parte pelas isoflavonas da soja, os mais conhecidos e bem estudados são a prevenção de doenças do coração, combate ao colesterol, prevenção do câncer, osteoporose e diabetes, e amenização dos sintomas da menopausa<sup>31</sup>.

O FDA recomenda a ingestão diária de 25 g de proteína de soja, que corresponde à aproximadamente 60 g de grãos de soja (divididos em 4 refeições), para o controle dos níveis de colesterol e triglicérides reduzindo, assim, os riscos de enfarto, trombose, aterosclerose e acidente vascular cerebral (AVC)<sup>13,38</sup>.

### **2.1.6.3 Ação dos Componentes da Soja na Prevenção e Combate de Doenças**

Em 1999, o FDA aprovou o chamado "*Claim* da soja" reconhecendo que o consumo de alimentos contendo proteína de soja auxiliam no combate ao colesterol e prevenção de doenças cardiovasculares. A decisão do FDA foi baseada em uma grande quantidade de estudos científicos, que comprovam os benefícios do uso da proteína da soja na redução dos níveis de colesterol, e a conseqüente prevenção de doenças cardiovasculares.

Sabe-se também, que a proteína de soja pode reduzir os índices de colesterol LDL de 10 a 15%, diminuindo as chances de um ataque do coração em mais de 30%, pois o colesterol elevado é um dos principais fatores de risco relacionados a doenças cardiovasculares.

A soja é extremamente pobre em gordura saturada e assim como todo alimento de origem vegetal, não tem colesterol. A proteína da soja atua diretamente na redução do colesterol, inibindo sua oxidação. O colesterol oxidado, que passou por mudanças estruturais devido a sua exposição ao oxigênio, é o que causa danos às artérias. Mas, atualmente sabe-se que o isoflavonóide genisteína inibe o crescimento de células musculares lisas, que formam placas fibrosas e entopem as artérias<sup>39,40</sup>.

Mulheres que consomem regularmente produtos derivados de soja apresentam 54% menos chance de adquirirem câncer de útero. Entre as mulheres americanas, onde o consumo de produtos a base de soja é pequeno, essas tem quatro vezes mais chances de desenvolverem câncer de útero do que mulheres japonesas, onde o consumo de produtos de soja é alto.

Homens que consomem mais de um copo de leite de soja por dia têm os riscos de desenvolver câncer de próstata diminuídos em 70%. As incidências de câncer de próstata e de seio, em países que contrastam quanto à cultura e hábitos alimentares<sup>31,40</sup>, são muito diferentes. Em países ocidentais a incidência de câncer de seio chega a ser 4 vezes maior do que em países orientais, e cerca de 7 vezes maior para câncer de próstata<sup>41</sup>.

Ainda há citações sobre a prevenção de câncer de esôfago, pulmão, estômago e do mal de Alzheimer.

A soja e seus derivados também podem auxiliar a prevenir e a tratar a osteoporose. A soja pode contribuir com a saúde dos ossos por três caminhos, por ser excelente fonte de cálcio e de fácil absorção; o consumo de proteínas de soja causa menor excreção de Ca ( $13 \text{ mg dia}^{-1}$ ) do que o consumo de proteína animal ( $150 \text{ mg dia}^{-1}$ ); e os isoflavonóides da soja inibem diretamente a reabsorção óssea<sup>40</sup>.

### **2.1.7 Produtos Derivados da Soja**

A soja é uma pequena maravilha do reino vegetal, proporcionando inúmeros derivados alimentícios ricos em nutrientes saudáveis e cujo feijão também é conhecido como "grão milagroso".

A complexa estrutura dessa planta também fornece componentes básicos para a fabricação de centenas de diferentes produtos, para uso tanto na indústria quando quanto no próprio lar. A cada ano, mais e mais produtos derivados da soja são desenvolvidos, devido às contínuas pesquisas sobre este grão.

Aqui estão citados os produtos fabricados com soja e aqueles que usam algum produto derivado da soja como um dos principais ingredientes. A faixa de produtos vai desde produtos que limpam as mãos até xampus, passando por todos os produtos alimentícios<sup>42</sup>.

#### **2.1.7.1 Processamento da Soja**

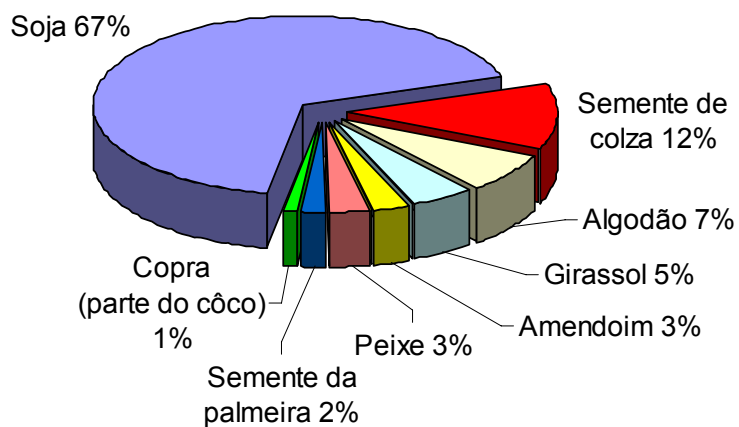
A partir do momento em que a soja é vendida para os beneficiadores locais, nacionais ou internacionais, ela é processada e transformada em inúmeros e diversos produtos industrializados, em muitos países de todos os continentes. Por exemplo, nos países orientais o grão inteiro da soja é utilizado na produção de pratos orientais específicos como tempeh, miso, natto, também para molhos de soja, farinha de soja, leite de soja, entre muitos outros produtos.

Para a produção de alimentos mais tradicionais e produtos técnicos, processos como limpeza, secagem e moagem, são usados para remoção da casca e utilização da parte interna. A casca é posteriormente processada para produção de ração animal ou para ser usada como fibras (aditivos) na produção de pães e derivados.

Após a remoção da casca, o processamento da parte restante da soja produz um conteúdo oleoso que pode ser usado para ração animal, farinha e muitos outros alimentos processados. Submetendo este conteúdo oleoso a um processo de extração por solventes, obtêm-se o óleo bruto, que após degomificação gera a lecitina, que é um importante agente emulsificante, sendo usado em muitos alimentos processados.

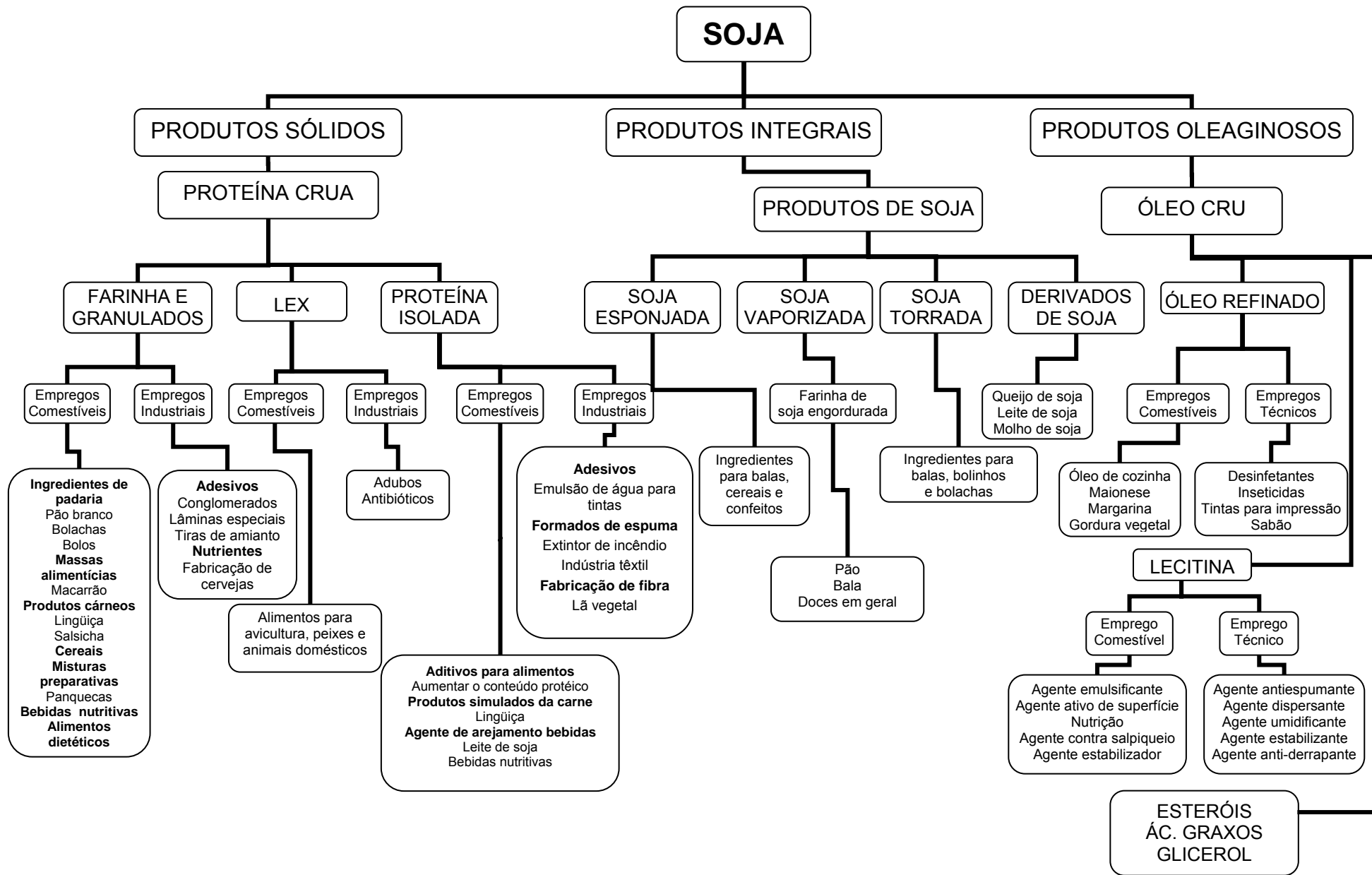
O óleo bruto é refinado e o óleo resultante é empregado na produção de margarinas e óleos comestíveis, entre outros.

Na Figura 11 está representado o consumo mundial de proteínas de diversas fontes, onde se observa que 67% de toda proteína consumida para as mais diversas finalidades, provém da soja.



**Figura 11.** Consumo mundial de proteína, proveniente de vários produtos oleaginosos, no ano de 2004. Fonte: USDA

A Figura 12 mostra um esquema detalhado de todas as etapas de processamento da soja, bem como os produtos intermediários e finais gerados a partir da soja<sup>43</sup>.



**Figura 12.** Representação do processamento da soja para produção de produtos alimentícios e não alimentícios derivados da soja.  
 Fonte: Anuário da soja 2000



## 2.2 Pesticidas

O *Codex Alimentarius* define pesticida como sendo toda e qualquer substância utilizada com o propósito de prevenir, destruir, atrair, repelir ou controlar qualquer peste, incluindo espécies indesejáveis de plantas ou animais, durante as etapas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e processamento do alimento ou ração animal (ou que seja fornecido aos animais para controle de ectoparasitas). O termo inclui substâncias utilizadas como reguladoras do crescimento das plantas, desfoliantes, desseccantes, ou inibidores de brotos, e substâncias aplicadas tanto antes como após a colheita, para proteger a mesma da deterioração durante o armazenamento e transporte.

Este termo normalmente exclui fertilizantes, nutrientes de origem animal ou vegetal, aditivos para alimentos e medicamentos para animais.

Já o resíduo de pesticida é definido como sendo qualquer substância específica presente no alimento, "in natura" ou não, ou ainda em ração animal, proveniente do uso de pesticidas, como os produtos de conversão, metabólitos, produtos de reações e impurezas consideradas com alguma significância toxicológica. Este termo inclui resíduos de substâncias desconhecidas ou de fontes inevitáveis (como o meio ambiente), bem como o uso de produtos químicos conhecidos<sup>44</sup>.

No Brasil, de acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, os defensivos agrícolas, ou agrotóxicos, são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Observa-se uma diferença importante entre as duas definições já que aquela efetuada pelo *Codex Alimentarius* contempla substâncias que possam vir a serem utilizadas não apenas diretamente durante o plantio, mas em todas as etapas do cultivo propriamente dito e também após a colheita, como nas etapas de armazenamento, transporte, distribuição e processamento do alimento.

### 2.2.1 Limites Máximos de Resíduos

O MRL é definido, pelo *Codex Alimentarius*, como sendo a concentração máxima do resíduo de um pesticida (expresso em  $\text{mg kg}^{-1}$ ), recomendado pelo Comitê do *Codex Alimentarius* sobre resíduos de pesticidas (CCPR) como sendo legalmente permitido dentro do alimento ou da ração animal. Os valores dos MRL são baseados nos dados obtidos a partir das boas práticas agrícolas, e de alimentos derivados de culturas onde se respeitou o respectivo valor de MRL, pretendendo-se assim, que sejam toxicologicamente aceitáveis.

A princípio os valores dos MRL estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* são aplicados ao comércio internacional e são provenientes de estimativas feitas pela JMPR considerando a determinação toxicológica dos pesticidas e de seus resíduos, e considerando também as revisões dos dados de resíduos obtidos de testes e usos supervisionados<sup>44</sup>.

Os valores de MRL para pesticidas, estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* são baseados em dados de resíduos, obtidos principalmente a partir de testes supervisionados. Esses dados obtidos refletem o uso aprovado ou registrado, de acordo com as boas práticas agrícolas, e podem variar consideravelmente de região para região, por apresentarem diferentes necessidades para o controle local das infestações, resultando em diferentes quantidades e tipos de resíduos nos alimentos. Assim, o *Codex Alimentarius* considera o máximo possível essas variações para o estabelecimento de seus MRL, desde que haja dados disponíveis que possam dar suporte a essa ação.

Devido ao fato dos MRL estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* cobrirem um largo espectro de usos padrões, bem como as boas práticas agrícolas, e ainda precisam refletir os níveis residuais imediatamente após a colheita, esses valores podem, ocasionalmente, serem maiores do que os níveis residuais determinados pelas atividades nacionais de fiscalização<sup>45</sup>.

### 2.2.2 No Mundo e no Brasil

Os pesticidas começaram a serem utilizados em escala mundial após a segunda grande Guerra Mundial, sendo que vários deles já serviram de arma química nas guerras da Coreia e do Vietnã, como o Agente Laranja (mistura de 2,4-D e 2,4,5 T), desfolhante que dizimou milhares de soldados e civis<sup>46,47</sup>.

A partir daí, os países que tinham a agricultura como principal base de sustentação econômica, como aqueles na África, na Ásia e na América Latina, sofreram fortes pressões de organismos financiadores internacionais para adquirir essas substâncias químicas. A alegação era de que os agrotóxicos garantiriam a produção de alimentos para combater a fome. Com o inofensivo nome de "defensivos agrícolas", eles eram incluídos compulsoriamente, junto com adubos e fertilizantes químicos, nos financiamentos agrícolas.

Sua utilização na agricultura nacional em larga escala ocorreu a partir da década de 1970.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores utilizadores de pesticidas do mundo, gastando anualmente cerca de 2,5 bilhões de dólares nessas negociações. Infelizmente, pouco se faz para controlar os impactos sobre a saúde dos que produzem e dos que consomem os alimentos impregnados por essas substâncias.

O DDT (inseticida organoclorado) foi banido em vários países, a partir da década de 1970, quando estudos revelaram que os resíduos desses clorados persistiam ao longo de toda a cadeia alimentar, contaminando inclusive o leite materno.

No Brasil, somente em 1992, após intensas pressões sociais, foram banidas as fórmulas à base de cloro (como BHC, Aldrin, Lindano), assim como várias outras substâncias, como o Amitraz. A lei de pesticidas nº 7802, aprovada em 1989, proíbe o registro de produtos que possam provocar câncer, defeitos na criança em gestação (teratogênese) e nas células (mutagênese). Mas produtos que já haviam sido proibidos continuam sendo comercializados ilegalmente.

Já os perigosos fungicidas Manebe, Zinebe e Mancozebe, embora proibidos em vários países, são muito usados, no Brasil.

O Graxomone (também conhecido como mata-mato), cujo princípio ativo é o Paraquat, é proibido em diversos países mas aqui no Brasil, é largamente usado no combate a ervas daninhas<sup>47</sup>.

### **2.2.3 Toxicidade**

O uso descontrolado, a propaganda massiva, o medo de perda da produtividade da safra, a cultura "fruto bonito é aquele que as pessoas gostam de comprar", a não utilização de equipamentos de proteção e o pouco conhecimento dos riscos, são alguns dos responsáveis pela intoxicação dos trabalhadores rurais.

Várias constatações foram feitas com trabalhadores rurais, que demonstraram relação entre a exposição crônica a pesticidas e doenças, principalmente do sistema nervoso (central e periférico). Além disso, também ocorrem episódios de intoxicação aguda, colocando em risco a vida dos trabalhadores rurais.

Os riscos não se limitam ao homem do campo. Os resíduos das aplicações atingem os mananciais de água, o solo e o ar. Além disso, os alimentos comercializados nas cidades podem apresentar resíduos tóxicos<sup>48</sup>.

Na Tabela 12 estão demonstrados os casos de intoxicações humana e animal com pesticidas por uso agrícola, doméstico, raticidas, e domissanitários, no Rio Grande do Sul, de 1999 a 2003. Observa-se o elevado número de contaminações de pesticidas com uso agrícola (intoxicação do agricultor), mas também o elevado número de contaminações por uso domissanitário, que têm aumentado ao longo dos anos<sup>49</sup>.

Na Tabela 13 têm-se os resumos de vários casos recentes de intoxicações, tanto de seres humanos como de animais, onde os efeitos foram desde tonturas e fadigas até alterações na reprodução.

**Tabela 12.** Número de intoxicações, por diversos usos de pesticidas, no Rio Grande do Sul, de 1999 a 2003.

Agentes	Casos de Intoxicações									
	2003		2002		2001		2000		1999	
	H*	A**	H*	A**	H*	A**	H*	A**	H*	A**
Pesticidas para uso agrícola	896	74	944	81	969	54	775	52	768	38
Pesticidas para uso doméstico	393	88	395	58	459	87	322	56	388	42
Raticidas	477	74	488	63	481	71	368	66	362	64
Domissanitários	1108	51	1164	41	1135	38	829	17	816	26

H\* - Humana A\*\* - Animal

Fonte: Centro de Informações Toxicológicas (CIT) – RS

**Tabela 13.** Exposição de seres humanos e animais a pesticidas ou classe de pesticidas e seus efeitos.

<b>Pesticidas/ Classes</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Exposição Animal/Humana</b>	<b>Referência</b>
Organoclorados	Endometrioses em mulheres inférteis	Humana	Hanaoka, <i>et al.</i> , 2005 <sup>50</sup>
Ciflutrina	Convulsões, perda do equilíbrio, morte	Animal/peixes	Benli, A. C.K., 2005 <sup>51</sup>
Organofosforados	Disfunções pulmonares e respiratórias	Humana	Peiris-John, <i>et al.</i> , 2005 <sup>52</sup>
Endossulfam	Potencial genotoxicidade	Animal/peixes	Nagpure, <i>et al.</i> , 2005 <sup>53</sup>
Dieldrim	Neurotoxicidade (doença de Parkison)	Humana	Kanthisamy, <i>et al.</i> , 2005 <sup>54</sup>
Carbamatos, Organofosforados, Ditiocarbamatos	Câncer de fígado	Humana	Loffredo, <i>et al.</i> , 2005 <sup>55</sup>
Dimetil 2,2 diclorovinil fosfato (organofosforado)	Inibição de atividades enzimáticas	Humana	Li, <i>et al.</i> , 2005 <sup>56</sup>
Diclorvos	Disfunção das atividades hepáticas e pancreáticas	Humana	Mejia, <i>et al.</i> , 2005 <sup>57</sup>
Organoclorados	Presença em leite materno	Humana	Wang, <i>et al.</i> , 2005 <sup>58</sup>
Ometoato, Ftalimida, Metamidofós, Parationa-metífica	Sistema respiratório, depressão, falta de memória, tonturas, fadigas, dores de cabeça	Humana	Ergonen, <i>et al.</i> , 2005 <sup>59</sup>
Clorotalonil, Metomil, Atrazina, Mancozebe	Cânceres, neurotoxicidade, alterações endócrinas	Humana	Wesseling, <i>et al.</i> , 2005 <sup>60</sup>
Carbaril, Lindano, Permetrina, Dieldrim	Aletrações do sistema imunológico	Humana	Colosio, <i>et al.</i> , 2005 <sup>61</sup>
Diclorvos	Toxicidade sobre os testículos	Animal/ratos	Kamijima, <i>et al.</i> , 2005 <sup>62</sup>
Metoxicloro	Anomalias na reprodução	Animal/ratos	Eroschenko, <i>et al.</i> , 2005 <sup>63</sup>

No Brasil, as formulações de pesticidas são obrigadas a apresentar, no rótulo, a cor correspondente à classe de sua toxicidade, conforme demonstrado na Figura 13<sup>46</sup>.

<b>Classe I</b>	<b>Faixa Vermelha – extremamente tóxico</b>
<b>Classe II</b>	<b>Faixa Amarela – altamente tóxico</b>
<b>Classe III</b>	<b>Faixa Azul – mediamente tóxico</b>
<b>Classe IV</b>	<b>Faixa Verde – pouco tóxico</b>

**Figura 13.** Classificação toxicológica das formulações de pesticidas.

#### 2.2.4 No Cultivo da Soja

Para o cultivo da soja, o *Codex Alimentarius*<sup>64</sup> permite a utilização de 28 pesticidas, onde o maior valor de MRL é de 20 mg kg<sup>-1</sup>, para o pesticida glifosato.

A União Européia<sup>65</sup> permite a utilização de 154 pesticidas, onde o maior valor de MRL é de 20 mg kg<sup>-1</sup>, também para o pesticida glifosato.

No Brasil, a ANVISA<sup>66</sup> permite a utilização de 309 diferentes formulações, que utilizam 131 diferentes pesticidas ou misturas de pesticidas, sendo que, novamente, o glifosato é o pesticida que apresenta o maior valor de MRL, sendo este de 10 mg kg<sup>-1</sup>.

A lista completa dos pesticidas permitidos pelo *Codex Alimentarius*, pela União Européia (EU) e pela ANVISA, para o cultivo da soja, dentre os 221 compostos estudados, com seus respectivos valores de MRL, estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

### 2.3 Preparo das Amostras para Análise de Resíduos de Pesticidas<sup>6</sup>

A análise de resíduos de pesticidas desempenha um papel importante para a estimativa da exposição dos seres humanos e do meio ambiente aos pesticidas, bem como para checar o comportamento dos produtores rurais quanto a conformidade com as GAP, facilitando as decisões regulatórias e comerciais, e ainda fortalecendo a confiança do consumidor com relação a segurança alimentar.

Nos programas governamentais e no setor privado, o controle de resíduos vêm ganhando mais importância a cada dia e há uma pressão crescente para o aperfeiçoamento do desempenho analítico, exigindo aumento da eficiência e diminuição do custo e do tempo das análises. Para atender essas necessidades, os fabricantes de equipamentos e os analistas de resíduos de todo o mundo estão continuamente desenvolvendo e implementando novas técnicas analíticas, com o objetivo de simplificar e acelerar os procedimentos, melhorando com isso a qualidade e o número de análises e reduzindo o consumo de reagentes e do trabalho necessário.

Nas análises de resíduos de pesticidas, as concentrações do analito são geralmente muito baixas e as amostras são muito complexas, para serem realizadas sem uma etapa prévia de preparo da amostra.

Devido ao fato de que as medidas são normalmente efetuadas em baixos níveis de concentração, as interferências são problemas frequentes que devem ser

considerados. O objetivo principal do preparo da amostra é, portanto, promover o fracionamento e o enriquecimento da mesma, com todos os analitos de interesse, e os deixando o mais livre possível das interferências provenientes dos componentes da matriz, que certamente estarão no extrato. Qualquer perda de analito que ocorrer nessa etapa não pode ser compensada por nenhuma das etapas subseqüentes. Dessa maneira, o preparo da amostra é uma etapa crucial dentro de todo o processo analítico.

### **2.3.1 Métodos de Extração**

As extrações com solventes, seguidas pelas etapas de partição líquido-líquido (LLP) para os procedimentos de purificação, tem sido os métodos padrões em análise de resíduos por muito tempo e ainda são comumente utilizados. A principal vantagem desses, sobre os muitos e mais modernos procedimentos, é que não necessitam de equipamentos complexos e caros, e os solventes orgânicos de alta pureza são facilmente encontrados, mesmo que com preços elevados. Atualmente, os métodos multirresíduo mais comumente utilizados para as análises de pesticidas em frutas e vegetais envolvem uma extração inicial com acetona<sup>9,67,68</sup>, acetonitrila<sup>69-73</sup>, ou acetato de etila<sup>74-77</sup>, a partir da qual os analitos de interesse são transferidos para uma camada orgânica, deixando na fase aquosa os co-extrativos indesejáveis e alguns pesticidas altamente polares.

Uma importante tendência que surgiu na metade da década de 1990, foi a troca do uso de solventes toxicológica e ambientalmente críticos, como o diclorometano, o qual foi amplamente utilizado em métodos de extração, pela acetona para a realização do procedimento inicial<sup>68,78</sup>.

#### **2.3.1.1 Método de Luke**

Em 1975, Luke e colaboradores<sup>79</sup>, desenvolveram o chamado e atualmente bem conhecido “Método de Luke”, onde sua versão original está representada de forma esquemática na Figura 14, onde o objetivo dos autores foi obter um método capaz de quantificar quase todos os pesticidas polares e apolares, além daqueles hidrocarbonetos como bifenila e ortofenilfenol. A dificuldade se encontrava na determinação de compostos que possuíam caráter iônico permanente, o que dificultava a análise por GC.

Em 1981<sup>9</sup>, já houve as primeiras modificações do método descrito em 1975, onde efetuou-se a troca da acetona por éter de petróleo, nas etapas de reconcentração.

Atualmente, a versão mais utilizada desse método, consiste na análise de 15 g de frutas ou vegetais já processados, adicionando-se 30 mL de acetona e agitação em homogeneizador por cerca de 30 s, sendo posteriormente adicionados 15 g de sulfato de sódio anidro, 30 mL de éter de petróleo e 30 mL de diclorometano, agitando-se novamente em homogeneizador por cerca de 1 minuto. Finalmente, o extrato é centrifugado e a parte líquida é transferida para erlenmeyer com tampa<sup>80</sup>.

### **2.3.1.2 Método Quechers (Rápido, Fácil, Econômico, Robusto e Seguro)<sup>10</sup>**

Um método multirresíduo recentemente publicado, que utiliza as vantagens e possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna, é o método Quechers, o qual foi desenvolvido para gerar extratos que são diretamente aplicáveis tanto para as análises por GC quanto por LC. Durante o desenvolvimento desse método, grande ênfase foi colocada para a obtenção de um procedimento moderno e dinâmico, que pudesse ser aplicado em qualquer laboratório, devido a simplificação ou corte de etapas lentas, trabalhosas e impraticáveis.

Esse método envolve uma extração inicial com acetonitrila, seguido por uma etapa de partição líquido-líquido após adição da mistura de  $MgSO_4$  e  $NaCl$ , os quais facilitam a remoção de uma quantidade significativa de componentes polares da matriz, e finalmente, uma etapa simples de purificação, onde o extrato é misturado com uma quantidade de sorvente (Extração em fase sólida dispersiva (SPE))<sup>81</sup>. Esse método está descrito de forma esquemática na Figura 15.

As vantagens desse método incluem a rapidez (preparo de 8 amostras em cerca de 30 min), simplicidade, confiabilidade, robustez (poucas e simples etapas), baixo custo, baixo consumo de solventes (somente 10 mL de acetonitrila), praticamente não necessita de vidrarias e cobre um amplo espectro de pesticidas extraídos (incluindo pesticidas com caráter ácido, básico e aqueles muito polares).

Modificações do método original Quechers já foram recentemente realizadas<sup>10</sup>.



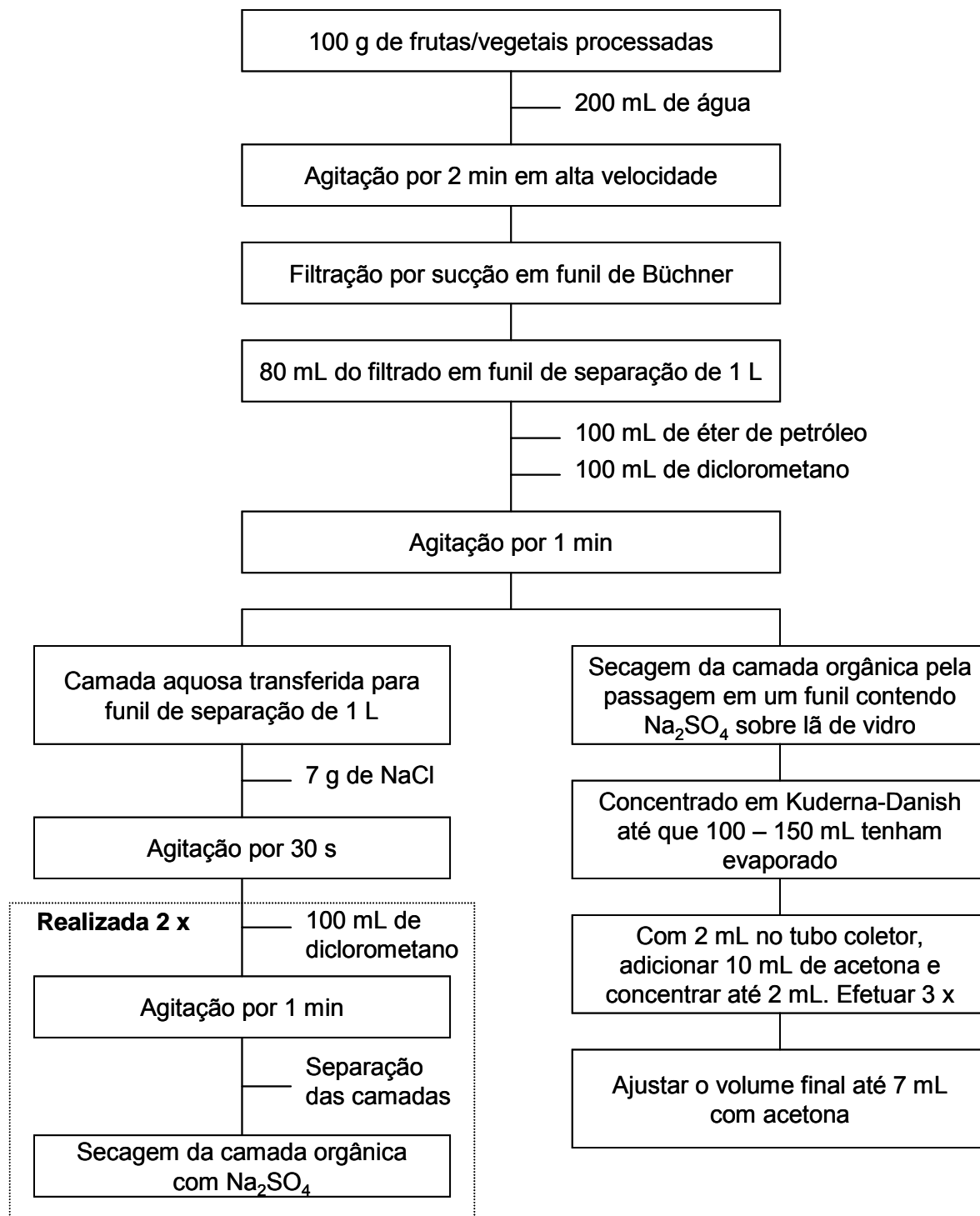
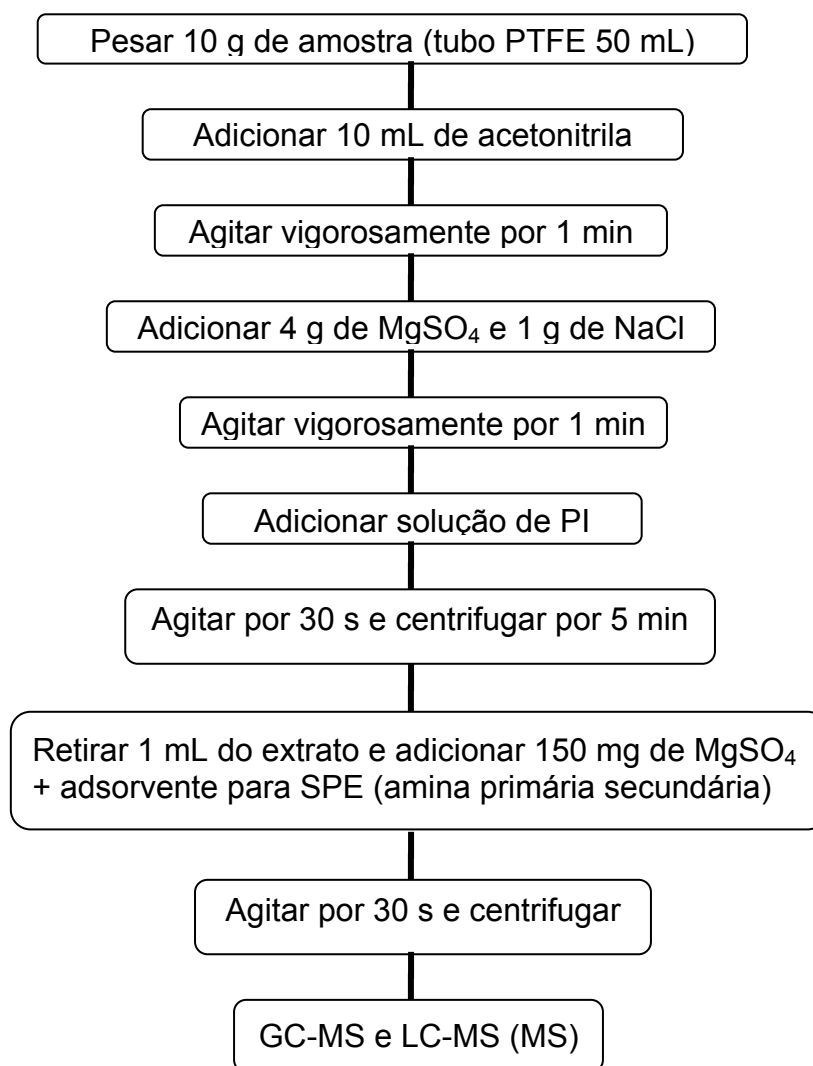


Figura 14. Representação do método original de Luke<sup>9</sup>.



**Figura 15.** Esquema da seqüência do método Quechers<sup>10</sup>.

### 2.3.1.3 Métodos Modernos de Extração

A comparação entre alguns métodos modernos de extração encontra-se na Tabela 14, onde têm-se extração por fluido supercrítico (SFE), extração líquida pressurizada (PLE), imersão direta-microextração em fase sólida (DI-SPME), extração sortiva por barra de agitação (SBSE), extração assistida por microondas (MAE) e dispersão da matriz em fase sólida (MSPD)<sup>82</sup>.

**Tabela 14.** Comparação e breve descrição de alguns métodos modernos de extração.

	Métodos de Extração					
	SFE <sup>83</sup>	PLE <sup>84,85</sup>	DI-SPME <sup>86</sup> , SBSE <sup>83</sup>	MAE <sup>83</sup>	Sonicação <sup>87</sup>	MSPD
Breve Descrição	Amostra é arrastada para um frasco sob alta pressão e extraída com SC-CO <sub>2</sub> (150-450 bar, 40-60°C). Extratos coletados em solventes ou trap sólido e eluídos posteriormente	Amostra e solventes são aquecidos e pressurizados dentro de um frasco. Ao terminar a extração, o extrato é transferido para vial	Um dispositivo recheado com um polímero líquido lipofílico (PDMS, por ex.), é imerso na amostra líquida e os analitos são adsorvidos. O dispositivo é inserido no GC, onde os compostos são termicamente desorvidos	A amostra é imersa em um frasco (aberto ou fechado) contendo solventes, e é irradiada com microondas	A amostra é imersa em um frasco contendo solventes, e é colocada em um banho de ultrassom	A amostra é misturada com um adsorvente (sílica), formando um pó que é colocado numa coluna para posterior eluição com solvente
Tempo de extração	10-60 min	5-30 min	20-60 min	3-60 min	10-60 min	10 min
Tamanho da amostra	1-5 g	1-30 g	1-50 g	1-30 g	1-30 g	0,25-1 g
Volume de solventes	2-5 mL p/ trap sólido 5-20 mL p/ trap líquido	10-100 mL	-	10-150 mL	30-200 mL	10 mL
Custo	Alto	Alto	De baixo a moderado	Moderado	Baixo	Mínimo
Risco de degradação dos pesticidas	Com amostras em série, estas são submetidas a temp. ambiente por muitas horas	Durante extração devido às elevadas temperaturas	Durante desorção no injetor	Durante extração devido as elevadas temp.	Durante extração devido ao aquecimento	Baixo
Faixa de polaridade dos analitos	Larga, mas 2 extrações são necessárias	Larga, dependendo do solvente	Limitada, PDMS é muito hidrofóbico e os analitos polares não se particionam facilmente	Larga, dependendo do solvente	Larga, dependendo do solvente	Larga, dependendo do solvente
Outras vantagens	Extrações relativamente seletivas; não há necessidade de purificação; extratos concentrados; sistema automatizado	Extrações rápidas; não há necessidade de filtração; sistema automatizado	Extrações rápidas, não necessita de solventes nem purificação; extratos diretamente introduzidos no GC; automação acessível	Extrações múltiplas e rápidas	Extrações muito rápidas	Extrações muito rápidas
Outras desvantagens	Equipamentos freqüentemente com mal funcionamento	Necessidade de purificação; Equipamentos freqüentemente com mal funcionamento	Calibração somente em extrato da matriz ou adição de padrão, principalmente para amostras líquidas; amostras gordurosas podem atuar como sorventes e mudar o equilíbrio	O solvente deve absorver energia de microondas; purificação é necessário; demora no resfriamento dos frascos	Repetição de extração pode ser necessária; purificação é necessária	Quantidade de amostra muito pequena, o que requer uma excelente homogeneização

### 2.3.2 Métodos de Purificação

Com relação à purificação dos extratos, um desenvolvimento importante foi a introdução da Cromatografia por Permeação em Gel, conhecida por Cromatografia de Exclusão por Tamanho, sendo que dentre as técnicas empregadas para análise de resíduo de pesticidas é uma das mais importantes, pois se presta para a purificação de extratos que são analisados tanto por GC como por LC, abrangendo uma vasta faixa de pesticidas<sup>88,89</sup>.

Essa técnica foi introduzida no final da década de 1960, e a partir da década de 1980 foi amplamente empregada para análises de resíduos de pesticidas, juntamente com os métodos multirresíduos de extração, sendo realizado de maneira completamente automatizada, possibilitando a separação de um número relativamente grande de compostos, com elevada massa molar, como lipídeos e pigmentos, das frações dos pesticidas. A remoção dos componentes pouco voláteis da matriz talvez não reduza as interferências dos compostos semivoláteis nas análises por GC, mas auxilia na redução do acúmulo de matriz no sistema de injeção do cromatógrafo a gás, o que contribui em muito para evitar a progressiva deterioração do desempenho do instrumento. Por isso, GPC foi muito rapidamente incorporado em muitos métodos multirresíduos como uma alternativa simples à purificação tradicional por cromatografia adsortiva em coluna.

É uma técnica muito apropriada para os extratos provenientes de métodos multirresíduos de extração, pois separa os inúmeros co-extrativos pelos seus tamanhos moleculares relativos.

Um grande número de diferentes géis encontra-se comercialmente disponíveis, mas como a técnica têm sido aplicada na maioria das vezes para pesticidas solúveis em solventes orgânicos, a separação geralmente ocorre através de colunas de divinilbenzeno entrecruzadas com géis de poliestireno, que tornaram-se disponíveis no final da década de 1980<sup>6</sup>.

Entretanto, muitos laboratórios já empregam colunas miniaturizadas, chamadas de mini colunas de alta eficiência, que possuem diâmetro interno (d.i.) menores do que 10 mm, onde o consumo de solvente é, então, reduzido de cerca de 300 mL para menos de 40 mL por amostra<sup>90,91</sup>.

As primeiras frações do eluato contêm os co-extrativos de elevada massa molar que são descartados; na fração seguinte serão coletados os pesticidas de

interesse e normalmente a última fração contém moléculas de tamanho muito pequeno, que é também descartada.

Adsorções indesejáveis e diferença de polaridade entre os pesticidas exercem pouco efeito nos valores de tempo de retenção ( $t_R$ ) na coluna de GPC, então uma grande faixa de compostos pode ser coletada numa mesma fração, sem a necessidade de ajuste de polaridade do eluente da coluna. Outra grande vantagem do sistema de GPC é o seu longo tempo de vida útil, sendo passível de utilização por vários meses sem necessidade de reativação e sem nenhuma alteração adversa na sua capacidade de purificação, ou seja, sem perda da eficiência. Também é uma técnica de fácil automação, pela conexão de uma bomba, de um amostrador automático e de um coletor de frações<sup>6</sup>. A ótima separação e purificação apresentadas por essa técnica garantem a separação dos resíduos de pesticidas dos interferentes da matriz, que podem contaminar o sistema cromatográfico de análise e, assim, ter uma influência negativa sobre os limites de quantificação do método.

O efeito matriz é um ponto crítico da análise de pesticidas por GC, sendo determinado por vários fatores, desde o caráter inerente do pesticida, do tipo de matriz, da relação na concentração analito/matriz, e até do estado em que se encontra o sistema de GC. Portanto, a resposta para um determinado analito é o reflexo de todos os fatores citados anteriormente, aplicado a um caso específico, ou a cada caso específico em se tratando de análise multirresíduo. Recuperações aparentemente altas, com baixa precisão, proveniente de repetidas injeções, são situações que ocorrem com mais freqüência para pesticidas polares. O efeito matriz observado para pesticidas específicos é claramente conectado a tipos também específicos de matriz. As respostas mais diferentes, provenientes dos detectores, foram verificadas para culturas que possuem um elevado conteúdo de óleos essenciais, como as frutas cítricas, e também bastante cera, como é o caso dos grãos, os quais não podem ser completamente removidos por GPC. Medidas com baixa exatidão são encontradas principalmente nos menores níveis de concentração dos analitos e/ou elevada concentração da matriz na amostra. As respostas do GC diminuem gradualmente para muitos pesticidas, ao longo do tempo, quando esses analitos são injetados em soluções contendo matriz, que é uma consequência óbvia da contaminação do sistema instrumental<sup>88</sup>.

Portanto, os principais aspectos negativos associados à utilização de GPC são algumas perdas adsorptivas de alguns pesticidas de caráter básico<sup>92</sup> e separações insuficientes entre a fração gordurosa e a fração contendo pesticidas com alta massa molar, como por exemplo os piretróides, que são compostos lipofílicos<sup>88</sup>.

Várias aplicações da técnica de GPC foram feitas para análise de resíduos de pesticidas em matrizes oleosas<sup>93,94</sup>, e em alimentos em geral<sup>95-97</sup>.

## **2.4 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas**

### **2.4.1 Modos de Ionização**

As moléculas das amostras são introduzidas dentro da fonte de íons e antes que o espectrômetro de massas possa analisar a amostra, as moléculas devem ser ionizadas. Na fonte de íons, as moléculas passam por um processo de ionização e fragmentação, sendo então, direcionados para o filtro de massas.

#### **2.4.1.1 Ionização por Impacto de Elétrons (EI)<sup>7,98</sup>**

O modo EI é o modo mais comum de ionização no GC-MS, levando em consideração que mais de 90% de todos os trabalhos em GC-MS/MS utilizam EI e o alto número de bibliotecas espectrais comercialmente disponíveis. No modo EI, a molécula proveniente da coluna do cromatógrafo a gás é ionizada pela interação com uma corrente de elétrons, com energia relativamente elevada (70 eV). Essas colisões inicialmente produzem íons positivos. Sob ionização, as moléculas de uma determinada substância se fragmentam com um padrão muito reprodutível. O modo EI é um processo direto, onde energia é transferida dos elétrons, através das colisões, para as moléculas das amostras. Este procedimento resulta numa fragmentação significativa das moléculas, cujo espectro resultante representa a abundância das várias razões massa/carga ( $m/z$ ). O padrão espectral é usado para identificação do composto. Por exemplo, o espectro obtido por EI talvez não mostre o íon molecular, para algumas moléculas, devido o processo de fragmentação ser veemente. Também, para algumas amostras, talvez não haja seletividade suficiente no modo EI, pois a interferência causada por componentes da matriz pode dificultar a informação espectral.

#### 2.4.1.2 Ionização Química (CI)

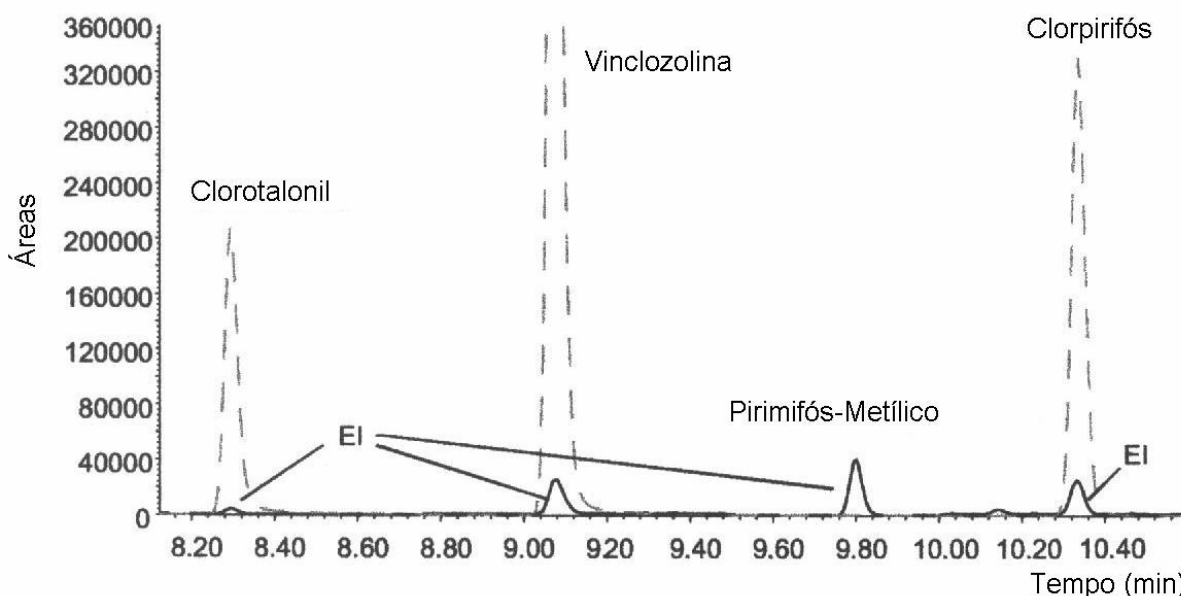
A CI é um modo complementar ao modo EI, e estende a utilização da Espectrometria de Massas. Na CI, as moléculas das amostras são introduzidas dentro de um abundante gás reagente, normalmente metano ou amônia. Devido ao fato de haver uma abundância muito maior do gás reagente do que de amostra, a maioria dos elétrons emitidos colidem com as moléculas do gás reagente, formando íons reagentes. A formação de íons por CI envolve uma energia muito baixa, e é, portanto, mais suave do que EI. Devido ao fato do modo CI resultar em menos fragmentações, o espectro usualmente mostra alta abundância de íons moleculares. Por este motivo, CI é freqüentemente usado para determinar as massas molares dos componentes da amostra. No caso de um composto completamente desconhecido, a amostra pode ser analisada sob condições EI, para determinar-se a estrutura da molécula, e condições CI, para determinar a massa molar.

No processo de CI, tanto íons positivos quanto negativos são formados, e o espectrômetro de massas pode ser operado para medir ambos sinais. A seleção do método apropriado de ionização e de medida dos sinais pode aumentar consideravelmente a resposta do sinal. Por exemplo, muitos compostos que são normalmente detectados através do detector por captura de elétrons (ECD), apresentam maior sensibilidade na CI negativa do que em outros modos, pois os halogênios suportam bem cargas negativas<sup>98</sup>.

O uso de GC-MS no modo CI de ionização, com ambos os modos positivo (PCI) e negativo (NCI), pode oferecer grandes vantagens nas análises de resíduos de pesticidas, como conseqüência de sua alta especificidade. Entretanto, esta técnica não tem sido muito freqüentemente aplicada para análises de rotina, mas principalmente para a confirmação da identidade dos analitos, em conjunto com a ionização por EI. Sob condições suaves e inertes de ionização, o modo CI geralmente gera um intenso pico base com alta massa, freqüentemente o íon molecular, no modo positivo, e um grupo específico de fragmentos de alta intensidade no modo negativo (como é o caso para compostos organofosforados) que geram informação estrutural adicional sobre a molécula. Apesar da utilidade dessa informação complementar, a pouca fragmentação obtida para alguns compostos pode ser considerada insuficiente para uma identificação inequívoca<sup>7</sup>.

A dependência da resposta cromatográfica sobre a estrutura do analito é especialmente significativa sob condições de NCI (Figura 16). A elevada

sensibilidade promovida pelo modo NCI (variando de 1 a 10 vezes maior do que no modo EI ou PCI) é muito bem conhecida para a análise de compostos com grupos que capturam elétrons. Os átomos de halogênio e enxofre na molécula formam ânions muito estáveis e conseqüentemente, promovem uma boa sensibilidade para detecção do modo NCI para alcanos halogenados, organometálicos e pesticidas polinitroalcanos, alguns carbamatos e pesticidas organofosforados e organoclorados. Outros pesticidas de interesse, como metamidofós ou o pirimifós metílico, não mostram nenhuma resposta no modo NCI, limitando assim, um largo escopo de aplicação dessa técnica de ionização. A maioria das aplicações do modo NCI referem-se à análise de um grupo específico de compostos alvos, especialmente pesticidas halogenados em matrizes complexas, para os quais, o uso de ECD não promove suficiente seletividade.



**Figura 16.** Análise por GC-MS de 4 pesticidas selecionados, na concentração de  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ , sob condições de EI (traço contínuo) e de NCI (tracejado).

Como conseqüência da escassa fragmentação obtida para muitos pesticidas ionizados sob condições de CI, esse modo de ionização têm sido usado em combinação com fragmentação MS/MS *tandem*, aumentando, então, a seletividade do método analítico e também da informação estrutural disponível para a identificação dos pesticidas<sup>99-101</sup>.



## 2.4.2 Analisadores de Massas<sup>98</sup>

Os íons que são formados, tanto por EI como CI devem ser separados de acordo com suas razões  $m/z$ . Há 4 classes de filtros de massas (analisadores), que são usados para selecionar e filtrar os íons, sendo eles, rádio frequência (tanto filtro quadrupolo quanto por aprisionamento de íons); tempo de voo (TOF); transformada de Fourier e setor magnético, sendo que os mais utilizados são a rádio frequência e o TOF.

### 2.4.2.1 Quadrupolo

O quadrupolo é o analisador mais amplamente usado, devido a sua facilidade de uso, faixa de massa, faixa linear de trabalho para determinações quantitativas, resolução e qualidade do espectro de massas. Rotineiramente, são realizadas análises ao nível de picogramas, o que mostra sua elevada sensibilidade, os dados são reprodutíveis, com valores de desvio padrão relativo (RSD) menores do que 5%. Um analisador de massas quadrupolo consiste em 4 barras paralelas, dispostas na forma de um quadrado onde os íons do analito são direcionados para o centro do quadrado. Deve-se ter um controle preciso sobre as voltagens e também sobre as rádio frequências, aplicadas as barras dos pólos, que geram um campo eletrostático que age como filtro de massas. Esses campos determinam quais as razões  $m/z$  podem passar através dos filtros, em uma determinada voltagem.

Os analisadores de massas quadrupolo podem operar em 2 modos, sendo eles o modo *full scan* e o monitoramento de íon selecionado (SIM)<sup>102</sup>.

No modo *full scan*, o analisador de massas monitora uma faixa de razões  $m/z$ . No modo SIM, o analisador de massas monitora somente poucos íons que são indicativos de um composto específico, ou seja, monitora razões  $m/z$  específicas. O modo SIM é significativamente mais sensível do que o modo *full scan*, mas somente fornece informações sobre os íons monitorados, isto é, podem-se perder informações importantes para a identificação do composto. O modo *full scan* é normalmente usado para análises qualitativas ou quantitativas, quando a informação espectral completa é considerada importante.

Usualmente, o modo SIM é usado para quantificação de um composto alvo, nas menores concentrações possíveis (nível de traços)<sup>103</sup>.

### **2.4.3 Aplicações de GC-MS para Análise de Pesticidas em Alimentos<sup>104</sup>**

Tradicionalmente, a Cromatografia Gasosa tem sido a técnica analítica escolhida, e os avanços nessa área estão muito conectados ao desenvolvimento da técnica. Durante a década de 1960, os primeiros investigadores usaram Cromatografia Gasosa com coluna recheada e detectores específicos para realizarem determinações de resíduos. Detectores como ECD, detector de nitrogênio e fósforo (NPD) e detector fotométrico de chama (FPD) possuíam alta sensibilidade, mas escassas informações para uma identificação inequívoca, assim, os erros não eram incomuns. A utilização de uma segunda coluna cromatográfica para confirmação foi introduzida para minimizar este problema, mas os erros continuaram e os custos foram aumentando. Naquela época, a Espectrometria de Massas estava em poucos laboratórios analíticos, devido ao custo e a complexidade da análise. A utilização do espectrômetro de massas, como detector na GC, tornou-se possível com a introdução das colunas capilares. A Cromatografia com coluna capilar reduziu a vazão do gás de arraste a um valor ótimo necessário para ser diretamente acoplado ao espectrômetro de massas. O primeiro sistema GC-MS de bancada, baseado em analisadores de massa quadrupolo, foram introduzidos no início da década de 1980. A habilidade desse detector em realizar varredura total das massas espectrais dos resíduos de pesticidas despertou atenção sobre o poder do espectrômetro de massas para promover identificação e confirmação. Entretanto, a baixa sensibilidade dos instrumentos daquela época, juntamente com o elevado custo e o difícil manuseio, não os tornaram competitivos frente aos detectores específicos, tornando-os inaplicáveis como detectores de rotina. A possibilidade de obter-se um espectro de massas para a análise de pesticidas era freqüentemente impraticável ao nível de traços, e novos desenhos de detectores e novas técnicas (SIM e Ionização por eletrospray (ESI)) foram aplicadas para melhorar a sensibilidade e a seletividade dos sistemas quadrupolos.

#### **2.4.3.1 Identificação de Pesticidas**

Apesar dos avanços na capacidade de confirmação, obtida pela introdução da MS nas análises de resíduos de pesticidas, esta técnica não pode ser considerada como sendo livre de erros. Em qualquer método por GC-MS, a pergunta sempre presente é se o pico cromatográfico observado é ou não é correspondente ao analito alvo. Como consequência, cada vez mais os padrões regulatórios, bem como as

conseqüências econômicas e legais no caso de um resultado positivo, aumenta os critérios para confirmações confiáveis<sup>105</sup>. O critério para a confirmação de pesticidas ao nível de resíduos, em alimentos, têm sido modificado ao longo dos anos até que um consenso geral foi alcançado. O rigor de cada critério, depende do propósito de cada análise. Então, o relato de falsos positivos pelas agências regulatórias deve ser minimizado, com exigências de confirmação muito estritas, enquanto que, o relato de falso negativos, próximos ao limite de relato (*reporting limit*) é mais aceitável.

Para o estabelecimento de critério de confirmação em GC-MS, deve-se considerar o grande número de diferentes instrumentos, com diferentes modos de operação. Considerando-se a aproximação mais simples e ideal, o tempo de retenção e o espectro de massas obtido pelo modo *full scan* correspondendo em  $\geq 80\%$  entre o espectro da amostra e o do padrão, operando sob GC-MS/MS modo EI capilar, poderia ser um critério de confirmação inequívoco. Entretanto, a complexidade das matrizes nas análises de alimentos, e os baixos níveis de concentração dos pesticidas presentes nas amostras têm tornado esse critério insuficiente<sup>105</sup>.

As interferências dos componentes da matriz é o gargalo que limita a identificação dos pesticidas, ao nível de traços, em matrizes alimentícias complexas. Inevitavelmente, uma grande variedade de componentes da matriz estão presentes nos extratos das amostras como conseqüência da aplicação de métodos de extração não específicos, utilizados pela maioria dos laboratórios envolvidos em monitoramento de uma ampla faixa de resíduos de pesticidas em alimentos. A aplicação de métodos multirresíduos reduz o tempo, o trabalho e o custo das análises, mas aumenta a presença de co-extratos se analitos com uma ampla faixa de polaridade são analisados. Componentes da matriz, normalmente estão presentes em uma ampla faixa de concentração e de composição, podendo interferir na determinação dos analitos, tanto do ponto de vista de identificação como de quantificação<sup>106,107</sup>.

As interferências são resultantes principalmente a partir de picos co-eluídos ou do ruído do *background*, podendo induzir falsas interpretações do espectro de massas. Picos co-eluídos podem causar sobreposição dos espectros de massas, os quais são difíceis de serem interpretados, e as razões relativas dos íons monitorados podem ser alteradas pela presença dos íons da matriz, levando a resultados falso negativos<sup>106,107</sup>. Assim, necessitam-se critérios adicionais de confirmação como (i) a

intensidade da resposta dos íons interferentes deve ser menor do que 25% no espectro de massas, em comparação com o íon monitorado; (ii) as razões de intensidade para os principais íons devem ser de  $\pm 20\%$  daquelas intensidades obtidas no mesmo dia a partir do padrão de referência, e (iii) o cromatograma do íon monitorado (com no mínimo 3 pontos (*data points*) com razão sinal/ruído (S/N) 3:1 deve apresentar tempos de retenção e formas dos picos semelhantes.

A presença de uma elevada concentração de moléculas co-eluentes no extrato da amostra, pode causar outros efeitos negativos, pois afeta o tempo de ionização do analito e, conseqüentemente, seu limite de detecção. Alguns dos efeitos negativos causados pelos co-extratos da matriz podem ser a quantificação incorreta e a progressiva contaminação do sistema cromatográfico. Para evitarem-se todos esses problemas, deve-se utilizar procedimentos de purificação, a fim de reduzir a introdução de co-extratos dentro do sistema cromatográfico. Entretanto, a introdução de um passo de purificação causa, em todos os casos, um aumento no tempo de análise, consumo extra de solventes orgânicos e uma possível fonte de perdas dos analitos<sup>108,109</sup>. Uma opção fácil e efetiva para injetar-se menos interferentes dentro do sistema cromatográfico seria a análise de um volume menor do extrato, mas isto implica no desenvolvimento e na utilização de técnicas mais sensíveis e seletivas<sup>80</sup>.

#### **2.4.3.2 Monitoramento do Íon Selecionado (SIM)**

O modo SIM representa um bom exemplo da otimização das técnicas, e tem sido largamente aplicado nos sistemas GC-MS com analisadores de massas baseados no quadrupolo<sup>105,110</sup>, onde o aumento da sensibilidade pode alcançar um fator de 10. Entretanto, o ganho indiscutível na sensibilidade de detecção é encoberto pela extra incerteza na confirmação da identificação do analito, devido à falta das informações fornecidas pelo espectro *full scan*.

Com o modo SIM, um número limitado de íons é monitorado durante o intervalo de tempo selecionado do cromatograma. A presença do analito é determinada pela presença dos íons monitorados, então há uma redução na disponibilidade das informações estruturais utilizadas para a identificação. Um questionamento adicional aparece quando se deve fixar o critério de confirmação com relação ao número de íons que devem ser monitorados e a tolerância na variação de suas intensidades relativas<sup>103,105,109</sup>.

Aparentemente, é consenso que a seleção de dois íons não é suficiente para evitar a detecção de falsos positivos. Por outro lado, a consideração de quatro ou mais íons podem levar ao aumento dos resultados falso negativos. Um bom compromisso, o qual os analistas envolvidos na análise de resíduos de pesticidas aceitam, é a seleção de três íons a serem monitorados<sup>105</sup>. Entretanto, a conveniência em usar-se um método com três íons e sua inaplicabilidade para muitos pesticidas, que geram somente um ou dois íons intensos no MS, têm sido bastante discutida<sup>103</sup>. As diretrizes para monitoramento de pesticidas na União Européia<sup>111</sup>, estabelecem uma exigência mínima de dois íons de razão  $m/z > 200$  ou três íons de razão  $m/z > 100$ .

Com relação às tolerâncias das intensidades relativas dos íons, uma variação de  $\pm 20\%$  é aceita em elevados níveis de concentração. Entretanto, é bem estabelecido que em muitos casos, a intensidade relativa dos íons não permanece suficientemente constante quando a concentração do analito diminui. Então, quando a presença de interferentes da matriz é alta, a aplicação de critérios muito restritivos pode levar a um aumento na chance de resultados falso negativos, especialmente em baixas concentrações. Como consequência, a margem aceitável da intensidade relativa dos íons aumenta para 30%, ou maior, com o aumento da chance de resultados falso positivos. Devido a esta razão, resultados próximos do limite de determinação (para a quantificação) e a identificação por MS devem ser consideradas caso a caso. A comparação entre as amostras contendo pesticidas desconhecidos com o branco da matriz fortificado com os pesticidas, na concentração estimada que eles devem estar dentro da amostra é a melhor garantia para evitar-se identificações falso positivas.

Outra importante decisão é sobre a escolha do íon mais apropriado a ser monitorado, a partir daqueles disponíveis no espectro de massas *full scan*. Geralmente, a seleção dos três íons mais abundantes poderia ser a melhor opção porque isto promoveria maior sensibilidade. Entretanto, outro critério deve ser considerado para casos particulares. Por exemplo, íons com elevadas massas são geralmente preferidos, pois a probabilidade estatística da sua ocorrência em outro composto é menor, sendo, conseqüentemente, mais significativo seu monitoramento. Também é importante que os íons selecionados para serem monitorados no modo SIM não estejam presentes no background cromatográfico (compostos provenientes da sangria da coluna, ftalados, hidrocarbonetos) nem na matriz e nem pertencente a

algum interferente. Devido a isto, há a necessidade da análise da matriz branco. Outra particular dificuldade pode ocorrer quando dois ou mais pesticidas co-eluem no mesmo tempo de retenção. O problema pode ser resolvido pela seleção de diferentes íons qualitativos para cada composto. A escolha por usarem-se íons pertencentes a *clusters* (produto da reação de dois ou mais íons formados) isotópicos pode ser útil para aumentar a informação qualitativa para compostos halogenados.

Apesar da incerteza associada a esta técnica, deve-se lembrar que a identificação da massa espectral é baseada em vários critérios, como o tempo de retenção e a forma do pico no cromatograma reconstruído do íon, o que auxilia a identificação do analito. Embora o tempo de retenção do pico cromatográfico é um critério pobre de confirmação, especialmente em cromatogramas muito complexos, este é essencial para o reconhecimento da presença dos analitos nas amostras. Cromatografia Gasosa capilar permite uma reprodutibilidade muito precisa dos tempos de retenção, usualmente com uma aceitação de variação menor do que 5 s (melhor do que 0,1 min) ou dentro de uma variação de 2%.

A partir das discussões realizadas, conclui-se que o modo SIM pode ser considerado uma técnica conclusiva, o que é útil para a confirmação de traços das concentrações de pesticidas em amostras de vegetais, quando o critério de confirmação inclui as seguintes exigências (a) variação do tempo de retenção do pico menor do que 2%, (b) igualdade  $\geq 80\%$  nos valores  $m/z$  dos três íons selecionados a partir do espectro de massas do analito, da amostra e do padrão, e (c) a relação das intensidades dos sinais dos íons, quando na amostra e no padrão, a variação deve estar entre 20 e 30%<sup>112</sup>.

#### **2.4.3.3 Espectrometria de Massas *tandem* (MS/MS)**

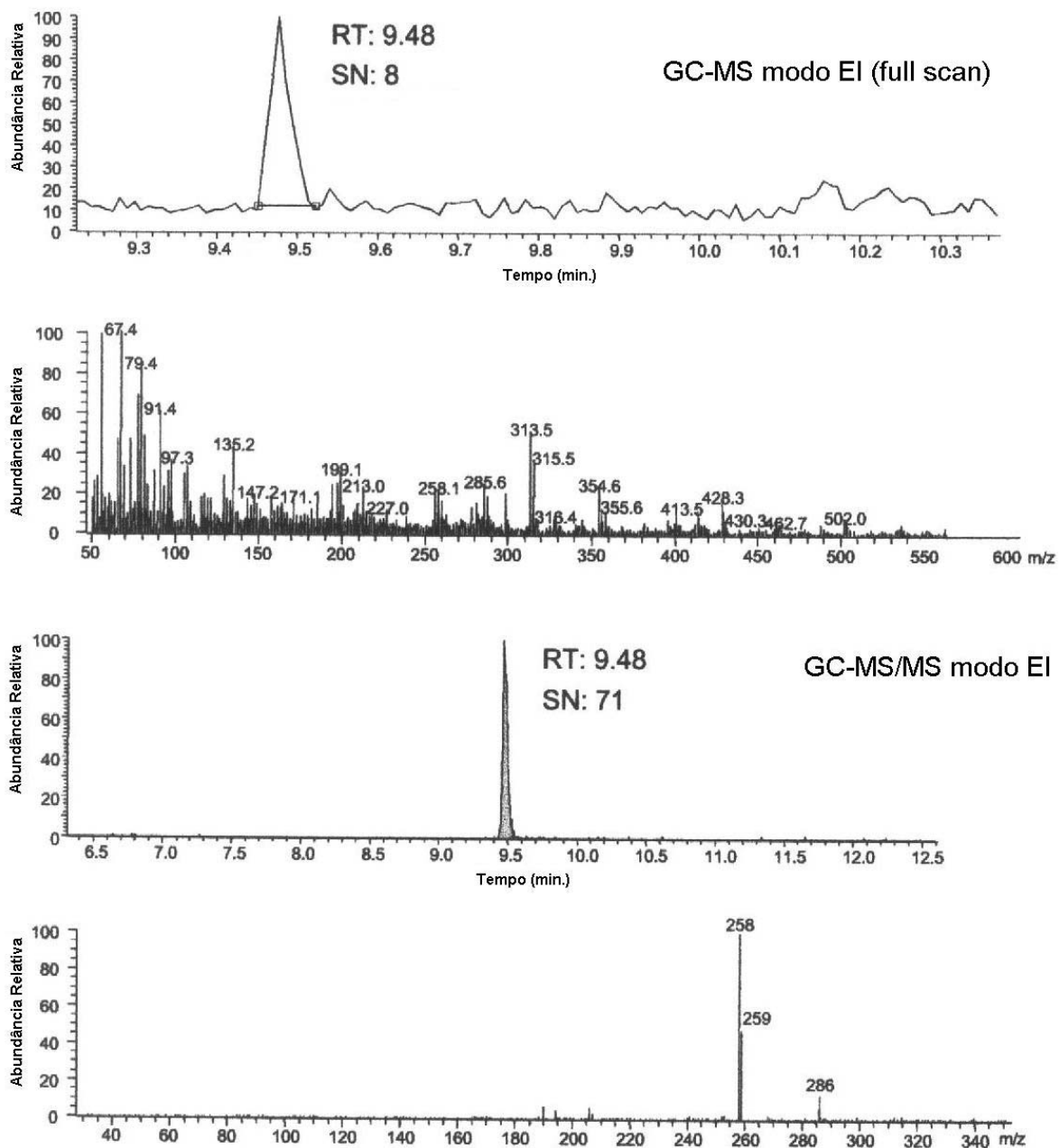
Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas *tandem* (GC-MS/MS) é a técnica recentemente aplicada nas análises multirresíduos de pesticidas em alimentos. A técnica MS/MS é uma poderosa ferramenta para aumentar-se a seletividade e a exatidão analíticas. Embora esta não seja uma técnica nova, sua aplicação nas análises de rotina têm sido limitada pelo alto custo da instrumentação e a necessidade de analistas especialmente treinados. O aumento do número de espectrômetros de massas de bancada, com detector por aprisionamento de íons (ITD), têm simplificado em muito a operação dos mesmos, e muitas aplicações têm

sido desenvolvidas<sup>72,110,113</sup>. Muitos autores têm comparado os resultados obtidos das análises de pesticidas usando detectores específicos com aqueles obtidos com GC-MS e GC-MS/MS, mostrando que GC-MS/MS pode ser usado em análises de rotinas, com poucas dificuldades e boa confiabilidade<sup>103</sup>. A técnica pode promover uma eliminação de interferências de *background*, por meio disso induzindo um aumento na razão S/N e normalmente também na sensibilidade, a qual é dependente da eficiência com a qual os íons produtos são criados em relação a sua redução a ruído. Simultaneamente, a confirmação dos pesticidas é obtida com elevado grau de certeza, graças à obtenção de um espectro de massas muito característico do íon produto.

O modo de operação MS/MS inclui 2 passos adicionais entre a formação e a detecção dos íons, o isolamento de um íon precursor e em seguida, sua fragmentação em íons produtos característicos, para formar um espectro completo. Por isso, esta técnica é utilizada para análise de compostos alvos, onde cada composto necessita suas próprias condições. A confirmação da identidade dos pesticidas, em baixos níveis de concentração e em matrizes complexas, baseada no espectro do íon produto, é grandemente melhorada pela utilização da técnica MS/MS. Este espectro é único para cada pesticida e este não é afetado pela presença dos íons interferentes da matriz, que são excluídos durante a etapa de isolamento do íon e não afetam o espectro do produto ou a sensibilidade da análise. A Figura 17 ilustra essa situação pela representação da análise de pimenta contendo clorpirifós, sob GC-MS e GC-MS/MS. No primeiro caso, a presença de clorpirifós (S/N 8) pode ser suspeita, ou seja, pode não se ter certeza de sua identificação, mas não pode ser confirmado pelo espectro de massas no modo EI *full scan* como consequência do *background* dos íons presentes. Na Análise sob condições GC-MS/MS, o clorpirifós fornece uma elevada resposta (S/N 71) e a ausência de interferências espectrais permite a confirmação segura<sup>112</sup>.

Atualmente, não há biblioteca espectral MS/MS para identificação do espectro secundário, pois diferentes condições levam a diferentes espectros. Assim, a escolha do íon precursor é uma ação muito importante, onde se deve ter certeza de que este íon vem somente do analito alvo, para obter-se um espectro do íon produto livre de interferências da matriz. Normalmente, o pico base no espectro MS é a melhor escolha porque um íon precursor intenso geralmente fornece o maior sinal na análise MS/MS, aumentando, então, a sensibilidade. Nesse contexto, têm ressaltado

a vantagem da menor fragmentação observada no espectro obtido por CI, o que gera um aumento da abundância do pico base, o que é útil para uma posterior fragmentação por MS/MS.



**Figura 17.** Análise de uma amostra de pimenta, contendo clorpirifós, através de GC-MS e GC-MS/MS<sup>112</sup>.

Essa opção promove não apenas uma maior sensibilidade, mas também um acréscimo da seletividade. O espectro obtido do íon produto normalmente mostra fragmentação suficiente para propósito de confirmação. Em alguns casos, entretanto a seleção do pico base como íon precursor não é a melhor opção. Esse é o caso do



endosulfan sulfato, o qual mostra o pico base com razão  $m/z$  98. A fragmentação MS/MS desse fragmento de baixa massa, promove um elevado *background* e informação estrutural insuficiente para propósitos de identificação, então, nesse caso, um íon menos abundante com elevada massa (um *cluster* com  $m/z$  386) é preferido.

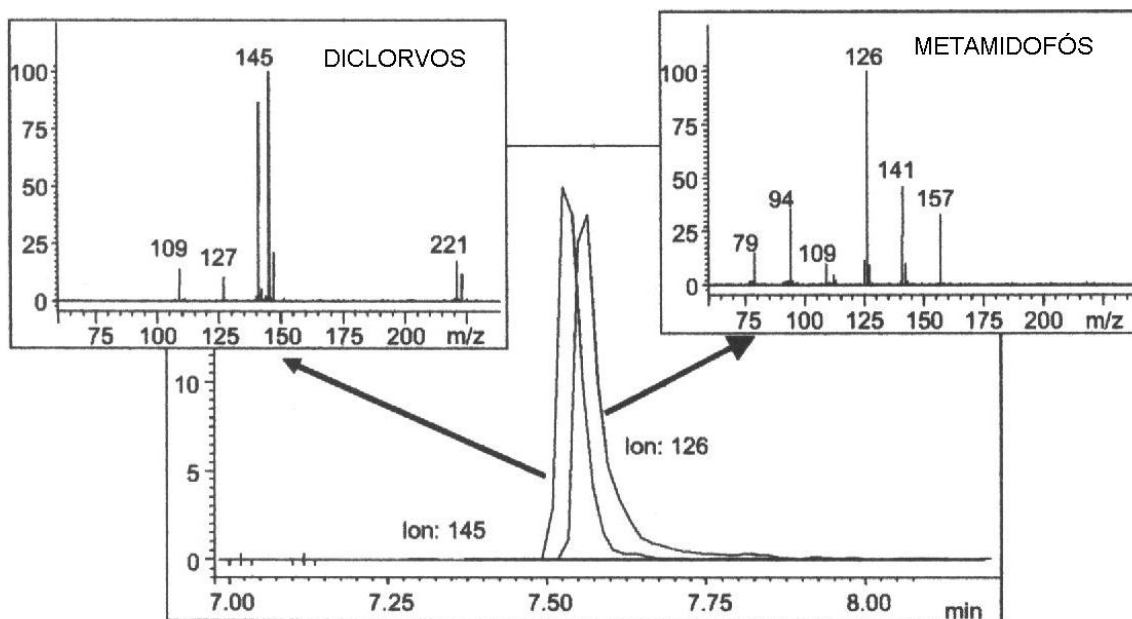
Com relação às condições de fragmentação, essa deve ser otimizada para promover pelo menos dois íons produtos, para propósitos de identificação. Essa é uma prática recomendada para evitar a completa dissociação do íon precursor para auxiliar na identificação do analito. Uma vantagem importante do MS/MS, com relação a outros modos de operação, é a facilidade para identificação de picos sobrepostos. Ainda que, idealmente, cada pesticida deveria ser analisada em um segmento diferente, a presença de co-eluentes ou picos eluídos muito próximos, fazem com que essa condição ideal seja inviável. Nesses casos, dois ou mais pesticidas são incluídos no mesmo segmento e aplicam-se os parâmetros característicos selecionados para cada composto, em sucessivos *scans* ao longo do segmento. A informação obtida é armazenada em diferentes canais de dados. Dessa maneira, é possível resolver picos co-eluentes pela obtenção do espectro do íon produto correspondente, livre de interferentes. A Figura 18A mostra o caso do metamidofós e do diclorvós, onde os cromatogramas dos íons selecionados,  $m/z$  145 para diclorvós e  $m/z$  126 para metamidofós, e os correspondentes espectros de massas dos íons produtos, são representados. A separação é possível mesmo quando o íon para quantificação é o mesmo para ambos os picos, como se observa na Figura 18B, para o nuarimol e o dicofol, onde íon  $m/z$  139 é comum para ambos compostos. Em ambos os casos, houve a identificação e a quantificação correta dos picos co-eluídos<sup>112</sup>.

Considerando-se todos os tópicos discutidos anteriormente, a técnica MS/MS juntamente com espectro *full scan* no modo EI, pode ser considerada como promovendo a evidência mais definitiva para a identificação e a quantificação<sup>103</sup>.

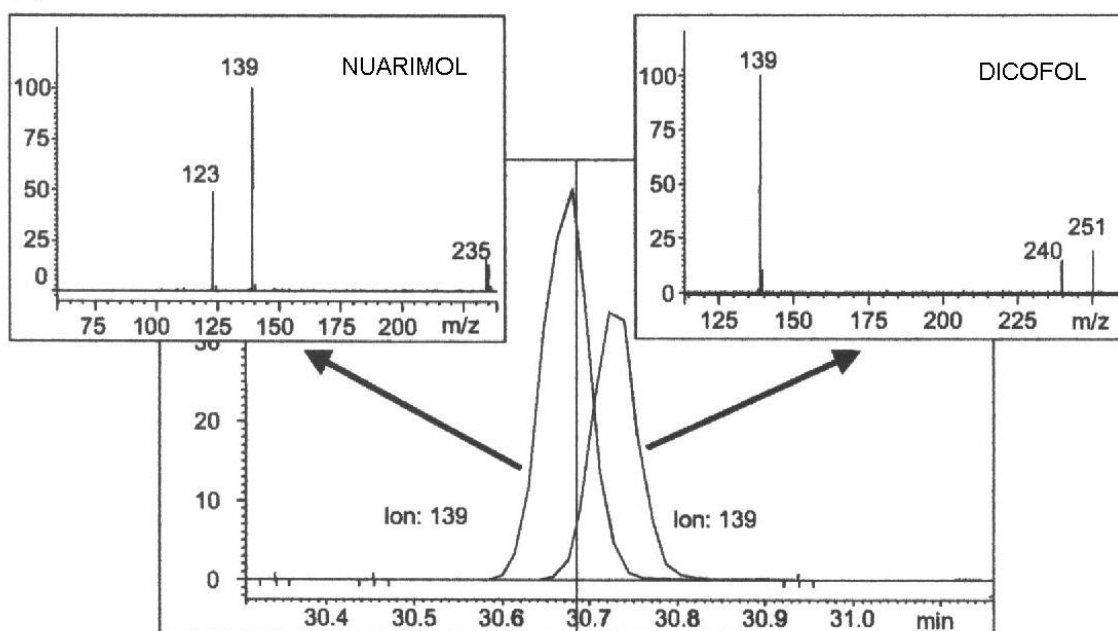
Scheridan e Meola<sup>72</sup> otimizaram um método para identificação, quantificação e confirmação, para mais de 100 pesticidas de diversas classes, aplicando GC-MS/MS modo EI. Duas injeções por amostra são necessárias para correr cada pesticida com seus próprios e únicos parâmetros. O método pode identificar com confiança e confirmar todos os pesticidas simultaneamente, ao nível de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de concentração. Entretanto, uma limitação é observada na análise de alguns

pesticidas organofosforados, como metamidofós ou acefato, que mostra uma sensibilidade limitada em comparação com as análises usando detectores seletivos.

(A) GC-MS/MS modo CI



(B) GC-MS/MS modo EI



**Figura 18.** Seleção das massas para quantificação e do espectro MS/MS, a partir dos cromatogramas dos íons selecionados, de uma amostra de pimenta contendo (A) metamidofós e diclorvos, e (B) nuarimol e dicofol<sup>112</sup>.

Gamo *et al.*<sup>114</sup>, propuseram o uso de metanol na CI para aumentar a sensibilidade desses e de outros compostos similares. Um espectro limpo e

reprodutível mostra um íon intenso  $[M+1]$  com massas maiores do que aquelas obtidas no modo EI, aumentando a sensibilidade e evitando interferências espectrais, as quais são freqüentes em uma baixa faixa de massas. Cada amostra é analisada em duas diferentes injeções, uma no modo GC-MS/MS modo EI e outra com metanol no GC-MS/MS modo CI, cobrindo assim, a análise de 80 compostos, incluindo organoclorados, organofosforados, organonitrogenados e piretróides. A elevada seletividade nas análises MS/MS permite a injeção de um volume relativamente grande (5  $\mu$ L) (injeção de grandes volumes (LVI)) e, a fim de minimizar a quantidade de matriz que entra na coluna, um insensor preenchido com carbofrita é utilizado. Carbofrita é um *plug* de carbono poroso que retém co-extrativos da amostra.

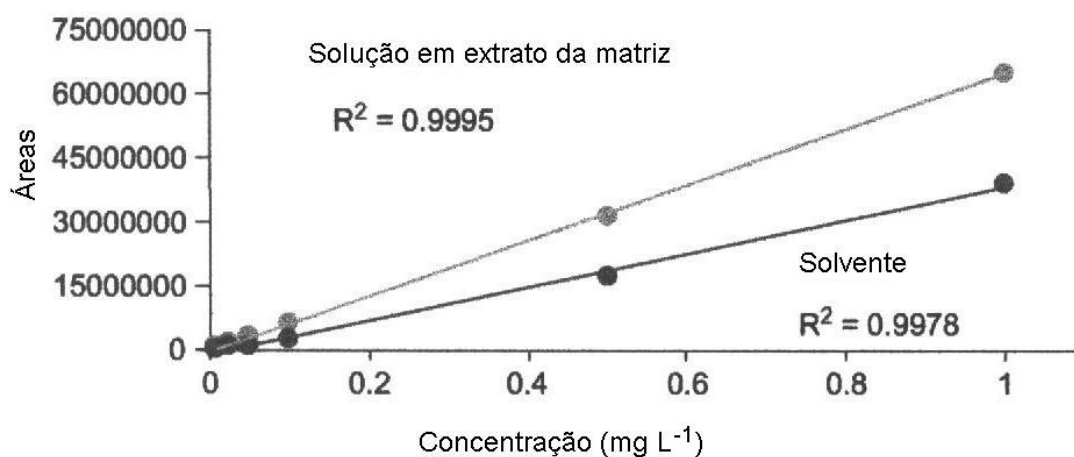
A eficiência desse material empacotado têm sido provada em trabalhos anteriores<sup>115,116</sup> e é comumente utilizado em análises de resíduos de pesticidas<sup>117,118</sup>. O *plug* é cuidadosamente colocado imediatamente abaixo do final da agulha, de maneira que a descarga de amostra dentro do injetor ocorre sobre a superfície da carbofrita. Dessa maneira, interações entre a amostra e a superfície do insensor de vidro é também evitada, reduzindo o efeito matriz no injetor. A carbofrita deve ser trocada a cada 30 injeções para prevenir a saturação do sorvente.

#### 2.4.3.4 Quantificação de Pesticidas

Outro importante aspecto na análise de resíduos de pesticidas é com relação à quantificação dos seus analitos. Essa é uma tarefa muito importante, especialmente quando um resultado que viola a lei é relatado. Erros na quantificação, especialmente em concentrações próximas aos MRL dos pesticidas, podem levar a sérias conseqüências<sup>109,110,119</sup>.

Métodos quantitativos empregando GC-MS incluem uma série de exigências relativas à sensibilidade (estabelecimento de limites de determinação), precisão (reprodutibilidade e repetitividade), e a faixa de concentração (faixa dinâmica do sistema de detecção). A quantificação é geralmente realizada utilizando-se a relação com o padrão externo. Atualmente, é praticamente consenso comum entre muitos laboratórios, que as soluções analíticas dos pesticidas devem ser preparadas em extrato da matriz ao invés de em solventes puros, a menos de que tenha sido provada a insignificância do efeito matriz. A comparação entre as curvas analíticas

obtidas em ambos procedimentos têm, em muitos casos, fornecido evidências da presença de efeitos matrizes importantes, podendo levar a sérios erros na quantificação (Figura 19). Além dos efeitos adversos já discutidos para a identificação de pesticidas (mascaramento de picos dos resíduos, ocorrência de falso positivos), a presença de componentes da matriz podem também levar a uma quantificação inexata. A indução, pela matriz, do aumento deste fenômeno, têm sido bastante verificada nas análises de pesticidas em alimentos por Cromatografia Gasosa<sup>119</sup>. Esse efeito é explicado pela presença de sítios ativos no sistema de GC, principalmente no insersor do injetor, o qual adsorve e/ou induz degradação térmica de certos pesticidas na ausência de componentes da matriz<sup>120</sup>.



**Figura 19.** Comparação das curvas analíticas de metamidofós, preparadas em extrato da matriz e em solvente puro.

Quando a matriz da amostra também está presente na solução injetada, seus componentes bloqueiam os sítios ativos, aumentando assim, a eficiência da injeção dos pesticidas. Se uma solução analítica preparada em solvente puro fosse utilizada para calibração, uma resposta maior seria obtida e uma concentração erroneamente elevada seria calculada<sup>119</sup>.

Entre as precauções que devem ser tomadas para eliminar ou reduzir o efeito matriz cita-se o preparo das soluções analíticas no extrato da matriz (*matrix-matched standards*), o uso de métodos de quantificação alternativos (método da adição do padrão, pesticidas deuterados como padrão interno), o uso de *on-column* ou outras maneiras de injeção, aplicação de procedimentos de *clean-up*, entre outros<sup>121</sup>. A opção mais comum, seguida por muitos laboratórios e recomendada pela diretriz da EU<sup>111</sup> para monitoramento de resíduos, é o uso de padrões em extratos do branco

da matriz, ou seja, efetuar-se a fortificação da matriz branco, que não contém pesticidas. É uma maneira fácil e efetiva para reduzir os erros de quantificação e melhorar a exatidão da calibração<sup>122</sup>. Alguns efeitos sobre a resposta do MS podem ser produzidos pelos componentes da matriz que co-eluem, influenciando a eficiência da ionização ou da coleta dos íons<sup>118</sup>. Independente do procedimento escolhido para minimizar os efeitos da matriz, a seleção cuidadosa do(s) íon(s) para quantificação deve ser feita para evitar-se coincidências com os íons da matriz, o que também pode levar a erros significantes. Normalmente, o íon mais abundante, que não mostra evidências de interferências cromatográficas, e que apresenta a melhor razão S/N, é usado como o íon para quantificação. Em alguns casos, a melhor escolha é selecionar um grupo de íons para obter-se melhor sensibilidade ou melhor reprodutibilidade (quando o grupo selecionado corresponde a um *cluster* isotópico)<sup>123</sup>. O(s) íon(s) selecionados devem apresentar as maiores massas possíveis a fim de evitar as interferências em baixas razões  $m/z$ . Sob condições MS/MS, íons com massas menores do que 100 podem ser selecionados para quantificação, pois somente as massas no espectro do íon produto são resultantes da fragmentação do íon precursor, e não observa-se interferências provenientes da matriz. Essa é a situação para acefato, cujo íon produto com  $m/z$  42 têm sido utilizado com sucesso para sua quantificação<sup>72</sup>.

Uma vantagem da detecção por MS sobre os detectores clássicos é que, como se discutiu anteriormente, não se necessita uma completa separação entre o analitos alvos, a menos que co-eluentes tenham íons com massas espectrais chaves que também possam sobrepor. Pesticidas sobrepostos podem ser quantificados com exatidão, pela seleção de íons específicos para este propósito.

A identificação e a quantificação simultânea de pesticidas é geralmente obtida através de uma rotina automatizada dos *softwares* dos equipamentos que, dentro de apenas alguns segundos, realizam a análise da amostra. Alguns laboratórios têm desenvolvido seus próprios programas para a avaliação automática dos cromatogramas das amostras<sup>124</sup>. Nesses programas, as informações como espectro de massas referência e os tempos de retenção de muitos pesticidas e metabólitos, são armazenados.

Os pesticidas são pesquisados por comparação com seu espectro de referência, considerando sua respectiva janela (faixa) de tempo de retenção. Se algum pico é encontrado, e este corresponde ao espectro de referência, o

cromatograma de um único íon é obtido, para a seleção das massas para quantificação, e o pico é quantificado utilizando-se a equação da curva analítica armazenada previamente. Os dados das curvas analíticas devem ser verificados constantemente pela injeção de algumas soluções analíticas selecionadas, em cada batelada de análise das amostras. O encaixe dos pontos de calibração obtidos em cada batelada com aqueles armazenados, devem ser checados, para assegurar-se que está satisfatoriamente na região relevante para a detecção dos resíduos. Apesar das vantagens desses métodos automatizados, o resultado deve ser revisado pelo analista para se evitar a presença de erros. A melhor maneira para determinar-se, de forma realística, o limite de quantificação (LOQ) de um método para análise de resíduos por GC-MS é considerando-se este limite como sendo o menor nível de fortificação validado (com recuperações entre 70 e 120%) com desvio padrão relativo  $\leq 20\%$ . Os limites de detecção (LOD) são altamente dependentes do espectrômetro de massas empregado e do modo de operação selecionado para cada análise, podendo variar numa faixa de unidades de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{mg L}^{-1}$ . Os LOD também dependem da combinação entre matriz e pesticida. Os pesticidas polares e os piretróides normalmente apresentam elevados valores de LOD. De maneira semelhante, matrizes complexas como cítricos e vegetais copados, também dificultam a detecção dos analitos<sup>112</sup>.

#### **2.4.4 Novas Tendências em Análises de Resíduos de Pesticidas por GC-MS**

A combinação entre novas técnicas de extração com sistemas GC-MS, representam uma das mais novas tendências em análise de pesticidas em alimentos. Métodos de preparo de amostras baseados em extração sortiva, como microextração em fase sólida (SPME) e extração sortiva por agitação com barra magnética (SBSE), são facilmente acopladas aos sistemas de GC-MS, promovendo uma desorção térmica dos analitos, que podem ser descarregados diretamente no injetor do GC (para SPME) ou com o auxílio de uma unidade automatizada de termo desorção, colocada no topo do GC (para SBSE). A simplicidade, a velocidade, a elevada sensibilidade e a fácil automação, juntamente com a redução ou total eliminação do uso de solventes orgânicos, têm transformado essas técnicas em alternativas atraentes para substituição da extração líquido-líquido. Ambas técnicas podem ser aplicadas para a determinação de resíduos de pesticidas em alimentos aquosos. Outros avanços na instrumentação incluem o sistema GC-MS/MS triplo

quadrupolo, o qual oferece extra possibilidades para o aumento tanto da sensibilidade como da seletividade (em todos os modos MS/MS), quando comparado com o GC-ITD e o QMS (*single* quadrupolo).

Apesar da melhora nos limites de detecção, promovidos pelos novos sistemas de GC-MS, e suas comprovadas capacidades de identificação e quantificação de resíduos de pesticidas em alimentos<sup>125-128</sup>, muitos laboratórios ainda utilizam detectores convencionais<sup>104,129</sup>. Em muitos casos, GC-MS é utilizado em paralelo com detectores específicos<sup>124</sup>, ou sua aplicação é restringida para a confirmação da identidade dos resíduos de pesticidas e identificação de pesticidas desconhecidos<sup>130</sup>. Certamente, GC-MS é, atualmente, uma ferramenta essencial para a análise de resíduos de pesticidas.

## 2.5 Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS)

Inventada a mais de um século, a Cromatografia Líquida em coluna é uma técnica analítica de separação de compostos muito bem estabelecida, podendo identificar e quantificar compostos em uma amostra. A grande aplicabilidade da técnica é atribuída a sua sensibilidade, capacidade de quantificação e de separação de moléculas não voláteis e termicamente frágeis, que constituem 80% dos compostos sintéticos e naturais.

Com inúmeras aplicações em vários campos da ciência e da análise química, é usada para a análise de uma enorme faixa de compostos orgânicos, desde pequenas moléculas como metabólitos e peptídeos, até moléculas grandes como as frágeis biomoléculas, por exemplo, as proteínas e os íons.

Pela combinação da MS com a LC, componentes das amostras são separados uns dos outros no tempo (por LC) e têm suas massas individuais analisadas (por MS) para isolar, identificar e quantificar qualquer componente ionizável<sup>112</sup>.

A identificação em amostras complexas pode ser um problema para a LC usando detectores tradicionais. Compostos co-eluentes geralmente podem ser identificados por absorção molecular na região do ultravioleta (UV), podendo ser empregada a detecção por arranjo de diodos (DAD), mas esta técnica pode não ser específica suficiente onde às diferenças espectrais são pequenas. Detecção por fluorescência pode oferecer maior seletividade do que a detecção por UV, mas se

muitos diferentes compostos necessitam ser analisados, esta técnica não fornecerá os resultados adequados<sup>131</sup>.

A ação dos espectrômetros de massas inicia pela ionização dos átomos ou moléculas, seguido pela escolha e posterior detecção dos íons de acordo com suas razões  $m/z$ . Os componentes-chaves nesse processo são a fonte de íons, para gerar os íons e o analisador de massas para os escolher. Para a determinação da massa de um determinado íon, os íons devem passar através de um analisador de massas e irem para o detector. Nesse ponto, os íons estão em uma fase gasosa, e o espectrômetro de massas é operado sob pressão reduzida, então desta maneira os íons podem ser direcionados para o detector sem restrições. Vários tipos de fontes de íons são comumente utilizadas para LC-MS, cada uma é apropriada para uma determinada classe de compostos. Também há vários tipos de analisadores de massas, que apresentam vantagens e desvantagens dependendo do tipo de informação necessária a ser obtida<sup>98,132</sup>.

Com a Espectrometria de Massas, muitas classes, de diferentes analitos, presentes em uma enorme diversidade de matrizes, podem ser identificadas com grande precisão. Embora GC-MS seja uma técnica muito bem estabelecida para a análise de alimentos, LC-MS também se apresenta como uma poderosa ferramenta para análises nesta área. As análises realizadas por GC são apropriadas somente se os compostos forem voláteis e termicamente estáveis. Entretanto, muitos compostos não apresentam estas características, além de serem muito polares. Portanto, esses compostos podem ser separados com sucesso através da técnica de LC, e o grande desenvolvimento ocorrido da implementação das interfaces tornou a LC-MS mais popular<sup>133-135</sup>.

A instrumentação da LC-MS pode ser abordada considerando-se as quatro etapas mais importantes, que são a separação, a ionização, a análise das massas e a detecção. Em seguida, serão abordadas apenas as várias formas de ionização em LC-MS/MS, uma vez que já abordou-se sobre os analisadores de massas no item 2.4.2.



## 2. 5.1 Modos de Ionização

### 2. 5.1.1 Ionização por *Eletrospray* (ESI)<sup>98,112,131</sup>

É uma técnica apropriada para determinação da massa molar e da estrutura. É preferencialmente aplicada para a análise de moléculas iônicas grandes ou íons pequenos com uma única carga, podendo ser usada no modo positivo ou negativo.

Esta técnica gera, em solução, íons dos analitos, antes que eles cheguem ao espectrômetro de massas. O eluato é pulverizado (nebulizado) dentro de uma câmara que está sob pressão atmosférica, na presença de um forte campo eletrostático e de um gás aquecido. O aquecimento causa a evaporação do solvente das moléculas do analito. O gás aquecido promove aglomeração do solvente dentro da gota para evaporação. Com a diminuição da gota, ocorre à concentração da carga dentro da gota, e o processo acima descrito se repete. Os íons são transportados ao analisador de massas através de uma série de estágios de vácuo e elementos iônicos que focam o caminho. Algumas reações da fase gasosa, a maioria de transferência de prótons e troca iônica, também podem ocorrer no intervalo de tempo em que os íons são ejetados de dentro das gotas até alcançarem o analisador de massas.

### 2.5.1.2 Ionização Química sob Pressão Atmosférica (APCI)<sup>98,112,131</sup>

É uma técnica apropriada para determinação de massas molares menores do que 2000 unidades e da estrutura. É aplicada para análise de moléculas iônicas, polares e apolares, podendo ser usada no modo positivo e negativo.

No modo APCI, o eluato do cromatógrafo a líquido é vaporizado através de um vaporizador aquecido (normalmente de 250 a 400 °C), sob pressão atmosférica. O aquecimento vaporiza o líquido, e as moléculas do solvente na fase gasosa são ionizadas por uma descarga de elétrons a partir uma agulha condutora. Então, os íons do solvente transferem cargas para as moléculas do analito através de reações químicas (ionização química). Os íons do analito passam através de um capilar de vidro dielétrico e de um orifício de amostragem para dentro do analisador de massas, como ESI e fotoionização sob pressão atmosférica (APPI). A APCI é aplicada a uma larga faixa de moléculas polares e apolares. Devido a isso, e devido ao fato de altas temperaturas estarem envolvidas, a APCI é menos utilizada do que o *eletrospray* para a análise de biomoléculas grandes que podem ser termicamente

instáveis. APCI é usada com cromatografia em fase normal mais freqüentemente do que o *eletrospray*, porque os analitos são usualmente apolares.

#### **2.5.1.3 Fotoionização sob Pressão Atmosférica (APPI)**<sup>98,112,131</sup>

É uma técnica apropriada para determinação da massa molar, e da estrutura com MS/MS. É aplicada para análise de compostos menos polares do que aqueles menos ionizáveis por APCI, podendo ser operados no modo positivo e negativo.

A APPI para LC-MS, é relativamente uma técnica nova. Como a APCI, o vaporizador converte o eluato do cromatógrafo a líquido em uma fase gasosa. A descarga de uma lâmpada gera fótons em uma faixa estreita de energia de ionização. A faixa de energia é cuidadosamente escolhida para ionizar o maior número possível de moléculas do analito, enquanto minimiza a ionização das moléculas do solvente. Os íons resultantes passam através de um capilar de vidro para dentro do analisador de massa. APPI é aplicável para análise de muitos dos compostos que são normalmente analisados por APCI. Também mostra uma possibilidade particular para análise de compostos não ionizados por APCI, como os hidrocarbonetos poliaromáticos. Uma fonte APPI é um complemento útil para as técnicas tradicionais de ionização na LC-MS, para aquelas amostras que apresentam pobre ou nenhuma ionização, usando técnicas tradicionais como ESI e APCI.

Em todos os casos, a natureza do analito e as condições de separação têm uma forte influencia sobre qual a técnica de ionização (*eletrospray*, APCI ou APPI) irá promover os melhores resultados. A escolha da técnica mais efetiva nem sempre é um procedimento fácil.

#### **2.5.1.4 Dissociação Induzida por Colisão (CID)**<sup>98,112,131</sup>

As técnicas de ionização sob pressão atmosférica (API) citadas até aqui, são todas chamadas de técnicas “*soft*” de ionização, onde o espectro de massas resultante é geralmente o íon molecular como os íons  $(M+H)^+$ ,  $(M-H)^-$ ,  $(M + NH_4)^+$ , a menos que técnicas de fragmentação sejam aplicadas. A informação resultante sobre a massa molar é importante, mas informações sobre a estrutura da molécula são geralmente necessárias.

Para obterem-se informações sobre a estrutura, os íons dos analitos são fragmentados através de colisões com moléculas neutras de um gás, num processo

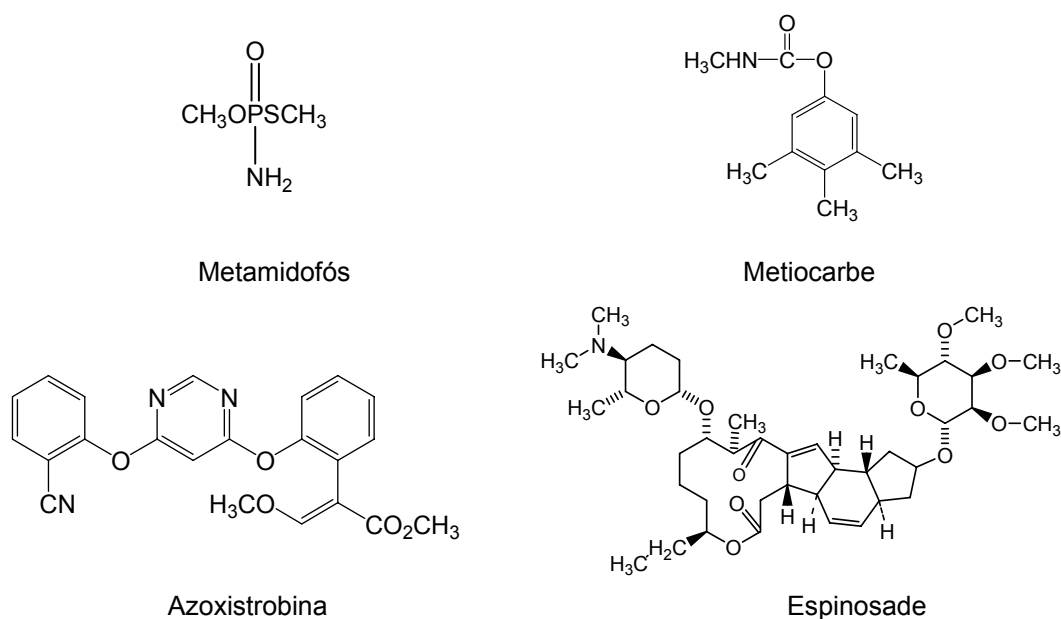
conhecido como (CID) ou dissociação ativada por colisão (CAD). Aplicam-se voltagens para se acelerar os íons dos analitos, assim com maior energia, para a colisão com o gás, gerando mais fragmentos.

### 2.5.2 Aplicações de LC-MS para Análise de Pesticidas em Alimentos

Na última década ocorreram mudanças importantes com relação à tendência de utilização de novos pesticidas que possuem o *status* de apresentarem “menor risco”, o que levou a uma diminuição do uso de grupos de pesticidas antigos, que possuem compostos classificados como tóxicos, carcinogênicos, contaminantes do meio ambiente, entre outros.

Esses grupos de pesticidas chamados de “menor risco” são resultantes do desenvolvimento de substâncias químicas através de reações mais específicas. Eles podem ser produzidos pela síntese de moléculas mais complexas, através da troca e da remoção de grupos químicos, responsáveis por conseqüências como vastos impactos não seletivos e persistência. Como conseqüência dessa estrutura complexa, esses novos compostos normalmente não são passíveis de serem analisados por GC. E com isso, os novos produtos de transformação/degradação (metabólitos), provenientes dos novos compostos, também necessitam serem analisados<sup>134,135</sup>. A Figura 20 mostra a grande diferença, em termos de complexidade da estrutura molecular, dos bem conhecidos pesticidas, organofosforado metamidofós e o carbamato metiocarbe, em relação aos novos compostos em uso, como a azoxistrobina (fungicida) e o espinosade (inseticida)<sup>136</sup>.

Nos últimos anos, vários estudos e determinações de resíduos de pesticidas, utilizando a técnica LC-MS/MS, têm sido realizados em diversos alimentos, como frutas “in natura”<sup>137-139</sup>, cereais<sup>137</sup> e alimentos infantis<sup>140,141</sup>.



**Figura 20.** Estruturas químicas de pesticidas empregados a um longo tempo (metamidofós e metiocarbe), e de novos pesticidas (azoxistrobina e espinosade).

## 2.6 Validação de Métodos Analíticos

Atualmente, há vários conceitos e definições, provenientes tanto de pesquisadores<sup>142,143</sup> como de agências e normas reguladoras nacionais<sup>144,145</sup> e internacionais<sup>146,147</sup>, que objetivam responder questões como: qual a função da validação de métodos e de que maneira deve ser realizada.

Considerando-se as diversas e inúmeras áreas que necessitam gerar dados confiáveis, é consenso que esses conceitos e definições não estão completa e rigidamente estabelecidos, mas continuam a evoluir e aprimorarem-se, no sentido de se efetuar a validação do método de maneira que atenda os objetivos e necessidades para os quais o método é proposto<sup>142</sup>.

Ribani *et al.*<sup>148</sup> apresentaram, de maneira clara e objetiva, a validação de métodos como sendo um processo contínuo de avaliação dos métodos, desde a etapa de planejamento, passando pelo desenvolvimento e coleta de dados, até o monitoramento constante da aplicação e transferência deste.

O objetivo desse incessante cuidado nada mais é do que garantir que os dados gerados possuam a qualidade necessária, em termos de confiabilidade e rastreabilidade, entre outros, para o fim que se propõe. Caso não haja o cumprimento desse objetivo, ou seja, caso não seja assegurada a qualidade dos resultados analíticos, raramente este fato ocorrerá sem grandes conseqüências. Essas podem ser, desde a não acreditação do laboratório pelos órgãos competentes

até enormes prejuízos financeiros relacionados às barreiras alfandegárias que podem ser impostas pelo comércio exterior.

Assim, deve-se selecionar, estudar e monitorar constantemente os parâmetros mínimos necessários para garantir a interpretação inequívoca dos resultados.

Alguns dos parâmetros envolvidos no processo de validação de métodos analíticos são: curva analítica, linearidade, exatidão, precisão, limites de detecção e de quantificação e seletividade.

### 2.6.1 Linearidade e Curva Analítica

A linearidade de um método analítico pode ser definida como sendo a habilidade deste método em gerar resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, em uma determinada faixa de concentração<sup>144,148</sup>.

Na prática, a linearidade é determinada através das chamadas curvas analíticas, que são gráficos de calibração que relacionam a resposta do equipamento em função das diferentes concentrações do analito<sup>143</sup>.

Para a maioria das técnicas cromatográficas, observa-se uma relação linear de primeira ordem entre a resposta instrumental medida (eixo y) (variável dependente) e a concentração do analito (eixo x) (variável independente). Essa relação produz uma equação de regressão linear  $y = ax + b$ , que relaciona as duas variáveis x e y e gera os coeficientes de regressão **a** (inclinação da curva) e **b** (interseção da curva analítica com o eixo y, quando  $x = 0$ )<sup>149</sup>. Essa equação é válida para um intervalo determinado de concentração do analito, independente da técnica instrumental utilizada. Também é possível calcular o coeficiente de correlação **r**, que pode ser utilizado para estimar a qualidade da curva analítica uma vez que demonstra uma menor variação dos dados obtidos quanto mais próximo de 1 for o valor de **r**<sup>148</sup>. Valores de **r** iguais ou superiores a 0,99 e 0,90, são recomendados, respectivamente, pela ANVISA<sup>150</sup> e pelo INMETRO<sup>144</sup>. Já os valores do coeficiente de determinação  $r^2$  são tidos como satisfatórios a partir de 0,98<sup>151</sup>.

A faixa linear de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições específicas do ensaio. A faixa linear é definida como sendo a faixa de concentração

na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico<sup>144</sup>.

### 2.6.2 Exatidão

É uma medida da concordância existente entre os dados obtidos em uma determinada medida e um valor de referência assumido como sendo o verdadeiro<sup>148</sup>.

A exatidão representa a existência de erros sistemáticos, e é um dos critérios mais importantes para o julgamento do desempenho de um método analítico<sup>152</sup>.

Na indisponibilidade de material de referência certificado, a exatidão pode ser avaliada através dos ensaios de fortificação e recuperação<sup>147,149</sup> (geralmente expressa em percentual), podendo esta ser calculada através da Equação 1.

$$R\% = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$C_1$  = Concentração determinada na amostra fortificada;

$C_2$  = Concentração determinada na amostra não fortificada;

$C_3$  = Concentração usada para fortificação.

Em geral, são aceitos intervalos de recuperação entre 70 e 120%, com precisão de até 20% para a maioria dos métodos analíticos<sup>152</sup>, inclusive para análise de resíduos de pesticidas<sup>154</sup>.

### 2.6.3 Precisão

É o termo geral utilizado para avaliar a dispersão dos resultados de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou soluções analíticas de referência, analisadas em condições definidas<sup>144</sup>.

A precisão pode ser numericamente expressa em termos do desvio padrão relativo (RSD) (Equação 2).

$$RSD \% = \frac{s}{x_m} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde:

$s$  = estimativa do desvio padrão absoluto =  $\{\sum(x_i - x_m)^2 / N - 1\}^{1/2}$  ;

$x_i$  = valores individuais;  $x_m$  = média das medidas em replicatas;

$N$  = número de medidas.

Para métodos empregados em determinações ao nível de traços, valores de RSD% de até 20% são aceitáveis<sup>155</sup>.

A precisão pode ser determinada em termos de repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade<sup>152</sup>.

#### 2.6.4 Limite de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ)

A detectabilidade de um método analítico pode ser definida considerando-se o LOD e o LOQ apresentado por este.

O LOD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, e o LOQ expressam a menor concentração do analito que pode ser quantificada, ao empregar-se um determinado procedimento experimental<sup>148</sup>. São geralmente expressos em unidades de concentração<sup>151,156</sup>.

Há várias maneiras de se calcular a estimativa do valor do LOD, como através do método visual, método da relação sinal/ruído e aquele baseado em parâmetros da curva analítica.

Nesse estudo, a maneira utilizada para a obtenção da estimativa do LOD e do LOQ, tanto do instrumento como do método, está descrita no item 3.8.2.

#### 2.6.5 Seletividade

Definida como a habilidade de um método para a determinação do analito, de forma exata, em presença de interferentes provenientes da matriz da amostra, a seletividade é um importante parâmetro especialmente na análise de amostras complexas, como na determinação de resíduos de pesticidas em alimentos<sup>143</sup>.

Assim, também pode-se dizer que a seletividade é a habilidade dos métodos de extração, de purificação, de derivatização, do sistema de separação e especialmente do detector, em realizar a discriminação entre o analito de interesse e outros compostos<sup>111</sup>.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no *Food and Consumer Product Safety Authority (VWA)*, Amsterdam, Holanda.

O desenvolvimento experimental consistiu, na avaliação de dois diferentes métodos de extração (Método de Luke e Quechers modificados) de pesticidas fortificados em grãos de soja, sendo em seguida submetidos ao procedimento de purificação por GPC e análise por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI negativo e EI positivo. Para as análises realizadas por LC-MS/MS não houve a necessidade de submeter os extratos ao procedimento de purificação, o que será discutido em detalhes posteriormente.

Ao ler-se nesse estudo, extrato 1 da soja, entenda-se como sendo o extrato obtido através da extração da soja pela aplicação do método da acetona (método de Luke modificado) e, extrato 2 da soja, entenda-se como sendo o extrato obtido através da extração da soja pela aplicação do método da acetonitrila (método Quechers modificado).

#### 3.1 Instrumentação

- ✓ Sistema de purificação de água Milli-Q<sup>®</sup> - resistividade 18,2 M $\Omega$ cm (MilliPore<sup>®</sup>, EUA);
- ✓ Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (Sartorius, Alemanha);
- ✓ Balança analítica de precisão com 2 casas decimais (Sartorius, Alemanha);
- ✓ Lavadora automática de vidrarias G 7883 CD (Miele, EUA);
- ✓ Banho de ultrassom M3510 DHT (Branson, México);
- ✓ Banho de água MP Basis (Julabo, Alemanha);
- ✓ Homogeneizador Polytron PT 6000 (Polytron, Suíça);
- ✓ Centrífuga Falcon 6/300, Refrigerada (MSE, Inglaterra);
- ✓ Centrífuga Harrier 18/80, Refrigerada (MSE, Inglaterra);
- ✓ Evaporador RapidVap (Labconco, EUA);
- ✓ Processador de Alimentos, modelo *La Moulinette* (Moulinex, França);
- ✓ Sistema de GPC: Cromatógrafo a Líquido L-7000 (Merck Hitachi, Japão) equipado com:
  - Amostrador automático L7250 (Merck Hitachi, Japão);
  - Válvula de injeção modelo 7010-120 (Rheodyne, EUA) equipada com alça de injeção de 100  $\mu$ L;



- Bomba quaternária L7100 (Merck Hitachi, Japão);
  - Forno da coluna CH 500 (Eppendorf, EUA);
  - Coluna de Permeação em Gel PLgel, 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula, co-polímero de estireno divinilbenzeno, faixa de massa molar até 2000 unidades de massa (Polymer Laboratories, Inglaterra);
  - Coluna de Permeação em Gel Phenogel, 300 mm de comprimento, 7,8 mm de d.i., 5 µm de tamanho de partícula, co-polímero de estireno divinilbenzeno, faixa de massa molar até 2000 unidades de massa (Phenomenex, EUA);
  - Detector DAD L7455 equipado com software D 7000 (Merck Hitachi, Japão);
  - Coletor de frações ASPEC XL equipado com software ASPEC-735 (Gilson, França);
  - Detector de dispersão de luz por evaporação (ELSD) ES 2000 equipado com sistema de aquisição de dados através do *software* ESLD 2000 *Control* (Alltech, EUA).
- ✓ Sistema LC-MS/MS: Cromatógrafo a líquido *Alliance Separations Module* 2695 (Waters, EUA) composto por:
- Amostrador automático, Bomba quaternária, Forno para coluna e Sistema de desgaseificação;
  - Coluna Alltima C-18 , 150 mm de comprimento, 3,2 mm de d.i. e 5,0 µm de tamanho de partícula (Alltech, EUA), com coluna guarda C-18, 4 mm de comprimento e 3,0 mm de d.i. (Phenomenex, EUA);
  - Detector MS Triplo Quadrupolo, Quattro Ultima (Waters Micromass, Inglaterra) com fonte API, utilizando o modo de ionização por *Eletrospray*;
  - Sistema de aquisição de dados através do *software* MassLynx e QuanLynx 4.0 (Waters Micromass, Inglaterra).
- ✓ Sistema GC-MS: Cromatógrafo a gás CP 3800 (Varian, EUA) equipado com:
- Amostrador automático CP 8400 (Varian, EUA);
  - Injetor 1079, com insersor de vidro silanizado, d.i. de 3,4 mm (P/N 392611945) , contendo cerca de 0,5 cm de carbofrita;

- Coluna capilar CP VF-5-MS (5% fenil 95% metilpolisiloxano), de sílica fundida, 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme (Varian, Holanda);
  - Detector MS Triplo Quadrupolo 1200, atuando no modo SIM (Varian, EUA);
  - Sistema de aquisição de dados através do *software* MS *Workstation* 6.4 (Varian, EUA).
- ✓ Sistema GC-MS/MS: Cromatógrafo a gás 6890 (Agilent, EUA) equipado com:
- Amostrador automático série 7683 (Agilent, EUA);
  - Modo *splitless*, com insersor de vidro silanizado, diâmetro interno de 4 mm;
  - Coluna capilar CP VF-5-MS (5% fenil 95% metilpolisiloxano) de sílica fundida, 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme (Varian, Holanda);
  - Detector MS Triplo Quadrupolo, Quattro Ultima (Waters Micromass, Inglaterra), utilizando ionização por impacto de elétrons modo positivo (EI+), e ionização química no modo negativo (CI -);
  - Sistema de aquisição de dados através do *software* MassLynx e QuanLynx 4.0 (Waters Micromass, Inglaterra);

### 3.2 Gases

- ✓ Hélio 99,999% de pureza (Air Products, Holanda) (gás de arraste dos cromatógrafos a gás);
- ✓ Argônio 99,999% de pureza (Air Liquid, França) (promotor das colisões nos 2º quadrupolos, tanto no cromatógrafo a gás como no a líquido);
- ✓ Ar sintético 99,9% de pureza (Air Products, Holanda) (para os amostradores automáticos);
- ✓ Metano 99,9995% de pureza (Hoek Loos, Holanda) (para ionização química no GC-MS e GC-MS/MS);
- ✓ Nitrogênio 99,999% de pureza (Air Products, Holanda) (para nebulização do extrato no detector ELSD e para evaporação do solvente na interface do cromatógrafo a líquido).

### 3.3 Materiais

- ✓ *Dispenser* Optifix, capacidade 30 e 50 mL (GS, Alemanha);
- ✓ Dispensette Organic, capacidade 50 mL (Brand, Alemanha);
- ✓ Seringas de volumes de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000  $\mu$ L, (Hamilton, Suíça);
- ✓ Tubos de teflon, capacidade de 250 mL, fabricado sob medida (Holanda);
- ✓ Tubos de teflon, com tampas rosqueadas, capacidade de 50 mL (Nalgene, EUA);
- ✓ Frascos de vidro âmbar, capacidade de 20, 50 e 100 mL, com tampa rosqueada e batoque de teflon e silicone (Bester, Holanda);
- ✓ Vidrarias comuns de laboratório.

### 3.4 Solventes e Reagentes

- ✓ Tolueno, grau pesticida (Mallinckrodt, EUA);
- ✓ Isooctano (2,2,4-trimetilpentano), grau pesticida (Lab-scan Analytical Science, Irlanda);
- ✓ Diclorometano, Éter de petróleo, Metanol, Acetonitrila, Ácido acético, Acetona, Acetato de sódio anidro, Sulfato de sódio anidro, Sulfato de magnésio anidro, todos grau pesticida, (Merck, Alemanha);
- ✓ Padrões sólidos de pesticidas.

### 3.5 Pesticidas Selecionados

Os pesticidas selecionados para este estudo estão listados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente para análises por GC e LC, com sua pureza, fornecedor, classe, grupo químico, classificação toxicológica, fórmula molecular e LMR.

Foram analisados 52 pesticidas por GC-MS e GC-MS/MS, em apenas uma análise cromatográfica, além de 169 pesticidas por LC-MS/MS, também em uma única análise, perfazendo um total de 221 pesticidas analisados.

### 3.6 Seleção do Padrão Interno

A substância escolhida para ser usada como padrão interno deveria ser um pesticida que tem seu uso proibido para fins agrícolas, pois assim apresentaria características semelhantes aos demais pesticidas analisados e não estaria presente nas amostras encaminhadas para análise. Também deveria apresentar boas

respostas em todos os sistemas cromatográficos disponíveis no *Food and Consumer Product Safety Authority*, que são: GC-ECD; GC-NPD; GC-FPD, GC-MS, GC-MS/MS e LC-MS/MS. Porém, para LC-MS/MS não se utilizou padrão interno devido ao fato deste sistema ser muito estável e das injeções apresentarem melhor repetitividade do que no GC-MS, o que faz com que a checagem com padrão interno não seja necessária, pois as respostas também são mais estáveis e com boa repetitividade.

### 3.7 Preparo das Soluções Analíticas

Para o preparo das soluções analíticas “estoques”, efetuou-se o cálculo para determinar a quantidade de cada padrão sólido (Tabelas 15 e 16) a ser pesado, para obter-se soluções individuais de cada composto, na concentração de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

Para isso, os sólidos foram pesados individualmente, diretamente dentro de frascos de vidro âmbar (tampa contendo batoque de PTFE), com capacidade de 20 mL, sendo em seguida, dissolvidos com 14 mL de tolueno, para os compostos da Tabela 15, e com vários outros solventes para os compostos da Tabela 16, dependendo da solubilidade de cada um, e finalmente homogeneizadas por 5 minutos em banho de ultrassom. Estas soluções “estoques” apresentam estabilidade de cerca de 8 anos, desde que armazenadas em freezer, a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , e corretamente manipuladas <sup>111,124,157-159</sup>.

**Tabela 15.** Pesticidas analisados por GC-MS e GC-MS/MS, com informações de pureza, classe, grupo químico, classificação toxicológica, fórmula molecular<sup>160-162</sup> e MRL.

Nº	Pesticida	Pureza (%)	Classe	Fornecedor	Grupo químico	C*	Fórmula Molecular	MRL (mg kg <sup>-1</sup> )		
								Codex Alimentarius <sup>64</sup>	União Européia <sup>65</sup>	ANVISA <sup>66</sup>
1	Acrinatrina	99,9	A	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	II	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>5</sub>			
2	Aldrim	96	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado ciclodieno	II	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>			
3	Bifentrina	98	A / I	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	II	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>			
4	Bioaletrina	97	I	Riedel-deHaën	Piretróide	II	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>		0,1	
5	Bioresmetrina	96,4	I	Riedel-deHaën	Piretróide	III	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>			
6	Bromofós-metílico (P.I.)	99,4	I	Dr.Ehrenstorfer	Organofosforado	II	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS			
7	Captafol	99,1	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Ftalimida	IV	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> S		0,02	
8	Captana	99	Fg	Riedel-deHaën	Carboximida	IV	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S			1
9	Cialotrina-lambda	99	I	Riedel-deHaën	Piretróide	II	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>			
10	Cifenotrina	93,5	I	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	III	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>			
11	Ciflutrina	98	I	Riedel-deHaën	Piretróide	II	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>			0,01
12	Cipermetrina	91,5	I / F	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	II	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,05
13	Clorotalonil	99,1	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Ftalonitrila	III	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		0,01	0,1
14	Cloropirifós	99	A/I	Dr.Ehrenstorfer	Organofosforado	II	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS		0,05	0,01
15	DDD-2,4	99,5	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado	I	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>			
16	DDE-2,4	97,5	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado	I	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>			

**Tabela 15.** continuação

17	DDE-p,p	99,6	I	Riedel-deHaën	Organoclorado	I	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>			
18	DDT-p,p	99,3	I	Riedel-deHaën	Organoclorado	II	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>		0,05	
19	Deltametrina	98,5	I/F	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	III	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>		0,05	0,5
20	Diclofluanida	99,7	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Sulfamida	III	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>			
21	Diclorana	98,3	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Cloroaromático	III	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
22	Dicofol	98	A	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado	II	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> O		0,05	
23	Dieldrin	97	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado ciclodieno	II	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O		0,02	
24	Endossulfam-alfa	99,3	I/F/A	Dr.Ehrenstorfer	Clorociclodieno	I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S			
25	Endossulfam-beta	97,5	I/F/A	Dr.Ehrenstorfer	Clorociclodieno	I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S			
26	Endossulfam-sulfato	99,4	I/F/A	Dr.Ehrenstorfer	Clorociclodieno	I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S			
27	Endrim	99	I	Riedel-deHaën	Organoclorado ciclodieno	I	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O		0,01	
28	Fenvalerato	99,9	I	Riedel-deHaën	Piretróide	II	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	0,1		
29	Fempropatrina	99	A/I	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	II	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>			0,05
30	Fenitrotiona	97	F/I	Dr.Ehrenstorfer	Organofosforado	II	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS			
31	Fenotrina	94	I	Riedel-deHaën	Piretróide	IV	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>			
32	Flucitrinato	99	I	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	I	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>		0,05	
33	Fluvalinato	94	A/I	Riedel-deHaën	Piretróide	II	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
34	Folpete	99	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Dicarboximida	IV	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S			
35	HCH-alfa hexaclorocicloexano	98,7	I	Riedel-deHaën	Organoclorado	II	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>			

**Tabela 15.** continuação

36	HCH-beta	98,1	I	Riedel-deHaën	Organoclorado	II	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>			
37	Heptacloro	98,5	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado ciclodieno	II	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>		0,01	
38	Heptacloro epóxido	99,7	I	Riedel-deHaën	Organoclorado ciclodieno	II	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> O			
39	Hexaclorobenzeno (HCB)	99,5	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Hidrocarboneto clorado	IV	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>		0,02	
40	HCH-gama (Lindano)	99,4	I	Dr.Ehrenstorfer	Organoclorado	II	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>		0,01	
41	Metoxicloro	98,4	I	Riedel-deHaën	Organoclorado	I	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,01	
42	Mirex	98,5	I	Dr.Ehrenstorfer	Sulfluramida	II	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>			
43	Parationa-etílica	99,2	I/A	Dr.Ehrenstorfer	Organofosforado	I	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS			
44	Parationa-metílica	99,6	A/I	Riedel-deHaën	Organofosforado	I	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS			0,1
45	Permetrina	99,4	F/I	Zeneca	Piretróide	III	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,01
46	Protiofós	93,5	I	Zeneca	Organofosforado	II	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>			0,03
47	Quintozeno	99,9	Fg	Dr.Ehrenstorfer	Cloroaromático	III	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,01	0,02	
48	Teflutrina	98,1	I	Zeneca	Piretróide	I	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>			
49	Tequinazeno	99,8	Fg	Riedel-deHaën	Cloronitrofenil	I	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>		0,05	
50	Tetradifona	99,9	A	Dr.Ehrenstorfer	Clorodifenilsulfona	IV	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S			
51	Tetrametrina	99,2	I	Dr.Ehrenstorfer	Piretróide	III	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>			
52	Tolilfluánida	99	Fg	Riedel-deHaën	Fenilsulfamida	I	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>			0,5
53	Transflutrina	95	I	Bayer	Piretróide	IV	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			

\*Classificação Toxicológica

A: Acaricida F: Formicida Fg.: Fungicida

I: Inseticida

**Tabela 16.** Pesticidas analisados por LC-MS/MS, com informações de pureza, solvente, classe, grupo químico, classificação toxicológica, fórmula molecular e MRL.

Nº	Pesticida	Solvente	Pureza (%)	Fo *	Classe **	Grupo Químico	C ***	Fórmula Molecular	MRL (mg kg <sup>-1</sup> )		
									Codex Alimentarius <sup>64</sup>	União Européia <sup>65</sup>	ANVISA <sup>66</sup>
1	2,4-D	Tolueno	98,6	R	H	Ácido ariloxialcanóico	I	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01		
2	Acefato	Tolueno	99	E	I	Organofosforado	III	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	0,5	0,02	1,0
3	Acetamiprido	Tolueno	95,5	E	I	Neonicotinoide	II	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>			
4	Aldicarbe-sulfona	Acetonitrila	99,9	E	I	Carbamato	I	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S			
5	Aldicarbe-sulfóxido	Acetonitrila	99	R	I	Carbamato	I	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
6	Azaconazol	Tolueno	99	J	Fg	Organofosforado	II	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>			
7	Azametifós	Tolueno	99	R	I	Organofosforado	III	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PS			
8	Azinfós Metílico	Tolueno	99,6	E	I	Organofosforado	I	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>			
9	Azoxistrobina	Tolueno	99,7	Z	Fg	Estrobirulina	III	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>		0,5	
10	Bitertanol	Tolueno	98,7	R	Fg	Triazol	III	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,1	
11	Boscalida	Tolueno	98	E	Fg	Carboxamida	III	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O			
12	Bromuconazol	Tolueno	99,2	E	Fg	Triazol	II	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O			0,05
13	Bupirimato	Tolueno	99,1	E	Fg	Pirimidinol	III	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S			
14	Buprofezina	Tolueno	99,6	E	I/A	Tiadiazinona	III	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS			
15	Butocarboxim-sulfona	Acetonitrila	99,5	R	I	Carbamato oximo	II	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
16	Butocarboxim-sulfóxido	Acetonitrila	98	R	I	Carbamato oximo	II	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
17	Carbaril	Tolueno	99,7	R	I	Carbamato	I	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	0,2		



**Tabela 16. Continuação**

18	Carbendazim	Metanol	98,5	E	Fg	Benzimidazol	III	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,5
19	Carbofurano	Acetonitrila/ Tolueno	99	R	I	Carbamato	I	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>		0,1	
20	Carbofurano-3-hidroxi	Acetonitrila	94	B	I	Carbamato	I	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>			
21	Carpropamida	Tolueno	99,6	B	Fg	Amida	III	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO			
22	Ciazofamida	Tolueno	99,5	B	Fg	Imidazol	III	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S			
23	Cimoxanil	Tolueno	99,9	R	Fg	Cianoacetamida óximo	III	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S			
24	Ciproconazol	Acetona	99,8	R	Fg	Triazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O			0,05
25	Ciprodinil	Tolueno	99,9	No	Fg	Anilino piridina	III	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>			
26	Clofentezina	Tolueno	99,7	R	A	Tetrazina	III	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>			
27	Clorbromurom	Acetona	99,4	R	H	Uréico	III	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO			
28	Clorfluazurom	Metanol	98	R	I	Benzoiluréia	IV	C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>			0,05
29	Clotianidina	Acetona	99,7	B	I	Neonicotinoide	III	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S			0,02
30	Cresoxim-metílico	Tolueno	99	E	Fg	Estrobilurina	III	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>			
31	Demetom-O-sulfóxido	Tolueno	98	B	I	Organofosforado	II	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>			
32	Demetom-S-metílico-sulfona	Tolueno	99,4	B	I	Organofosforado	II	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>			
33	Desmedifam	Metanol	99	R	H	Fenil carbamato	III	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
34	Diclofluánida	Tolueno	99	E	Fg	Sulfamida	III	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>			
35	Diclorvós	Tolueno	99,5	E	I	Organofosforado	I	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P			
36	Dicrotofós	Tolueno	93	E	I	Organofosforado	I	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> P			
37	Dietofencarbe	Tolueno	98	E	Fg	N-fenil carbamato	III	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>			

**Tabela 16. Continuação**

38	Difenoconazol	Tolueno	99	C	Fg	Triazol	III	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>			0,05
39	Diflubenzurom	Acetonitrila	99	R	I	Benzoiluréia	III	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			0,2
40	Dimetoato	Tolueno	98,7	E	I	Organofosforado	II	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>		0,05	
41	Dimetomorfo	Tolueno	98,8	Cy	Fg	Acido Cinâmico	III	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>			
42	Dimoxistrobina	Tolueno	99,7	B	Fg	Oximinoacetaminda	n.e.	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
43	Diniconazol	Tolueno	100	E	Fg	Triazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O			
44	Diuron	Tolueno	99,4	R	H	Uréico	III	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O			0,2
45	Dodemorfe	Tolueno	99,5	E	Fg	Morfolina	III	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO			
46	Epoxiconazol	Tolueno	97,2	E	Fg	Triazol	III	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O			0,05
47	Espinosade A/D	Tolueno	89,9	E	I	Espinosina	IV	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>10</sub> C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>10</sub>			
48	Espirodiclofeno	Tolueno	98,2	B	A	Cetoenol	III	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
49	Espiroxamina	Tolueno	97,3	B	Fg	Morfolino	II	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>			
50	Etiofencarbe-sulfona	Acetonitrila	95	B	I	Carbamato	II	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S			
51	Etiofencarbe-sulfóxido	Acetonitrila	97	B	I	Carbamato	II	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S			
52	Etiprol	Acetona	99,6	B	I	Pirazol	II	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S			
53	Etirimol	Tolueno	99,9	R	Fg	Pirimidínicos	III	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O			
54	Etofemproxe	Tolueno	99,9	Ha	I	Piretróide	IV	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>			
55	Famoxadona	Tolueno	99,4	D	Fg	Oxazolidinediona	III	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0,05	
56	Fembuconazol	Tolueno	100	Ro	Fg	Triazol	II	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>			
57	Femedifam	Tolueno	98,7	E	H	Carbamato	III	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			

**Tabela 16. Continuação**

58	Femproximato	Tolueno	99,7	R	A	Pirasol	II	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
59	Fempropidina	Tolueno	97	R	Fg	Piperidina	II	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N		
60	Fempropimorfe	Tolueno	93	E	Fg	Morfolina	II	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO		
61	Fenamidona	acetona	99,2	B	Fg	Imidazolinona	III	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS		
62	Fenamifós	Tolueno	96,9	E	N	Organofosforado	I	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> PS		
63	Fenarimol	Tolueno	99,6	E	Fg	Pirimidina	III	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	0,02	
64	Fenazaquim	Tolueno	99,4	R	A	Quinazol	II	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O		
65	Fenexamida	Acetona	99,2	B	Fg	Hidroxianilida	IV	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0,1	
66	Fenoxicarbe	Tolueno	98	E	I	Carbamato	III	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>		
67	Fentiona	Tolueno	97,6	R	I	Organofosforado	II	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>		
68	Fentiona-sulfóxido	Tolueno	96	R	I	Organofosforado	II	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>		
69	Fipronil	Tolueno	96,7	R	I	Pirazol	II	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS		0,01
70	Fluazinam	Acetona	97,1	E	Fg	Fenilpiridinilamina	I	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		
71	Flucicloxirom	Metanol	99,5	E	I/A	Benzoiluréia	III	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		
72	Fludioxonil	Tolueno	99,9	C	Fg	Fenilpirrole	III	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0,05
73	Flufenaceto	Tolueno	99,3	B	H	Oxiacetamida	III	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S		
74	Flufenoxurom	Acetona	97,7	R	I	Benzoiluréia	III	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,05
75	Fluquinconazole	Tolueno	99,4	R	Fg	Triazol	III	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>5</sub> O		0,05
76	Flusilazole	Tolueno	99,9	E	Fg	Triazol	III	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si		
77	Flusulfamida	Tolueno	98,5	Ha	Fg	Benzenosulfamida	n.e.	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S		
78	Flutolanil	Tolueno	99,5	E	Fg	Carboxamida	IV	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>		

**Tabela 16. Continuação**

79	Flutriafol	Acetona	95,8	E	Fg	Triazol	III	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O			0,1
80	Fosfamidom	Tolueno	93	E	I	Organofosforado	I	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>5</sub> P			
81	Fostiazato	Tolueno	99,3	Ha	I	Organofosforado	II	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>			
82	Furatiocarbe	Tolueno	99	R	I	Carbamato	II	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S		0,05	
83	Halofenozido	Metanol	99,6	E	I	Diacilhidrazina	III	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
84	Hexaconazol	Tolueno	99,8	E	Fg	Triazol	IV	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O		0,05	
85	Hexaflumurom	Acetonitrila	98	E	I	Benzoiluréia	IV	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
86	Hexitiazoxe	Tolueno	99	R	A	Tiazolidinacarboxamida	IV	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
87	Imazalil	Tolueno	97,5	E	Fg	Imidazol	II	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O		0,02	
88	Imidacloprido	Acetona	97	R	I	Neonicotinoide	II	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>			0,1
89	Indoxacarbe	Tolueno	99,6	D	I	Oxadiazina	I	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>			
90	Iprovalicarbe	Tolueno	98,6	B	Fg	Carbamato	III	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,1	
91	Isoprotiolana	Tolueno	100	Ha	Fg	Ditolano	III	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>			
92	Isoxaflutol	Tolueno	98,7	B	H	Isoxazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S			
93	Isoxationa	Tolueno	94,7	Ha	I	Organofosforado	II	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS			
94	Linurom	Tolueno	99	R	H	Uréia	III	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			1,0
95	Lufenurom	Tolueno	99,7	C	I/A	Benzoiluréia	III	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,05
96	Malationa	Tolueno	97,3	R	I	Organofosforado	III	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>			
97	Mefenaceto	Tolueno	99,4	B	H	Oxiacetamida	IV	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
98	Mefosfolano	Tolueno	99	E	I/A	Organofosforado	IV	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>			

**Tabela 16. Continuação**

99	Mepanipirim	Tolueno	97,5	Ha	Fg	Anilino pirimidina	III	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>			
100	Mepronil	Tolueno	99,8	E	Fg	Carboxamida	IV	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>			
101	Metalaxil	Tolueno	99	R	Fg	Fenilamida	III	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	0,05	0,05	
102	Metamidofós	Tolueno	99,3	R	I	Organofosforado	I	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> PS	0,05	0,01	0,01
103	Meticonazol	Tolueno	97,4	Cy	Fg	Triazol	III	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O			
104	Metidationa	Tolueno	98,2	E	I	Organofosforado	I	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>			
105	Metiocarb	Acetonitrila	99,8	E	I	Carbamato	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S			
106	Metiocarbe-sulfona	Acetonitrila	98,5	B	I	Carbamato	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S			
107	Metiocarbe-sulfóxido	Acetonitrila	99,2	B	I	Carbamato	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S			
108	Metobromurom	Tolueno	99,9	R	H	Uréicos	III	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
109	Metomil	Acetonitrila	99,9	E	I	Carbamato	IV	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	0,2	0,1	0,1
110	Metoxifeno zida	Metanol	99,6	E	I	Diazilidrazida	IV	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,05
111	Metoxurom	Tolueno	99,6	R	H	Uréia	III	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
112	Miclobutanil	Tolueno	99,5	R	Fg	Triazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>		0,05	0,02
113	Monocrotofós	Tolueno	98,6	E	I	Organofosforado	I	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P			0,05
114	Monolinurom	Tolueno	99	R	H	Uréia	III	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
115	Nitempiram	Metanol	99,9	R	I	Neonicotinoide	II	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			
116	Novalurom	Tolueno	99	E	I	Benzoiluréia	IV	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			0,02
117	Nuarimol	Tolueno	99	R	Fg	Pirimidina	III	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClFN <sub>2</sub> O			
118	Ometoato	Tolueno	98	R	I	Organofosforado	I	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> PS			
119	Oxadixil	Tolueno	99,5	E	Fg	Fenilamida	III	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			

**Tabela 16. Continuação**

120	Oxamil	Acetonitrila	99,9	E	I	Carbamato	I	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S			
121	Oxamil-óxima	Metanol	100	D	I	Carbamato	I	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S			
122	Oxicarboxina	Tolueno	99,9	E	Fg	Carboxamida	IV	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S			
123	Oxidimetom-metílico	Tolueno	95	E	I	Organofosforado	I	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>			
124	Paclobutrazol	Tolueno	97,5	E	R	Triazol	IV	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O			
125	Pencicurom	Tolueno	99,7	R	Fg	Feniluréia	IV	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O			
126	Penconazol	Tolueno	99,5	C	Fg	Triazol	n.e.	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>		0,05	
127	Picoxistrobina	Tolueno	99,8	Z	Fg	Metoxiacrilato	n.e.	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>			
128	Pimetrozina	Metanol	99,5	E	I	Triazina	III	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O			
129	Piperonil-butóxido	Tolueno	94	E	I	Metilendioxifenílicos	IV	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>			
130	Piraclostrobina	Tolueno	98	E	Fg	Metoxicarbamato	n.e.	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
131	Piridabem	Tolueno	99,6	R	I	Organoclorado	II	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS			
132	Piridafentiona	Tolueno	99,3	E	I	Organofosfato	IV	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS			
133	Pirifenoxe	Tolueno	96,7	R	Fg	Piridina	III	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O			
134	Pirimetanil	Tolueno	99,6	Ag	Fg	Anilinopirimidina	IV	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>			
135	Pirimicarbe	Tolueno	99,4	R	I	Carbamato	II	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			
136	Pirimicarbe-desmetílico	Tolueno	97	R	I	Carbamato	II	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			
137	Piriproxifeno	Tolueno	99,9	Ha	I	Piripiloxipropílico	IV	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>			0,05
138	Procloraz	Tolueno	99	R	Fg	Imidazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,1	
139	Profenofós	Tolueno	93	E	I	Organofosforado	III	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO <sub>3</sub> PS			0,1

**Tabela 16. Continuação**

140	Propiconazol	Tolueno	98,8	C	Fg	Triazol	II	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,05	0,05
141	Propizamido	Tolueno	99	R	H	Benzimidazol	IV	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO		0,05	
142	Propoxur	Tolueno	99	E	I	Carbamato	II	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>		0,05	
143	Tebuconazol	Tolueno	99	R	Fg	Triazol	III	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O			0,1
144	Tebufempirado	Tolueno	99,6	Ha	A	Pirazol	III	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O			
145	Tebufenozido	Metanol	99,1	Ha	I	Diacilhidrazina	III	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			0,05
146	Teflubenzurom	Acetonitrila	98	R	I	Benzoiluréia	IV	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			0,1
147	Tetraconazol	Tolueno	99	E	Fg	Triazol	II	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O			0,1
148	Tiabendazol	Metanol	99	R	Fg	Benzimidazol	III	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S		0,05	0,1
149	Tiacloprido	Tolueno	99,7	B	I	Neonicotinoide	II	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S			0,1
150	Tiametoxam	Metanol	99,3	No	I	Neonicotinoide	III	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S			0,02
151	Tiodicarbe	Acetonitrila	99	R	I	Carbamato oxima	II	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>			0,1
152	Tiofanoxi-sulfona	acetonitrila	99	R	I	Carbamato oxima	I	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
153	Tiofanoxi-sulfóxido	Acetonitrila	99	R	I	Carbamato oxima	I	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S			
154	Tiometom-sulfona	Tolueno	97	S	I	Organofosforado	II	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>			
155	Tiometom-sulfóxido	Tolueno	96,1	S	I	Organofosforado	II	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>			
156	Tolclofós-metilico	Tolueno	99,1	E	Fg	Hidrocarboneto aromático	III	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS			
157	Tolilfluanida	Tolueno	99	R	Fg	Fenilsulfamida	II	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>			0,5
158	Triadimefom	Tolueno	98,8	E	Fg	Triazol	III	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,2	
159	Triadimenol	Tolueno	98,3	B	Fg	Triazol	III	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0,2	

**Tabela 16. Continuação**

160	Triciclazol	Tolueno	98,5	E	Fg	Benzotiazol	II	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S			
161	Triclorfom	Tolueno	99,1	R	I	Organofosforado	II	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P			0,1
162	Trifloxistrobina	Tolueno	99,9	No	Fg	Oximinoacetato	III	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			0,05
163	Triflumizol	Tolueno	99,93	E	Fg	Imidazol	III	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O			
164	Triflumurom	Tolueno	99,5	E	I	Benzoiluréia	IV	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,1
165	Triforina	Acetona	99	R	Fg	Piperazina	IV	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			
166	Triticonazol	Tolueno	99,9	B	Fg	Triazol	III	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O			
167	Vamidotiona-sulfona	Tolueno	99,5	E	I	Organofosforado	I	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>			
168	Vamidotiona-sulfóxido	Tolueno	98,5	E	I	Organofosforado	I	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>			
169	Zoxamida	Acetona	99,7	E	Fg	Benzidamida	II	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>			

\*Fo: Fornecedores

E: Dr.Ehrenstorfer

R: Riedel-deHaën

Z: Zeneca

J: Janssen

B: Bayer

No: Novartis

C: Ciba Geigy

Ha: Hayashi

Cy: Cyanamid

D: Du Pont

Ro: Rohm Hass

Ag: Agrevo

S: Sandoz

\*\*Classes:

A: Acaricida

F: Formicida

Fg.: Fungicida

H: Herbicida

I: Inseticida

N: Nematicida

R: Regulador do crescimento

\*\*Classificação Toxicológica

n.e.: não encontrado

As fórmulas estruturais dos pesticidas presentes nas Tabelas 15 e 16 encontram-se nas Figuras de 1 a 20 do Apêndice 1.



Em seguida, preparou-se 200 mL de uma mistura de concentração  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , contendo todos os compostos a serem analisados por GC (Tabela 15) e outra, de mesma concentração, com todos os compostos a serem analisados por LC (Tabela 16). Para isso, transferiu-se 200  $\mu\text{L}$  de cada solução “estoque”, para balão volumétrico de 200 mL, já contendo um pequeno volume de isooctano/tolueno 9:1 (para compostos analisados por GC) e de metanol contendo 0,1% de ácido acético (para compostos analisados por LC), sendo, posteriormente, o volume completado com estes mesmos solventes. Ambas misturas, das soluções intermediárias  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ , foram armazenadas em frascos âmbar (tampa contendo batoque de PTFE), com capacidade de 50 mL, para evitar manipulação constante do volume total das soluções, evitando-se com isso, problemas de contaminações e/ou evaporação, tendo assim, estabilidade por cerca de 1 ano.

Essas misturas intermediárias foram utilizadas para os ensaios de fortificação e também para preparar as soluções analíticas, através de sua diluição, nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e  $10,0 \text{ ng mL}^{-1}$  (estabilidade de cerca de 3 meses), para o estudo de linearidade e confecção das curvas analíticas, de cada composto. Todas as soluções analíticas foram preparadas tanto em solvente orgânico (isooctano/tolueno 9:1 ou metanol/HAc 0,1%) como no extrato 1 e no extrato 2 da soja. Dessa maneira pôde-se avaliar o efeito da matriz durante as análises, que será discutido no item 3.8.3. As soluções analíticas nas concentrações de 0,5; 2,5 e  $5,0 \text{ ng mL}^{-1}$ , correspondentes aos níveis de fortificação de 10, 50 e  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente.

Para os ensaios de fortificação após a obtenção do extrato (Item 3.8.6.2 e 3.8.7.2), para ambos métodos de extração (acetona e acetonitrila, respectivamente), utilizou-se uma solução  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  em diclorometano, preparada a partir da solução  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  tanto dos compostos que foram analisados por GC como dos compostos que foram analisados por LC.

Todas as soluções analíticas foram armazenadas em freezer a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que antes de serem utilizadas foram retiradas do freezer, deixadas para atingir temperatura ambiente e em seguida, colocadas por 5 minutos em banho de ultrassom, para completa homogeneização.

### 3.8 Validação dos Métodos de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) e com Acetona (Método de Luke modificado) para Análise Multirresíduo de Pesticidas em Soja

#### 3.8.1 Determinação da Linearidade das Curvas Analíticas

Avaliou-se a linearidade das curvas analíticas a partir das soluções analíticas preparadas no item 3.7, tanto em solvente, quanto nos extratos 1 e 2 da soja, nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 ng mL<sup>-1</sup>. A seqüência de injeção consistiu primeiramente na introdução de acetona, acetonitrila e isooctano/tolueno 9:1 (para as análises por GC) ou metanol (para as análises por LC), e em seguida, injetou-se 6 vezes a seqüência das soluções analíticas.

Posteriormente, realizaram-se os cálculos da média das áreas, do RSD (%), da equação da curva analítica bem como do coeficiente de determinação ( $r^2$ ), e da faixa de linearidade, para cada composto analisado, tanto por GC quanto por LC.

#### 3.8.2 Determinação da Estimativa do LOD e LOQ, dos Instrumentos e dos Métodos<sup>111,142,163,164</sup>

A partir da avaliação dos dados de linearidade das curvas analíticas, de cada um dos 221 pesticidas estudados, procedeu-se à determinação da estimativa do LOD do instrumento (LOD<sub>i</sub>) e do método (LOD<sub>m</sub>), bem como do LOQ do instrumento (LOQ<sub>i</sub>) e do método (LOQ<sub>m</sub>).

A partir, das áreas e do RSD% (6 réplicas), de cada composto, presente nas sete soluções analíticas estudadas, aplicando-se a Equação 3, obteve-se a estimativa do LOD<sub>i</sub>, em ng mL<sup>-1</sup>.

$$\text{LOD}_i (\text{ng mL}^{-1}) = 3 \times \text{RSD} \times C \quad \text{Equação 3}$$

onde:

RSD: Desvio padrão relativo das áreas obtidas;

C: Concentração da solução analítica.

Multiplicando-se o valor estimado do LOD<sub>i</sub> pelo fator obtido para cada um dos métodos de extração (fator = 20), obtém-se a estimativa do LOD<sub>m</sub>, em µg kg<sup>-1</sup>. O cálculo da determinação dos fatores, para cada método de extração, encontram-se no Apêndice 2.

A partir do  $LOD_i$ , aplicando-se a Equação 4, obtém-se o  $LOQ_i$ .

$$LOQ_i \text{ (ng mL}^{-1}\text{)} = LOD_i \times 3,33 \quad \text{Equação 4}$$

Multiplicando-se o  $LOQ_i$ , pelos fatores de cada método de extração, obtém-se o  $LOQ_m$  estimado calculado, para cada método. Mas, considera-se o valor verdadeiro do  $LOQ_m$  (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), como sendo a menor concentração que, ao ser fortificada na matriz, apresentar recuperações entre 70 e 120%, com RSD% menor ou igual a 20%.

### 3.8.3 Avaliação do Efeito Matriz dos Extratos de Soja nas Análises por GC e LC

Para a avaliação da existência do efeito matriz dos extratos de soja, tanto nas análises por GC quanto naquelas por LC, realizou-se a comparação entre as áreas obtidas das soluções analíticas em solvente (isooctano/tolueno 9:1 para os compostos analisados por GC e metanol para aqueles analisados por LC) e daquelas obtidas com soluções analíticas preparadas nos extratos 1 e 2 da soja. O cálculo foi efetuado através da Equação 5.

$$EfeitoMatriz\% = \frac{X_1 - X_2}{X_2} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde:

$X_1$ = Média das áreas da solução analítica de cada pesticida, preparada em extrato da soja, numa dada concentração;

$X_2$ = Média das áreas da solução analítica de cada pesticida, preparada em solvente, numa dada concentração.

Assim, verifica-se se a matriz exerce efeito positivo (aumento de sinal) ou negativo (decréscimo de sinal) sobre o resultado da análise. Quando o resultado for acima de 10% considera-se que o efeito matriz começa a exercer influência nas análises<sup>165</sup>.

### **3.8.4 Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado)**

Este procedimento tem a finalidade de verificar a pureza dos solventes e reagentes utilizados, com relação às contaminações com resíduos dos pesticidas estudados. Consiste em realizar todo o procedimento normal de extração das amostras, porém sem a soja e, conseqüentemente, sem a fortificação dessa matriz.

Para isto, pesou-se  $15,0 \pm 0,1$  g de sulfato de sódio anidro, dentro de tubo de teflon de 250 mL de capacidade, e adicionou-se através de *dispenser* 100 mL da mistura dos solventes, acetona, éter de petróleo e diclorometano (1:1:1), sendo, em seguida, levado ao homogeneizador Polytron por cerca de 30 segundos, a 15.000 rpm.

Finalmente, levou-se o tubo para centrifugação a 3600 rpm, durante 3 minutos e posteriormente, transferiu-se o conteúdo para erlenmeyer de vidro, com tampa esmerilhada. Este extrato é chamado de “branco” do solvente.

### **3.8.5 Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado)**

Adicionou-se, através de *dispenser*, 20 mL de acetonitrila contendo 1% de ácido acético, em cada tubo de PTFE com tampa rosqueada (capacidade de 50 mL), e após fechá-los, efetuou-se agitação manual e vigorosa por cerca de 45 segundos.

Em seguida, acrescentou-se 2,0 e 2,5 g, respectivamente, de sulfato de magnésio anidro e acetato de sódio anidro (tendo-se o cuidado para que esses sólidos não ficassem nas bordas superiores dos tubos, prejudicando o contato com o líquido). Repetiu-se a agitação manual, assegurando-se da completa interação entre o extrato líquido e os reagentes sólidos.

Logo após, os tubos tampados foram levados para centrifugação a 3000 rpm, por 1 minuto, e posteriormente transferiu-se o extrato líquido para outro tubo idêntico, já contendo 2,0 g de sulfato de magnésio anidro, sendo novamente agitados vigorosa e manualmente, por cerca de 20 segundos, e também centrifugados como citado anteriormente.

### **3.8.6 Ensaios de Fortificação e Extração com Acetona (Método de Luke modificado) para Avaliação da Recuperação**

Os ensaios de fortificação e de recuperação têm por objetivo a avaliação da exatidão do método como um todo, uma vez que se calcula a concentração real medida, no final de todo o procedimento, em comparação com a concentração conhecida adicionada inicialmente na matriz. Assim, através das recuperações obtidas dos pesticidas, pode-se avaliar a exatidão do método, e através dos RSDs calculados, obtêm-se informações a cerca da repetitividade (precisão) dos dados obtidos.

Este procedimento de fortificação foi realizado 6 vezes ( $n = 6$ ), para cada nível de fortificação (3 níveis), e também para a soja “branco”, que é aquela sem a adição dos pesticidas, para verificação da real ausência desses compostos na matriz. Este extrato da matriz é chamado de “branco” da matriz e também foi utilizado para o preparo das soluções analíticas, quando em extrato da matriz.

#### **3.8.6.1 Fortificação antes da Etapa de Extração**

Inicialmente, a soja em grão foi moída até apresentar consistência de pó, por cerca de 1 minuto no moinho.

Em seguida, pesaram-se porções de  $5,0 \pm 0,05$  g de soja, diretamente dentro dos tubos de teflon. Adicionou-se 10 mL de água desionizada, em cada um dos tubos e deixou-se em repouso por 2 horas, para hidratação da soja. Após este período, efetuou-se a fortificação, utilizando-se seringas Hamilton<sup>®</sup> de injeção, para obter-se maior exatidão. Para se fortificar aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , adicionou-se, respectivamente, 50, 250 e 500  $\mu\text{L}$ , de uma solução analítica na concentração de 1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , contendo os pesticidas a serem analisados por GC (Tabela 15), e o mesmo volume, de outra solução analítica, de mesma concentração, contendo os pesticidas a serem analisados por LC (Tabela 16).

Imediatamente após a fortificação, as amostras foram levadas para extração em homogeneizador Polytron, adicionando-se 100 mL da mistura dos solventes, acetona, éter de petróleo e diclorometano (1:1:1), além de  $15,0 \pm 0,1$  g de sulfato de sódio anidro, por tempo e rotação iguais aos descritos no item 3.8.4, bem como o procedimento de centrifugação e transferência do líquido para erlenmeyer.

Um volume de 10 mL dos extratos obtidos foi transferido para tubos de ensaio graduados, de 25 mL, e colocados em banho de água já aquecida a 45 °C, sendo

que em seguida esta temperatura foi aumentada até atingir 62 °C. Os tubos foram retirados do banho alguns minutos antes de completa secura, e deixados em temperatura ambiente até obter-se secura total. Para a análise por GC o extrato foi reconstituído a 1 mL com diclorometano contendo 1% de tolueno, e efetuou-se a purificação por GPC.

Para aquelas amostras analisadas por LC-MS/MS, tomou-se 1 mL dos extratos, evaporou-se conforme procedimento descrito no parágrafo anterior e reconstituiu-se em 1 mL de metanol, sendo que foram, em seguida, diretamente para a análise por LC-MS/MS, ou seja, não sofreram o procedimento de purificação por GPC.

### **3.8.6.2 Fortificação após a Etapa de Extração e Evaporação**

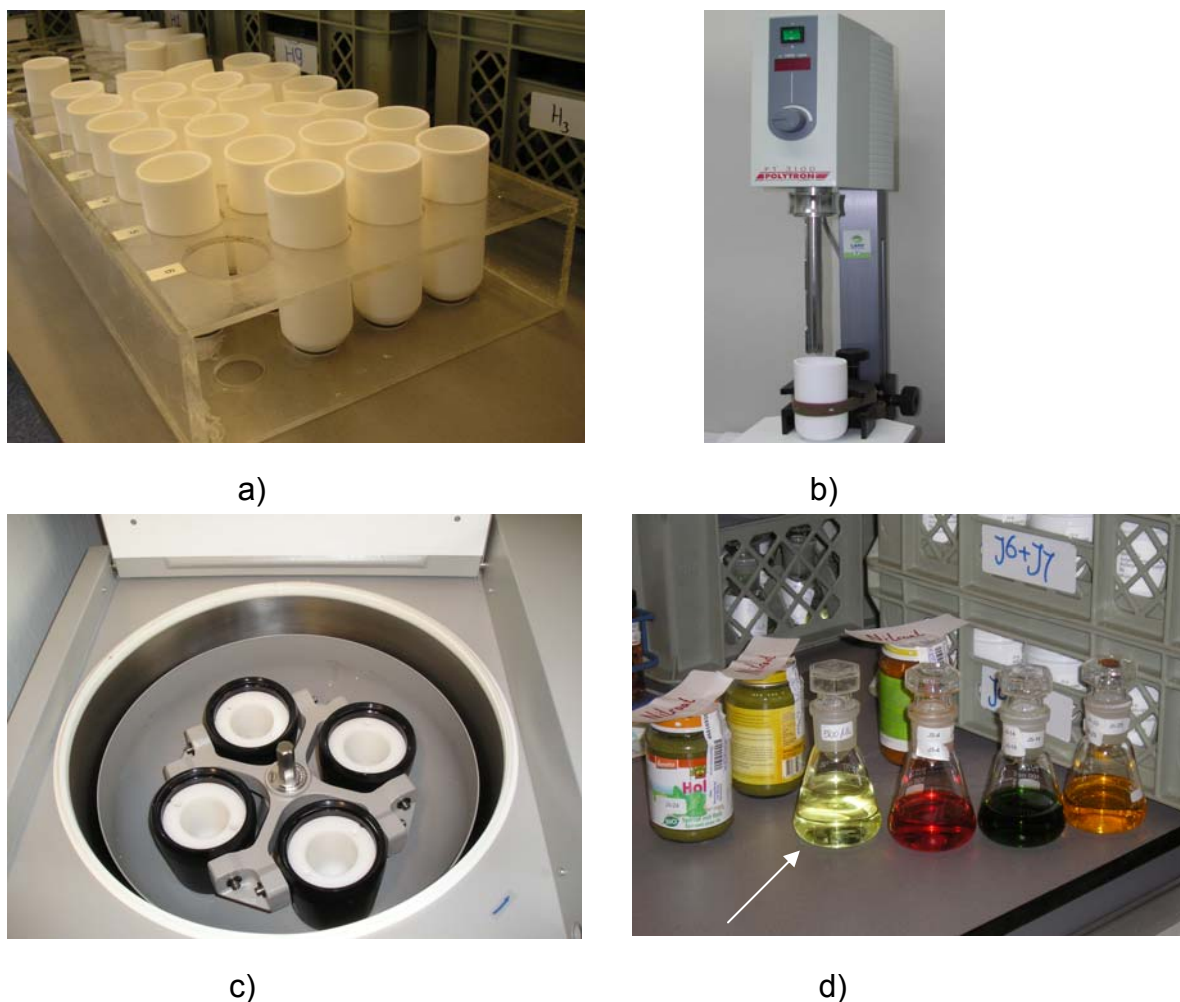
Um segundo ensaio foi realizado com o intuito de comparar o procedimento descrito no item 3.8.6.1 com outro, onde os pesticidas usados para as fortificações não passassem pela etapa de extração e evaporação, mas fossem adicionados após essa etapa.

Para isso, efetuou-se a extração, conforme o item 3.8.6.1, da soja “branco”, sem fortificação, onde obteve-se o extrato “branco” da matriz, e em seguida procedeu-se a etapa de evaporação, tomando-se 10 mL do extrato 1 da soja, porém a redissolução foi feita com 1 mL da solução analítica 50 ng mL<sup>-1</sup>, contendo uma mistura de todos os 52 pesticidas para análise por GC. Mesmo procedimento foi realizado, inclusive a etapa de redissolução, porém com 1 mL da solução analítica 50 ng mL<sup>-1</sup> (correspondente a 100 µg kg<sup>-1</sup> de fortificação), contendo uma mistura de todos os 169 pesticidas para análise por LC. Como o solvente desta solução é diclorometano, logo após a redissolução, as amostras foram injetadas diretamente no sistema de GPC.

Esta fortificação após extração e evaporação foi efetuada apenas para o nível de 100 µg kg<sup>-1</sup>, onde realizou-se 6 réplicas (n = 6).

Dessa maneira, foi possível avaliar-se separadamente, o comportamento dos pesticidas em termos de perda, quando submetidos aos procedimentos de extração, seguido de purificação por GPC (Item 3.9), e também quando apenas submetidos à etapa de purificação, sem influência da etapa de extração e evaporação.

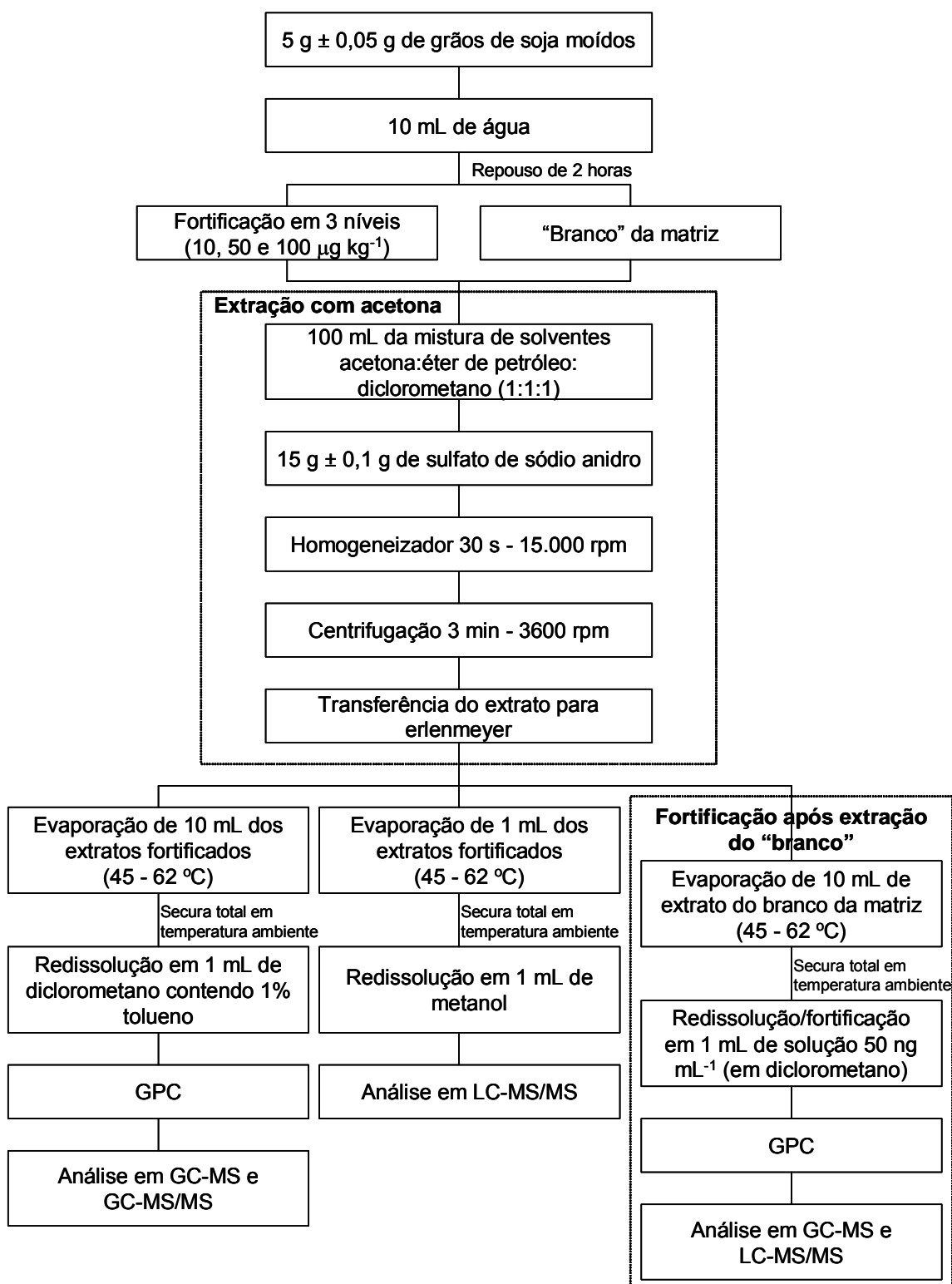
A visualização de alguns materiais utilizados para a realização dos procedimentos (itens 3.8.6.1 e 3.8.6.2), pode ser feita através da Figura 21, e a descrição dos procedimentos de forma esquemática no fluxograma da Figura 22.



**Figura 21.** Materiais utilizados para a execução do método de extração com acetona, a) tubos de PTFE b) homogeneizador Polytron, c) interior da centrifuga e d) extrato final.

### 3.8.7 Ensaios de Fortificação e Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) para Avaliação da Recuperação

Este procedimento de fortificação foi realizado 6 vezes, para cada um dos 3 níveis de fortificação e também para a soja “branco” ( $n = 6$ ), que é aquela sem a adição dos pesticidas, para verificação da real ausência desses compostos na matriz. Este extrato da matriz é chamado de “branco” da matriz e também foi utilizado para o preparo das soluções analíticas, quando em extrato da matriz.



**Figura 22.** Representação esquemática do método de análise de resíduos de pesticidas em grãos de soja, utilizando o método extração com acetona (método de Luke modificado).



### 3.8.7.1 Fortificação antes da Etapa de Extração

Pesou-se  $2,0 \pm 0,02$  g de soja triturada, diretamente em tubos de PTFE com tampa rosqueada (capacidade de 50 mL), e adicionou-se 4,0 mL de água para hidratação da soja, deixando-se a mistura em repouso por 2 horas. Logo após, efetuou-se a fortificação, utilizando-se seringas Hamilton<sup>®</sup> de injeção, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , adicionando-se para isso, respectivamente, 20, 100 e 200  $\mu\text{L}$  de uma solução analítica 1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , contendo os pesticidas a serem analisados por GC (Tabela 15), e o mesmo volume, de outra solução analítica, de mesma concentração, contendo os pesticidas a serem analisados por LC (Tabela 16).

Adicionou-se, através de *dispenser*, 20 mL de acetonitrila contendo 1% de ácido acético, em cada tubo, e após fechá-los efetuou-se agitação manual vigorosa por cerca de 45 segundos (de 3 a 5 tubos podem ser segurados em cada uma das mãos). Em seguida, acrescentou-se 2,0 e 2,5 g, respectivamente, de sulfato de magnésio anidro e acetato de sódio anidro (cuidou-se para que estes sólidos não ficassem nas bordas superiores dos tubos, prejudicando o contato com o líquido). Repetiram-se as agitações manuais, assegurando-se da completa interação entre o extrato líquido e os reagentes sólidos.

Em seguida, os tubos tampados foram levados para centrifugação a 3000 rpm, durante 1 minuto, e posteriormente transferiu-se diretamente o extrato líquido para outro tubo idêntico, já contendo outros 2,0 g de sulfato de magnésio anidro, sendo novamente agitados vigorosa e manualmente, por cerca de 20 segundos, e também centrifugados como citado anteriormente.

Alíquotas de 5 mL do extrato final, foram transferidas para tubos de ensaio de vidro de 20 mL, e estes colocados no evaporador RapidVap (Figura 23d), para evaporação do solvente. As condições programadas neste equipamento foram, rotação de 500 rpm, tempo de 25 minutos, temperatura de 50 °C e vácuo de 160 mbar. O extrato foi reconstituído a 1 mL com diclorometano contendo 1% de tolueno, para aquelas amostras que seguiram para o GPC e que, posteriormente, foram analisadas por GC.

Para aquelas amostras analisadas por LC-MS/MS, tomou-se 0,5 mL dos extratos e adicionou-se 0,5 mL de metanol, sendo que foram, em seguida, diretamente para a análise por LC-MS/MS, ou seja, não sofreram o procedimento de purificação por GPC.

### 3.8.7.2 Fortificação após a Etapa de Extração e Evaporação

Da mesma maneira como foi efetuado para a extração com o método da acetona (item 3.8.6.2), também para o método de extração com acetonitrila se avaliou a influência da etapa de extração sobre a perda e/ou degradação dos pesticidas.

Para isso, efetuou-se a extração (conforme item 3.8.7.1), da soja “branco”, sem fortificação, onde obteve-se o extrato “branco” da matriz, e em seguida procedeu-se a etapa de evaporação, tomando-se 5 mL do extrato 2 da soja, porém a redissolução foi feita com 1 mL da solução analítica  $50 \text{ ng mL}^{-1}$ , contendo uma mistura de todos os 52 pesticidas para análise por GC. O mesmo procedimento foi realizado, inclusive a etapa de redissolução, porém com 1 mL da solução analítica  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  contendo uma mistura de todos os 169 pesticidas para análise por LC. Como o solvente desta solução é diclorometano, logo após a redissolução, as amostras foram injetadas diretamente no sistema de GPC.

Esta fortificação após extração foi efetuada apenas para o nível de  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , onde realizou-se 6 réplicas ( $n = 6$ ).

A visualização de alguns materiais utilizados para estes procedimentos pode ser feita através da Figura 23, e a descrição dos procedimentos de forma esquemática na Figura 24.

## 3.9 Desenvolvimento do Procedimento de Purificação por GPC

Do sistema inicialmente montado, substituiu-se à coluna de GPC Phenogel pela PLgel, com 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula. Além do detector por arranjo de diodos (DAD), acoplou-se o detector de dispersão de luz por evaporação (ELSD).

O etilbenzeno que condicionava essa coluna de GPC foi substituído, de acordo com as instruções do fabricante, na vazão de  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  por diclorometano até que fosse percorrido 2 vezes o volume total da coluna ( $V = 13,25 \text{ cm}^3$ ), obtido através da Equação 6, o que levou cerca de 45 min.

$$V = L \pi r^2 \quad \text{Equação 6}$$

onde

V: volume da coluna; L: comprimento da coluna; r: raio da coluna.



a)



b)



c)

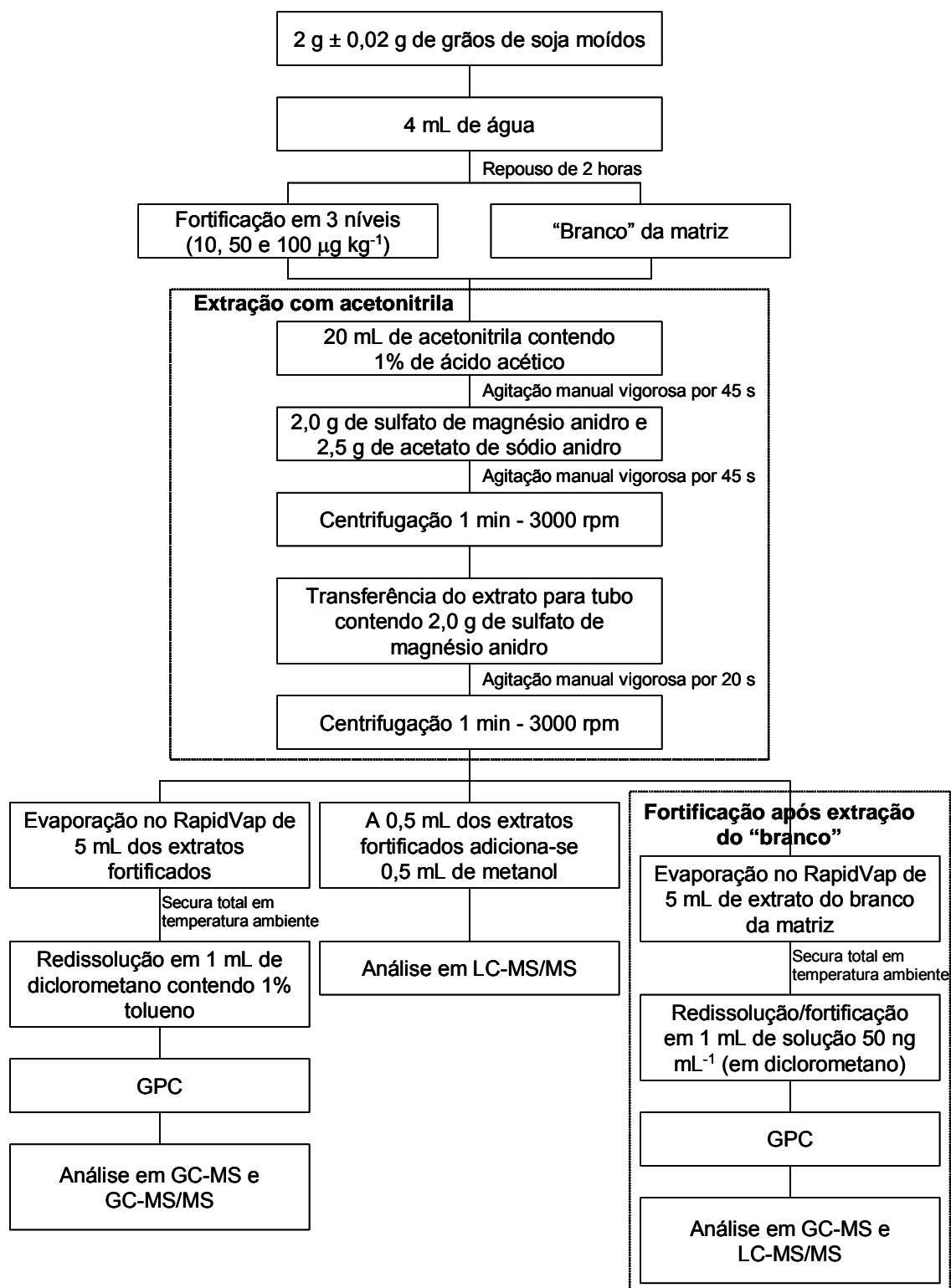


d)

**Figura 23.** Alguns materiais utilizados para a execução do método de extração com acetonitrila, a) frascos com *dispensers*, b) tubos de PTFE, c) *holders* da centrífuga e d) evaporador Rapidvap.

Esse procedimento de troca do solvente da coluna foi monitorado através do detector DAD, onde verificava-se o decaimento do sinal de absorvância do etilbenzeno no seu comprimento de onda ( $\lambda$ ) máximo de 203 nm.

Para a etapa de purificação a temperatura do forno da coluna foi mantida em 30 °C e a vazão em 0,5 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura 24.** Representação esquemática do método de análise de resíduos de pesticidas em grãos de soja, utilizando o método extração com acetonitrila (método Quechers modificado).

Primeiramente, testou-se a eficiência da coluna e a resolução ( $R_s$ ) entre acetona e tolueno. Para isso, injetou-se 100 µL de uma solução 1 µg mL<sup>-1</sup> de

acetona e tolueno, em diclorometano, monitorando em  $\lambda = 270$  nm ( $\lambda$  intermediário entre o  $\lambda$  máximo da acetona, 280 nm e o do tolueno, de 261 nm).

A fim de avaliar-se a sensibilidade do ELSD em comparação com o DAD, preparou-se 5 soluções de óleo de soja, em diclorometano, nas seguintes concentrações: 10 mg mL<sup>-1</sup> (injetou-se 100 e 10  $\mu$ L); 1 mg mL<sup>-1</sup> (injetou-se 10  $\mu$ L); 100  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> (injetou-se 10  $\mu$ L); 10  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> (injetou-se 10  $\mu$ L); 1  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> (injetou-se 10  $\mu$ L), variando, com isso, a quantidade absoluta de óleo de soja injetado no sistema.

### 3.9.1 Ensaio nº 1

Injetou-se no GPC, individualmente, 100  $\mu$ L de uma solução 10  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> de acrintrina e outra de bifenila, preparadas em diclorometano, para verificar-se o valor do  $t_R$  desses compostos, por saber-se que a acrintrina, sendo um piretróide, tende a ser eluída primeiramente, enquanto que a bifenila fica mais retida na coluna, sendo um dos últimos pesticidas a serem eluídos.

Com objetivo de checar-se o *cut off* entre a gordura e os pesticidas, preparou-se uma solução de óleo de soja, na concentração de 50 mg mL<sup>-1</sup> e outra contendo 36 pesticidas, na concentração de 40 ng mL<sup>-1</sup>, ambas diluídas em diclorometano. Injetou-se 100  $\mu$ L de cada uma, individualmente, no sistema de GPC, nas condições previamente estabelecidas, que foram vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup> e temperatura do forno de 30 °C.

Para compararem-se os percentuais de recuperação dos pesticidas estudados, entre as duas colunas testadas, injetou-se no GPC uma solução contendo uma mistura de óleo de soja e 36 pesticidas, nas mesmas concentrações do teste anterior. De um volume total de 16 mL do eluato, coletaram-se duas frações (de 7 e 9 mL) de cada injeção, e efetuou-se 4 réplicas desse procedimento (n=4) para a coluna PLgel e 5 réplicas (n=5) para a coluna Phenogel. Essas frações foram evaporadas em banho de água entre 45 e 62 °C, e reconstituídas em 1 mL de metanol, para posterior injeção no LC-MS/MS.

### 3.9.2 Ensaio nº 2

A fim de efetuar-se um procedimento final simulando-se uma situação real de análise, e para avaliar-se a repetitividade, tanto do sistema de GPC quanto do LC-MS/MS, para a análise dos pesticidas em gordura, efetuou-se o seguinte procedimento: foi injetado no sistema de GPC, 100  $\mu$ L de cada uma das seguintes

soluções, nessa seqüência: diclorometano (2 vezes); solução analítica 40 ng mL<sup>-1</sup>, contendo 36 pesticidas (6 vezes); diclorometano (2 vezes); solução de óleo de soja 50 mg mL<sup>-1</sup> (2 vezes); solução contendo a mistura do óleo com os 36 pesticidas, nas mesmas concentrações (6 vezes) e, por fim, novamente o diclorometano (2 vezes). Para cada injeção, coletaram-se 2 frações (7 e 9 mL), totalizando 16 mL coletados, em um tempo total de 32 minutos de corrida. As frações foram evaporadas em banho de água entre 45 e 62 °C, e reconstituídas em 1 mL de metanol, sendo analisadas em seguida, por LC-MS/MS.

### 3.9.3 Ensaio nº 3

Para avaliar-se a quantidade de gordura presente no extrato do grão de soja, extraído por ambos os métodos, inicialmente procedeu-se a extração de 5 g de grãos de soja moída, usando-se o método de extração com acetona (método de Luke modificado), conforme item 3.8.6.1, e em seguida, injetou-se 10 µL do extrato, no GPC, para ser avaliado pelo detector DAD.

Com o propósito de confirmação do valor do t<sub>R</sub> da gordura bem como da sua área, também injetou-se 10 µL de uma solução analítica de óleo de soja 1 mg mL<sup>-1</sup>, totalizando uma quantidade absoluta de gordura de 10 µg. Ainda injetou-se, o mesmo volume da solução mistura dos solventes utilizados na extração, para confirmação do valor do t<sub>R</sub> dessa mistura.

Posteriormente, extraiu-se 5,0 g de grãos de soja moída através do método Quechers, usando-se 10 mL de água, 30 mL de acetonitrila e 6,0 g de sulfato de magnésio. Tomou-se uma alíquota de 100 µL e acrescentou-se 900 µL de diclorometano. Dessa mistura, 100 µL foram injetados no sistema de GPC.

### 3.10 Procedimento Final de Purificação para os Extratos obtidos pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado)

Apesar de uma coluna PLgel suportar bem até 5 mg de gordura, ainda havia sobreposição da gordura com parte dos pesticidas (principalmente os piretróides). Também considerando o risco de se injetar gordura no cromatógrafo a gás, o que poderia até mesmo danificar o equipamento, além da necessidade de obter-se LOQ<sub>m</sub> entre 10 e 100 µg kg<sup>-1</sup>, decidiu-se pelo acoplamento de mais uma coluna PLgel em seqüência, visando obter-se melhor resolução entre a gordura e os pesticidas e para

aumentar-se a capacidade de processamento da gordura, para ter certeza que nenhuma gordura seria introduzida no sistema de GC. Além disso, outro importante objetivo com relação ao sistema de GPC era que esse fosse capaz de separar e suportar não apenas a quantidade de gordura presente nos grãos de soja, mas também de outras matrizes ainda mais gordurosas como castanhas, nozes e vários tipos de óleos comestíveis, que passarão a ser analisadas pelo *Food and Consumer Product Safety Authority (VWA)*, após o término desse trabalho.

Assim, o sistema final para purificação por GPC, consistiu em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), contendo 2 colunas PLgel colocadas em seqüência, dentro de um forno aquecido a 30 °C.

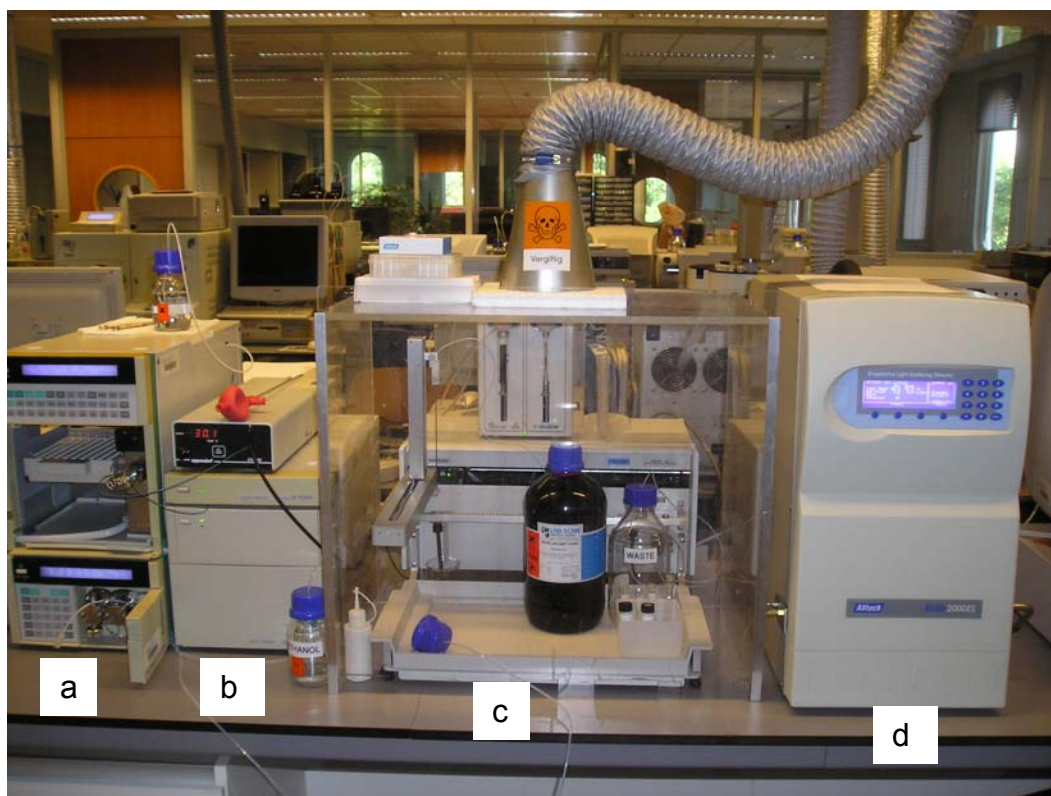
Volumes de 100 µL dos extratos 1 e 2 da soja, obtidos nos itens 3.8.6.1, 3.8.6.2, 3.8.7.1 e 3.8.7.2 foram injetados no sistema de GPC, representado na Figura 25, eluídos com diclorometano a uma vazão de 0,75 mL min<sup>-1</sup>, onde se obtiveram porções de 7,5 mL de extrato final, coletados entre 17,5 e 27,5 minutos da análise por GPC, no coletor de frações. O conteúdo eluído nos primeiros 17,5 min de análise, foi diretamente para o frasco de descarte (através de um dos 3 canais da válvula do coletor de frações) por conterem a gordura e demais componentes do extrato da matriz, o que foi determinado através do detector ELSD, como sendo o *cut off*. A descrição do princípio de funcionamento do detector ELSD encontra-se no Apêndice 3<sup>166,167</sup>.

A capacidade total do sistema de GPC foi de 10 mg de gordura.

Após o procedimento de purificação, os extratos foram levados para evaporação do solvente em banho de água a 50 °C, sendo que a secura completa foi obtida em temperatura ambiente, e em seguida reconstituídos em 1 mL de isooctano/tolueno 9:1, contendo o pesticida bromofós-metílico a 4 ng mL<sup>-1</sup>, usado como padrão interno.

Este procedimento foi efetuado para as 6 réplicas (n = 6), de cada nível de fortificação, de cada um dos métodos de extração, para os extratos analisados por GC.

Não foi empregado este procedimento de purificação para os extratos analisados por LC, devido à ótima capacidade desse instrumento em suportar componentes da matriz, praticamente sem causar interferência na análise e sem danificar o equipamento. O sistema completo utilizado para purificação por GPC, para os extratos de soja, está demonstrado na Figura 25.



**Figura 25.** Sistema completo de GPC equipado a) com sistema de HPLC, b) detector DAD, c) coletor de frações e d) detector ELSD, utilizado para purificação dos extratos de soja.

### 3.11 Análises Cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas nesse estudo foram estabelecidas de acordo com os estudos desenvolvidos por de Kok, Van Bodegraven e Hiemstra, desenvolvido no *Food and Consumer Product Safety Authority (VWA)*, Ministério da Agricultura da Holanda e descritos nos procedimentos operacionais padrão CHE01-WV624 (para as análises por GC)<sup>168</sup> e CHE01-WV630 (para as análises por LC)<sup>169</sup>, e estão descritas nos itens 3.11.1, 3.11.2 e 3.11.3.

Após os extratos serem submetidos à purificação por GPC, conforme descrito no item 3.10, esses foram analisados cromatograficamente por GC-MS (modo de aquisição SIM e de ionização por NCI) e GC-MS/MS modos CI negativo e EI positivo (modo de aquisição por monitoramento de reações múltiplas (MRM)).

Como já foi mencionado no item 3.10, para as análises por LC-MS/MS não houve a necessidade de submeter os extratos ao procedimento prévio de purificação.



### 3.11.1 Condições de Análise por GC-MS (Modo SIM) para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado)

As condições instrumentais empregadas para as análises realizadas por GC-MS foram:

Para o cromatógrafo a gás:

- Programação de temperatura do injetor por vaporização com temperatura programada (PTV): temperatura inicial de 80 °C (0,1 min), com incremento de temperatura de 200 °C min<sup>-1</sup> até 320 °C ;
- Programação da válvula do *split* do injetor PTV: inicialmente válvula do split aberta na razão 1/10, após 0,1 min válvula do split fechada, e após 2,0 min válvula do split aberta na razão 1/40);
- Volume de injeção de 3 µL;
- A injeção efetuada com o auxílio de amostrador automático, consistiu na aspiração de 1,0 µL de ar, 3,0 µL de extrato ou de solução analítica e 1,0 µL de ar, com velocidade de injeção de 0,5 µL s<sup>-1</sup> ;
- Programação de temperatura do forno da coluna: temperatura inicial de 80 °C (1,0 min), com incremento de temperatura de 25 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C; posteriormente de 5 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C, e de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C;
- Vazão do gás de arraste (hélio) constante em 1,3 mL min<sup>-1</sup> na coluna;
- Tempo total de corrida de 35 min.

Para o espectrômetro de massas, modo CI negativo :

- Temperatura do *transfer line*: 275 °C;
- Temperatura da fonte de ionização: 150 °C;
- Modo de aquisição SIM;
- Corrente de 150 µA aplicada ao filamento gerando 70 eV de energia para o impacto dos elétrons;
- Modo de ionização CI negativo, com metano a uma pressão de 12 mbar;
- *Scan time* constante de 0,05 s.

A seqüência (ordem) de injeção, de todas as soluções, no cromatógrafo a gás, está demonstrada na Figura 26.

BS → BS → PS - 0,5 → PS - 2,5 → PS - 5,0 → BM → BM → BM  
 → PM - 0,5 → PM - 2,5 → PM - 5,0 → BM → PM - 5,0 → F100 - ext 1  
 → F100-ext 2 → F100-ext 3 → F100 - ext 4 → F100 - ext 5 → F100-ext 6  
 → PM - 5,0 → BM → PM - 2,5 → F50-ext 1 → F50-ext 2 → F50-ext 3  
 → F50-ext 4 → F50-ext 5 → F50-ext 6 → PM - 2,5 → BM → PM - 0,5  
 → F10-ext 1 → F10-ext 2 → F10-ext 3 → F10-ext 4 → F10-ext 5 → F10-ext 6  
 → PM - 0,5 → PM - 2,5 → PM - 5,0 → PS - 5,0 → PS - 2,5 → PS - 0,5

**Figura 26.** Esquema da sequência de injeção no cromatógrafo a gás (GC-MS), onde: BS: branco do solvente; PS: padrão em solvente ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); BM: branco da matriz; PM: padrão em matriz ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); F100-ext 1: fortificação ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F50-ext 1: fortificação ao nível de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F10-ext 1: fortificação ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato.

Os íons de cada pesticida, selecionados para a análise por GC-MS no modo CI negativo de ionização e modo SIM de aquisição, estão listados na Tabela 17, com seus tempos de retenção, segmento e *time window*.

O segmento 1 não consta na Tabela 17 pois é o período entre zero e 5 minutos da corrida cromatográfica, onde ainda nenhum pesticida havia sido eluído da coluna cromatográfica e o composto analisado no segmento 3 não faz parte desse estudo.

### 3.11.2 Condições de Análise por GC-MS/MS (Modo MRM) para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado)

Todos os extratos também foram avaliados através de GC-MS/MS, para comparação da sensibilidade e seletividade, entre os modos de detecção da análise cromatográfica por GC (MS e MS/MS), e posterior avaliação daquele que é mais adequado para análise de matrizes complexas, como a soja, em concentrações tão baixas quanto  $0,5$ ;  $2,5$  e  $5,0 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato, que corresponde a  $10$ ,  $50$  e  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  na matriz.

As condições instrumentais empregadas para as análises realizadas por GC-MS/MS (modo MRM) foram:

Para o cromatógrafo a gás:

- Temperatura do injetor:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Injeção tipo *splitless*;

- Programação da válvula do split do injetor: inicialmente válvula do split fechada, após 1,5 min válvula do split aberta a  $40 \text{ mL min}^{-1}$ ;
- Volume de injeção de  $2 \text{ } \mu\text{L}$ ;
- A injeção efetuada com o auxílio de amostrador automático, consistiu na aspiração de  $2,0 \text{ } \mu\text{L}$  de extrato ou de solução analítica e  $1,0 \text{ } \mu\text{L}$  de ar, com velocidade de injeção de  $100 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$ .
- Programação de temperatura do forno da coluna: temperatura inicial de  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $2,0 \text{ min}$ ), com incremento de temperatura de  $25 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $180 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; posteriormente de  $5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ , permanecendo por  $5 \text{ min}$  em  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;
- Vazão do gás de arraste (hélio) constante em  $1,3 \text{ mL min}^{-1}$  na coluna;
- Tempo total de corrida de  $35 \text{ min}$ .

Para o espectrômetro de massas, modo EI positivo :

- Temperatura do *transfer line*:  $275 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Temperatura da fonte de  $180 \text{ } ^\circ\text{C}$ , com corrente de  $200 \text{ } \mu\text{A}$  aplicada ao filamento, gerando  $70 \text{ eV}$  de energia para o impacto dos elétrons;
- Modo de aquisição MRM, usando argônio como gás de colisão a uma pressão de  $3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ;
- Duas transições MRM foram monitoradas para cada composto, de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 18.

Para o espectrômetro de massas, modo CI negativo:

- Temperatura do *transfer line*:  $275 \text{ } ^\circ\text{C}$
- Temperatura da fonte de  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ , com corrente de  $500 \text{ } \mu\text{A}$  aplicada ao filamento, gerando  $70 \text{ eV}$  de energia para o impacto dos elétrons;
- Metano como gás reagente a uma pressão de  $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ ;
- Modo de aquisição MRM, usando argônio como gás de colisão a uma pressão de  $3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ;
- Duas transições MRM foram monitoradas para cada composto, de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 19.

**Tabela 17.** Pesticidas analisados por GC-MS, modo de ionização CI negativo, modo de aquisição SIM, valores de  $t_R$ , íons monitorados, segmento e *time window*.

Pesticida	Massa Molar	$t_R$ (min)	Íons Monitorados	Segmento	Time Window (min)
Tecnazeno	261	6,61	215,0	2	5,0 - 6,7
HCH-alfa	291	7,80	255,0 + 71,0	4	7,1 - 8,15
Hexaclorobenzeno	285	7,46	284,0	4	
Diclorana	207	7,64	206,0	4	
HCH-beta	291	7,94	255,0 + 71,0	4	
Quintozeno	295	7,92	249,0 + 265,0	4	
HCH-gama (Lindano)	291	8,06	255,0 + 71,0	4	
Clorotalonil	266	8,40	266,0	5	8,15 - 8,6
Teflutrina	419	8,28	241,0	5	8,6 - 9,8
Parationa-metflica	263	9,37	153,9 + 263,0	6	
Translutrina	371	9,36	207,0	6	
Heptacloro	373	9,59	266,0 + 300,0	6	9,8 - 10,75
Fenitrotiona	277	9,96	277,0 + 168,0	7	
Diclofluanida	333	10,16	155,0 + 99,0	7	
Cloropirifós	351	10,35	313,0	7	
Aldrim	365	10,50	237,0	7	
Parationa-etflica	291	10,57	291,0 + 154,0	7	
Bromofós-metflico (I.S.)	366	10,98	78,8 + 257,0	8	10,75 - 11,2
Tolilfluanida	347	11,54	212,0	9	11,2 - 11,9
Captana	301	11,88	150,0	9	
Bioaletrina	302	11,62	167,0	9	
Heptacloroepóxido	389	11,68	237,0 + 354,0	9	
Folpete	297	12,06	146,0	10	11,9 - 12,8
DDE-2,4	318	12,32	246,0	10	
Endossulfam-alfa	407	12,63	406,0	10	
Protiofós	345	13,03	301,0 + 237,0	11	12,8 - 14,7
DDE-p,p	318	13,31	318,0	11	
Dieldrin	381	13,45	237,0	11	
DDD-2,4	320	13,53	248,0 + 71,0	11	
Endrim	381	14,10	271,9 + 380,0	11	
Endossulfam-beta	407	14,50	406,0	11	
Endossulfam-sulfato	423	15,73	386,0 + 97,0	12	14,7 - 16,3
DDT-p,p	355	15,87	71,0 + 73,0	12	
Captafol	349	15,62	150,0	12	
Bifentrina	423	17,44	386,0	13	
Tetrametrina	331	17,61	331,4 + 165,0	13	16,3 - 19,8
Bioresmetrina	338	17,62	166,9	13	
Fempropatrina	349	17,81	141,0	13	
Fenotrina	351	17,88	167,1	13	
Dicofol	371	18,02	250,0 + 252,0	13	
Tetradifona	356	18,49	320,0 + 356,0	13	
Mirex	546	19,25	404,0 + 439,0	13	
Cialotrina-lambda	450	19,33	241,0	13	
Cifenotrina	375	20,34	167,0	14	19,8 - 20,7
Acrinatrina	541	20,54	333,0	14	20,7 - 23,6
Permetrina	391	20,88	207,0	15	
Ciflutrina	434	22,19	207,0 + 171,0	15	
Cipermetrina	416	22,80	207,0	15	
Flucitrinato	451	22,91	243,0	15	
Fluvalinato	503	24,66	294,0	16	23,6 - 25,2
Fenvalerato	420	24,70	211,0	16	25,2 - 28,0
Deltametrina	505	25,70	297,0 + 81,0 + 79,0	17	

**Tabela 18.** Pesticidas analisados por GC-MS/MS, modo de ionização EI positivo e modo de aquisição MRM,  $t_R$ , *dwell time*, íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições.

Pesticida	Massa Molar	1ª Transição (quantificação)			2ª Transição (confirmação)			Razão íon	Dwell Time (s)	$t_R$ (min)	Função	Time Window (min)
		Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)					
Tecnazeno	261	215	180	5	215	179	15	3,3	0,1	8,06	2	7,80 - 9,00
HCH-alfa	291	219	183	5	181	145	15	0,9	0,075	9,11	3	9,00- 9,60
Hexaclorobenzeno	284	284	249	15	286	251	15	1,4	0,075	9,20	3	
Diclorana	207	176	148	8	206	176	10	1,5	0,075	9,33	3	
HCH-beta	291	219	183	5	181	145	15	1,0	0,075	9,72	4	9,60 - 10,75
Quintozeno	295	235	141	20	237	143	25	1,2	0,04	9,68	4	
Lindano	291	219	183	5	181	145	15	1,1	0,04	9,80	4	
Teflutrina	419	177	127	15	197	141	10	3,4	0,04	10,09	4	
Clorotalonil	266	264	168	20	264	229	15	1,5	0,04	10,13	4	
Transflutrina	371	163	127	5	163	143	15	0,8	0,075	11,22	5	10,75 - 11,75
Parationa-metílica	263	263	127	10	263	109	10	3,0	0,075	11,23	5	
Heptacloro	373	272	237	13	274	239	15	1,4	0,075	11,48	5	
Fenitrotiona	277	277	109	15	277	127	15	0,7	0,04	11,87	6	11,75 - 12,75
Diclofluanida	333	224	123	10	226	123	10	1,9	0,04	12,06	6	
Cloropirifós	351	199	171	10	197	169	10	0,9	0,04	12,26	6	
Aldrim	509	263	193	25	263	191	25	1,7	0,04	12,45	6	
Parationa-etílica	291	291	109	12	291	81	35	3,6	0,04	12,49	6	
Bromofós-metílico (P.I.)	366	331	316	15	329	314	15	1,4	0,1	12,90	7	12,75 - 13,30
Tolifluanida	347	238	137	7	240	137	10	1,3	0,04	13,48	8	13,30 - 14,30
Bioaletrina	302	123	81	5	123	95	5	4,4	0,04	13,59	8	
Heptacloro epóxido	389	183	155	10	217	182	15	1,1	0,04	13,66	8	
Folpete	297	260	130	10	262	130	10	1,4	0,04	14,00	8	
DDE-p,p'	318	246	176	21	318	248	18	5,6	0,04	14,44	9	14,30 - 17,20
Endossulfam-alfa	407	241	206	12	241	170	20	3,4	0,04	14,66	9	

**Tabela 18. continuação**

Protiofós	345	267	239	5	309	239	15	0,9	0,04	15,00	9	14,30 - 17,20
DDE-2,4	316	246	176	21	318	248	18	3,6	0,04	15,28	9	
Dieldrim	381	263	191	20	263	193	12	2,8	0,04	15,49	9	
DDD-2,4	318	235	165	20	237	165	20	1,5	0,04	15,51	9	
Endrim	381	263	191	20	263	193	12	2,5	0,04	16,16	9	
Endossulfam-beta	407	241	206	12	241	170	20	1,3	0,04	16,51	9	
Endossulfam-sulfato	423	272	237	11	272	235	11	5,5	0,05	17,73	10	17,20 - 19,10
DDT-p,p'	355	235	165	20	237	165	20	1,5	0,05	17,88	10	
Resmetrina	338	171	143	5	171	128	15	1,0	0,05	18,69	10	
Captafol	349	79	77	5	107	91	10	n.d.	0,05	18,69	10	19,10 - 20,30
Bifentrina	423	181	165	15	181	166	20	1,5	0,04	19,48	11	
Tetrametrina	331	164	107	10	164	135	5	2,7	0,04	19,63	11	
Metoxicloro	346	227	169	20	227	212	10	2,7	0,04	19,77	11	
Fempropatrina	349	181	152	15	265	210	10	6,5	0,04	19,82	11	
Dicofol	371	139	111	10	199	163	25	n.d.	0,04	19,91	11	20,10 - 21,00
Tetradifona	356	354	159	10	354	227	10	1,2	0,1	20,50	12	
Fenotrina	351	123	81	5	183	155	5	5,9	0,1	20,55	12	21,00 - 22,75
Cialotrina-lambda	450	197	141	10	181	152	20	0,9	0,075	21,34	13	
Mirex	546	272	237	15	274	239	10	1,7	0,075	21,40	13	
Acrinatrina	541	181	152	5	208	181	15	1,6	0,075	21,67	13	22,75 - 25,75
Cifenotrina	375	123	81	5	181	152	15	3,4	0,075	22,33	13	
Permetrina	391	163	127	5	163	91	10	1,8	0,1	22,98	14	
Ciflutrina	434	163	127	5	163	91	10	2,2	0,1	24,09	14	
Cipermetrina	416	163	127	5	163	91	10	2,4	0,1	24,71	14	
Flucitrinato	451	199	157	9	157	107	10	1,1	0,1	25,02	14	25,75 - 27,25
Fenvalerato	420	167	125	10	125	89	15	2,4	0,1	26,40	15	
Fluvalinato	503	250	55	20	250	200	10	0,9	0,1	26,47	15	
Deltametrina	505	181	152	15	253	93	20	2,1	0,2	27,64	16	27,25 - 30,00

**Tabela 19.** Pesticidas analisados por GC-MS/MS, modo de ionização CI negativo e modo de aquisição MRM,  $t_R$ , *dwell time*, íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições.

Pesticida	Massa Molar	1ª Transição (quantificação)			2ª Transição (confirmação)			Razão Íon	Dwell Time (s)	$t_R$ (min)	Função	Time Window (min)
		Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)					
Tecnazeno	261	231	195	20	215	35	13	8,5	0,2	8,48	1	4,00- 9,00
HCH-alfa	291	255	35	10	253	35	10	1,0	0,075	9,61	2	9,00 - 10,0
Hexaclorobenzeno	285	284	265	5	286	267	5	1,4	0,075	9,70	2	
Diclorana	207	206	35	10	208	37	10	1,9	0,075	9,89	2	10,00 - 11,25
HCH-beta	291	255	35	10	253	35	10		0,075	10,15	3	
Quintozeno	295	265	229	13	263	227	12	1,2	0,05	10,22	3	
Lindano	291	253	35	5	255	35	5	0,7	0,05	10,37	3	
Teflutrina	419	241	205	10	243	205	10	2,9	0,05	10,61	3	
Clorotalonil	266	264	229	15	266	231	15	1,1	0,05	10,70	3	
Transflutrina	371	207	35	10	209	37	10	2,4	0,075	11,80	4	11,25 - 12,25
Parationa-metílica	263	263	154	5	263	141	10	1,8	0,075	11,83	4	
Heptacloro	373	232	35	10	232	196	10		0,075	12,12	4	
Fenitrotiona	277	277	168	5	277	141	10	1,2	0,04	12,49	5	12,25 - 13,25
Diclofluanida	333	155	91	10	199	91	22	2,9	0,04	12,71	5	
Cloropirifós	351	313	189	15	315	191	15	1,5	0,04	12,90	5	
Aldrim	509	330	35	5	332	35	5		0,04	13,11	5	
Parationa-etílica	291	291	154	5	291	169	15	1,5	0,04	13,14	5	
Bromofós-metílico (P.I.)	366	255	79	25	257	81	25		0,1	13,58	6	13,25 - 13,90
Tolifluanida	347	212	168	15	212	108	15	0,9	0,04	14,17	7	13,90 - 14,90
Heptacloroepóxido	389	356	35	15	354	282	5		0,04	14,36	7	
Captana	301	150	96	20	150	42	25	31	0,04	14,54	7	
Folpete	297	146	42	20	147	42	25	16	0,04	14,72	7	
DDE-p,p'	318	246	227	5	248	229	5	1,7	0,04	14,99	8	14,90 - 18,00
Endossulfam-alfa	407	372	242	10	372	240	10	3,3	0,04	15,38	8	
Protiofós	345	301	161	20	237	79	25	2,3	0,04	15,71	8	

**Tabela 19.** continuação

Dieldrim	381	346	35	20	346	37	20	2,7	0,04	16,23	8	14,90 - 18,00
Endrim	381	346	35	20	346	37	20	2,7	0,04	16,23	8	
Endossulfam-beta	407	372	242	10	372	240	10	3,0	0,04	17,28	8	
Endossulfam-sulfato	423	386	97	13	388	97	13	1,6	0,1	18,53	9	18,00 - 19,80
Captafol	349	150	96	20	150	42	25	24	0,1	19,45	9	
Bifentrina	423	386	205	10	386	161	15	2,5	0,05	20,20	10	19,80 - 21,00
Tetrametrina	331	331	167	15	331	163	5	23	0,05	20,37	10	
Tetradifona	356	320	209	10	320	145	25	2,6	0,2	21,29	11	21,00 - 21,75
Cialotrina-lambda	450	241	205	10	205	161	10	1,1	0,075	22,08	12	21,75 - 23,00
Mirex	546	370	334	5	368	332	7	1,3	0,075	22,24	12	
Acrinatrina	541	333	167	15	333	69	25	3,1	0,075	22,38	12	
Permetrina	391	207	35	10	209	37	10	2,4	0,1	23,62	13	23,00 - 26,50
Ciflutrina	434	207	35	10	209	37	10	2,1	0,1	24,87	13	
Cipermetrina	416	207	35	10	209	37	10	2,1	0,1	25,50	13	
Flucitrinato	451	243	199	10	243	133	20	8,1	0,1	25,59	13	
Fenvalerato	420	211	167	10	213	169	10	3,0	0,1	27,00	14	26,50 - 28,00
Fluvalinato	503	294	145	20	294	179	15	2,1	0,1	27,20	14	
Deltametrina	505	297	81	5	297	79	5	1,1	0,2	28,45	15	28,00 - 35,00



Os pesticidas que não estão nas Tabelas 18 e 19, não foram detectados ao aplicarem-se estas condições de análise cromatográfica.

A seqüência de injeção, de todas as soluções, no sistema GC-MS/MS e LC-MS/MS está demonstrada na Figura 27.

BM → BM → BM → PM – 5,0 → PM - 2,5 → PM - 1,0 → PM - 0,5  
 → PM – 0,25 → PS - 0,25 → PM – 0,25 → PS - 0,5 → PM – 0,5 →  
 F10-ext 1 → F10-ext 2 → F10-ext 3 → F10-ext 4 → F10-ext 5 → F10-ext 6  
 → PM - 0,5 → PS – 0,5 → PM - 0,25 → PS – 0,25 → PM - 1,0 →  
 PS – 1,0 → PS – 2,5 → PM – 2,5 → F50 - ext 1 → F50 - ext 2 →  
 F50 - ext 3 → F50 - ext 4 → F50 - ext 5 → F50 - ext 6 → PM – 2,5 →  
 PS – 2,5 → PM - 1,0 → PS – 1,0 → PS – 5,0 → PM - 5,0 → F100 - ext 1  
 → F100-ext 2 → F100-ext 3 → F100 - ext 4 → F100 - ext 5 → F100-ext 6  
 → PM – 5,0 → PS – 5,0 → PM – 5,0 → PM - 2,5 → PM - 1,0 → PM - 0,5  
 → PM – 0,25

**Figura 27.** Esquema da sequência de injeção no cromatógrafo a gás (GC-MS/MS) e a líquido (LC-MS/MS), onde: BS: branco do solvente; PS: padrão em solvente ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); BM: branco da matriz; PM: padrão em matriz ( $\text{ng mL}^{-1}$ ); F100-ext 1: fortificação ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F50-ext 1: fortificação ao nível de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato; F10-ext 1: fortificação ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , 1º extrato.

### 3.11.3 Condições de Análise por LC-MS/MS para os Extratos obtidos pelos Métodos de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado)

Previamente à realização da análise por LC-MS/MS, a 0,5 mL dos extratos de soja, obtidos com acetonitrila, foram adicionados 0,5 mL de metanol. Já para os extratos obtidos pelo método da acetona 1 mL foi levado a um banho de água aquecida a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , para evaporação dos solventes, onde permaneceram até quase secura completa. Os tubos foram retirados do banho e mantidos em temperatura ambiente até evaporação total dos solventes, sendo posteriormente, reconstituídos em 1,0 mL de metanol e injetados no equipamento.

As condições instrumentais empregadas para as análises realizadas por LC-MS/MS foram:

Para o cromatógrafo a líquido:

- Volume de injeção de 5  $\mu\text{L}$ , no modo *lower speed*, no amostrador automático;
- Programação do gradiente da fase móvel: 75% de solução aquosa de formiato de amônia 5  $\text{mmol L}^{-1}$  e 25% de metanol, nos 10 minutos iniciais, durante os 15 minutos seguintes a fase móvel foi modificada até atingir 95% de metanol, sendo mantida essa composição por 10 minutos;
- Vazão da fase móvel constante em 0,3  $\text{mL min}^{-1}$ ;
- Temperatura do forno da coluna constante: 35  $^{\circ}\text{C}$ ;
- Tempo total de corrida de 35 minutos.

Para o espectrômetro de massas :

- Ionização por API com *eletrospray* no modo positivo e negativo;
- Temperatura da fonte de ionização (*Eletrospray*): 100  $^{\circ}\text{C}$ ;
- Temperatura do gás de desolvatação: 350  $^{\circ}\text{C}$ ;
- Vazões de nitrogênio para desolvatação da amostra e para o cone da amostra, respectivamente 100 e 600  $\text{L h}^{-1}$ ;
- Pressão de  $3,5 \times 10^{-3}$  mbar de argônio para colisão e fragmentação dos íons;
- Parâmetros da fonte de ionização: voltagem do capilar de 2,0 kV e voltagem do cone da amostra de 35 V, temperatura da fonte 100  $^{\circ}\text{C}$  ;
- Duas transições MRM foram monitoradas para alguns compostos, de acordo com os parâmetros presentes nas Tabelas 20 e 21. O *dwell time* foi de 20 ms e o *inter channel delay* de 10 ms, para todos os compostos.

**Tabela 20.** Pesticidas analisados por LC-MS/MS, modo de ionização ESI positivo e modo de aquisição MRM, valores dos t<sub>R</sub>, íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições.

Pesticida	Massa Molar	1ª Transição (quantificação)			2ª Transição (confirmação)			Razão Íon	Dwell Time (s)	t <sub>R</sub> (min)	Função	Time Window (min)
		Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)					
Metamidofós	141	142	112	15	142	94	15	2,0	0,02	4,13	1	3,0 - 9,5
Acefato	183	184	143	10	184	125	10	100	0,02	4,54	1	
Butocarboxim-sulfóxido	206	207	132	20					0,02	4,98	1	
Ometoato	213	214	155	15	214	183	15	0,9	0,02	5,08	1	
Oxamil-óxima	162	163	72	20					0,02	5,28	1	
Aldicarbe-sulfóxido	206	207	132	20					0,02	5,52	1	
Butocarboxim-sulfona	222	240	106	20					0,02	6,09	1	
Aldicarbe-sulfona	222	240	148	20					0,02	6,42	1	
Vamidotiona-sulfóxido	303	304	201	15					0,02	6,50/6,91	1	
Oxamil	219	237	72	15	237	90	15	3,3	0,02	6,64	1	
Nitempiram	271	271	189	15	271	255	10	1,2	0,02	7,04	1	
Demeton-S-metílico-sulfóxido	246	247	169	15	247	105	15	5,1	0,02	7,37	1	
Vamidotiona-sulfona	319	320	178	15					0,02	7,81	1	
Demeton-S-metílico-sulfona	262	263	169	15					0,02	7,91	1	
Metomil	162	163	88	10	163	106	10	1,1	0,02	7,97	1	
Pimetrozina	217	218	105	20					0,02	8,16	1	
Tiametoxam	292	292	211	20	292	181	20	1,1	0,02	8,37	1	
Monocrotofós	223	241	127	15	241	98	15	1,4	0,02	8,62	1	
Dicrotofós	237	238	112	15	238	127	15	1,4	0,02	9,13	2	
Etiofencarbe-sulfona	257	275	107	20					0,02	9,46	2	
Tiofanoxe-sulfóxido	234	235	104	10					0,02	9,71	2	
Etiofencarbe-sulfóxido	241	242	107	20					0,02	9,75	2	
Imidacloprido	256	256	175	15	256	209	15	0,9	0,02	10,03	2	
Tiofanoxe-sulfona	250	268	57	20					0,02	10,31	2	
Clotianidina	250	250	169	15	250	132	15	0,9	0,05	10,34	2	
Metiocarbe-sulfóxido	241	242	122	20					0,02	10,35	2	
Carbofurano	237	255	163	15					0,02	10,83	2	
Triclorfom	257	257	127	15	257	109	15	3,7	0,05	11,10	2	
Acetamiprido	223	223	126	15	223	56	15	3,2	0,02	11,17	2	
Dimetoato	229	230	171	15	230	199	15	1,6	0,02	11,21	2	
Metiocarbe-sulfona	257	275	122	20					0,02	11,36	2	
Oxicarboxina	267	268	175	15					0,02	11,93	2	
Cimoxanil	198	199	128	10	199	111	20	1,3	0,02	11,99	2	
Tiacloprido	253	253	126	15	253	186	15	7,8	0,02	12,19	2	
Carbendazim	191	192	160	20	192	132	30	2,8	0,02	12,71	3	
Triciclazol	189	190	136	30	190	163	25	1,2	0,02	13,02	3	
Tiometon-sulfóxido	262	263	185	15					0,02	13,07	3	
Metoxurom	229	229	72	20					0,02	13,22	3	
Pirimicarbe-desmetílico	224	225	168	15					0,02	13,23	3	
Oxadixil	278	296	219	15					0,02	13,29	3	
Tiometon-sulfona	278	279	143	15					0,02	13,32	3	

Tabela 20. continuação											
Fosfamidona	300	300	174	15					0,02	13,54	3
Azametifós	325	325	183	15					0,02	14,05	3
Mefosfolano	269	270	196	15					0,02	14,18	3
Tiabendazol	201	202	175	30	202	131	30	2,0	0,02	14,23	3
Demeton-O-sulfóxido	274	275	141	20					0,02	14,38	3
Propoxur	209	210	111	20					0,02	14,47	3
Carbofurano	221	222	123	20	222	165	20	3,2	0,02	14,57	3
Diclorvós	221	221	127	15	221	109	15	3,6	0,05	14,60	3
Fentiona-sulfóxido	294	295	280	20					0,02	14,90	3
Carbaril	201	202	145	20	202	127	20	3,5	0,02	15,27	3
Tiodicarbe	355	355	88	20					0,02	15,57	4
Fostiazato	283	284	104	15					0,02	15,64	4
Monolinurom	215	215	126	20					0,02	15,82	4
Flutriafol	301	302	70	20					0,02	15,97	4
Pirimicarbe	238	239	182	15	239	72	15	1,0	0,02	16,07	4
Isoxaflutola	359	377	251	15					0,02	16,18	4
Metalaxil	279	280	220	15	280	248	15	6,7	0,02	16,37	4
Metobromurom	259	259	170	20					0,02	16,37	4
Desmedifam	300	318	182	15					0,02	16,54	4
Triforina	435	435	390	15	435	215	25	6,9	0,05	16,63/16,96	4
Etirimol	209	210	140	20					0,02	16,76	4
Fenemedifam	300	318	168	15					0,02	16,77	4
Azaconazol	300	300	159	20					0,02	16,86	4
Diurom	233	233	72	20					0,02	16,94	4
Azoxistrobina	403	404	372	15	404	344	15	4,2	0,02	16,99	4
Metidationa	302	303	145	15	303	85	15	1,4	0,02	16,99	4
Azinfós metílico	317	318	160	10	318	132	10	0,9	0,02	17,19	4
Dietofencarbe	267	268	226	10	268	152	10	28	0,02	17,35	4
Etiprol	413	414	351	20					0,02	17,35	4
Fenamidona	311	312	92	20	312	236	20	1,6	0,02	17,47	4
Nuarimol	315	315	252	20					0,02	17,47	4
Halofenozida	331	331	105	20					0,02	17,51	4
Boscalida	343	343	307	20	343	140	20	3,7	0,02	17,68	5
Flutolanil	323	324	242	25					0,02	17,73	5
Linurom	249	249	160	15					0,02	17,85	5
Metiocarbe	225	226	121	15	226	169	20	2,2	0,02	17,85	5
Dimetomorfe	388	388	301	20	388	165	30	2,2	0,02	17,89/17,41	5
Paclobutrazol	294	294	70	20					0,02	17,89	5
Metoxifenozida	369	369	313	10	369	149	10	1,3	0,02	17,91	5
Malationa	330	331	127	10	331	285	10	1,9	0,02	17,97	5
Mepronil	269	270	228	15					0,02	18,07	5
Miclobutanil	289	289	70	15	289	125	15	8,9	0,02	18,09	5
Ciproconazol	292	292	70	20	292	125	20	2,7	0,02	18,13/18,50	5
Isoprotiolana	290	291	189	20					0,02	18,13	5
Triadimefom	294	294	197	15					0,02	18,13	5
Clorbromurom	294	295	206	20					0,02	18,17	5
Piridafentiona	340	341	189	20					0,02	18,17	5
Pirimetanil	199	200	107	25	200	82	25	1,5	0,05	18,30	5
Propizamida	256	256	190	20	256	173	20	1,3	0,02	18,32	5
Iprovalicarbe	320	321	119	15					0,02	18,38	5
Triadimenol	296	296	70	10					0,02	18,38	5

15,0 - 18,0

17,0 - 19,0

Tabela 20. continuação												
Mefenaceto	298	299	148	20					0,02	18,40	5	18,0 - 20,0
Fenexamido	302	302	97	25					0,02	18,42	5	
Tetraconazol	372	372	159	20					0,02	18,42	6	
Bromuconazol	377	378	159	25					0,02	18,46	6	
Diclofluorida	333	350	224	15	350	123	30	0,5	0,02	18,46	6	
Flufenaceto	363	364	152	15					0,02	18,50	6	
Fluquinconazol	376	376	349	20					0,02	18,53	6	
Triticonazol	318	318	70	20					0,02	18,60	6	
Fenarimol	331	331	268	20					0,02	18,67	6	
Ciazofamido	325	325	108	15					0,02	18,71	6	
Fembuconazol	337	337	125	25	337	70	25	1,9	0,02	18,75	6	
Epoxiconazol	330	330	121	20					0,02	18,79	6	
Pirifenoxe	295	297	93	20					0,02	18,87/19,33	6	
Flusilazol	315	316	165	25					0,02	18,89	6	
Picoxistrobina	367	368	145	15					0,02	18,89	6	
Tebufenozida	353	353	133	15	353	297	10	3,1	0,02	18,93	6	
Fenamifós	303	304	217	20					0,02	18,97	6	
Mepanipirim	223	224	106	25					0,02	19,01	6	
Fenoxicarbe	301	302	116	10					0,02	19,09	6	
Bupirinato	316	317	166	25					0,02	19,18	6	
Dimoxistrobina	326	327	116	15					0,02	19,24	6	
Tolilfluorida	347	364	238	15	364	137	25	2,0	0,02	19,30	6	
Famoxadona	374	392	331	10	392	238	15	2,7	0,02	19,35	6	
Cresoxim-metílico	313	314	267	5					0,02	19,38	7	
Tebuconazol	308	308	70	20	308	125	25	8,5	0,02	19,46	7	
Carpropamido	335	334	139	20					0,02	19,56	7	
Penconazol	284	284	159	20					0,02	19,59	7	
Imazalil	297	297	225	20	297	159	20	0,4	0,02	19,65	7	
Propiconazol	342	342	159	20					0,02	19,71	7	
Fentiona	278	279	169	15					0,02	19,75	7	
Piraclostrobina	388	388	194	15	388	164	15	2,0	0,02	19,75	7	
Bitertanol	337	338	269	10	338	99	15	0,7	0,02	19,79	7	
Indoxacarbe	528	528	293	15	528	249	15	1,1	0,02	19,80	7	
Zoxamida	337	336	187	20					0,02	19,83	7	
Hexaconazol	314	314	70	20					0,02	19,88	7	
Isoxationa	313	314	105	15					0,02	19,88	7	
Metconazol	320	320	70	20					0,02	19,88	7	
Pencicurom	329	329	125	25	329	218	15	15	0,02	20,00	7	
Procloráz	377	376	308	15	376	266	15	3,9	0,02	20,00	7	
Ciprodinil	225	226	93	30	226	108	30	1,4	0,05	20,13	7	
Difenoconazol	406	406	251	20	406	337	20	3,6	0,02	20,15	7	
Tolclofós-metílico	301	301	175	25					0,02	20,27	7	
Diniconazol	326	326	70	20	326	159	20	6,2	0,02	20,30	7	
Clofentezina	303	303	138	15	303	120	30	3,0	0,02	20,41	7	
Trifloxistrobina	408	409	186	15	409	206	15	2,4	0,02	20,52	7	
Triflumizol	346	346	278	10					0,02	20,57	7	
Furatiocarbe	383	383	195	20					0,02	20,84	8	
Profenofós	374	375	305	20					0,02	20,95	8	
Tebufempirado	334	334	145	25					0,02	21,02	8	
Fempropidina	274	274	147	30					0,02	21,07	8	
Buprofezina	305	306	201	15					0,02	21,12	8	

<b>Tabela 20. continuação</b>											
Piperonil-butóxido	338	356	177	15					0,02	21,47	8
Piriproxifeno	322	322	96	15	322	227	15	3,9	0,02	21,71	8
Hexitiazoxe	353	353	168	20	353	228	20	0,5	0,02	21,73	8
Espirodiclofeno	411	411	313	15					0,02	22,37	8
Femproximoato	422	422	366	15					0,02	22,74	8
Piridabeno	365	365	309	15	365	147	25	0,4	0,02	23,29	8
Espiroxamina	298	298	144	15					0,02	23,76	8
Fenazaquim	306	307	161	15					0,02	24,85	8
Etofemproxe	377	394	177	15	394	359	15	3,3	0,02	25,55	8
Fempropimorfe	304	304	147	25	304	130	25	3,2	0,02	25,95	8
Espinosade A	732	733	142	30					0,02	26,06	8
Espinosade D	746	747	142	30					0,02	27,40	8
Dodemorfe	282	282	116	25					0,02	28,91	8

A seqüência de injeção, de todas as soluções, no cromatógrafo a líquido, está demonstrada na Figura 27, que é a mesma seqüência utilizada nas análises por GC-MS/MS.

**Tabela 21.** Pesticidas analisados por LC-MS/MS, modo de ionização ESI negativo e modo de aquisição MRM, valores dos t<sub>R</sub>, íons precursores e íons produtos, e energia de colisão, para as duas transições.

Pesticida	Massa Molar	1ª Transição (quantificação)			2ª Transição (confirmação)			Razão Íon	Dwell Time (s)	t <sub>R</sub> (min)	Função	Time Window (min)
		Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)					
2,4-D	221	219	161	15					0,05	2,12	1	0 - 10,0
Flusulfamida	415	413	349	30	413	171	30	0,7	0,02	2,21	1	
Fipronil	437	435	330	25	435	250	25	1,1	0,02	3,62	1	
Fludioxonil	248	247	180	30	247	126	30	1,2	0,02	3,68	1	
Fluazinam	465	463	416	15	463	398	15	1,6	0,02	4,04	1	
Diflubenzurom	311	309	289	10	309	156	10	1,2	0,02	4,13	1	
Novalurom	493	491	471	15	491	305	15	3,9	0,02	4,23	1	
Triflumurom	359	357	154	15					0,02	4,32	1	
Hexaflumurom	461	459	439	20	459	276	20	1,5	0,02	4,38	1	
Lufenurom	511	509	339	20	509	326	20	0,5	0,02	5,11	1	
Flufenoxurom	489	487	304	20	487	156	20	1,7	0,02	6,12	1	
Teflubenzurom	381	379	359	10	379	339	10	0,3	0,02	6,21	1	
Flucicloxirom	484	482	462	15	482	156	15	0,5	0,02	6,27	1	
Clorfluazurom	541	538	518	20	538	355	20	2,0	0,02	7,22	1	

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Seleção do Padrão Interno**

O pesticida escolhido para ser usado como padrão interno foi o bromofós-metílico, que se mostrou adequado, conforme critérios anteriormente descritos (Item 3.6).

### **4.2 Validação dos Métodos de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado) e com Acetona (Método de Luke modificado) para Análise Multirresíduo de Pesticidas em Soja**

#### **4.2.1 Determinação da Estimativa do LOD e LOQ, dos Instrumentos e Métodos**

Para o estudo da determinação dos valores de LOD e LOQ (instrumento e métodos), da linearidade das curvas analíticas (faixa linear de trabalho, equação da curva e coeficiente de determinação), bem como do efeito matriz, todas as soluções analíticas sempre foram preparadas em solvente (isooctano/tolueno 9:1 para os pesticidas analisados por GC e metanol para aqueles analisados por LC); no extrato 1 da soja (Método de Luke modificado), e no extrato 2 da soja (Método Quechers modificado), para avaliar a influência dos extratos da matriz, mais especificamente, dos extratos da soja, sobre os parâmetros citados, uma vez que o efeito matriz pode influenciar o resultado ou não, dependendo dos compostos e da técnica cromatográfica empregada.

##### **4.2.1.1 GC-MS modo SIM**

Através do estudo da linearidade (Item 3.8.1) obtiveram-se as médias das áreas ( $n=6$ ) e o RSD%, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM (item 3.11.1), a partir das soluções analíticas 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1  $\text{ng mL}^{-1}$ , preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, que estão demonstrados nas Tabelas 22, 23 e 24, respectivamente.

O critério utilizado para o cálculo das médias das áreas e a utilização de cada resultado nas tabelas de áreas, foi a detecção de todas as 6 áreas, das 6 injeções realizadas, em cada concentração, para cada pesticida. Se uma das 6 áreas não foi detectada, então se observou as 6 injeções da próxima concentração menor, sendo que, se nessa concentração menor, todas as 6 áreas estavam presentes, então a



área faltante na concentração maior era apenas considerada *outlier*, e o cálculo da média era então realizado com as 5 áreas obtidas. Mas, se na solução de concentração menor, duas ou mais áreas, daquele pesticida, estavam ausentes, então não efetuou-se o cálculo da média das áreas, nem para a concentração menor nem para a maior, pois a detecção do pesticida não estava ocorrendo de modo reprodutível. Isto significa que, naquela determinada concentração, o pesticida não foi detectado com confiança, não sendo, portanto, calculado a média das áreas que seria posteriormente utilizada para o cálculo dos LOD e LOQ. Este critério foi baseado nos critérios adotados no instituto *Food and Consumer Product Safety Authority*.

Observa-se através da Tabela 22, um maior número de pesticidas não detectados, principalmente nas soluções de menor concentração, quando essas foram preparadas em solvente (isooctano/tolueno 9:1), em comparação com aquelas preparadas nos extratos 1 e 2 da soja (Tabelas 23 e 24, respectivamente). Este fato demonstra a melhora significativa na transferência dos pesticidas para o sistema cromatográfico, quando esses estão em extratos da matriz, diminuindo as perdas durante a etapa de injeção.

**Tabela 1.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno** 9:1, dos pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10,0		5,0		2,5		1,0		0,5		0,25		0,1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina <sup>1</sup>														
Aldrim	1531644	36,6	815043	36,1	338193	25,4	168969	27,4	97189	22,3				
Bifentrina	665015	30,7	282804	27,8	115780	32,8	46300	29,1	59439	27,4				
Bioaletrina	9789833	24,3	2459333	25,0	952833	22,6	368676	18,7	325315	23,3	75884	8,1		
Bioresmetrina	93364	44,7												
Captafol <sup>1</sup>														
Captana	180034	70,5	102656	30,4	114503	35,7	95729	31,0	91065	23,3	106579	37,1	135154	29,2
Clorotalonil	2399500	35,9	398770	62,7	87618	41,0								
Clorpirifós	1421167	29,5	394256	43,7	142210	31,7	53006	36,2	53527	30,1				
Cifenoctrina	3582000	32,4	750577	36,0	308612	31,4	142907	55,0						
Ciflutrina	1422667	27,6	239496	80,3	114799	67,3								
Cialotrina-lambda	317897	35,6	55393	58,0										
Cipermetrina	876519	31,8	195310	40,9										
DDD-2,4	333399	16,3	181127	26,1										
DDE-2,4	810157	36,0	364689	24,4	173385	26,5	91439	33,1						
DDE-p,p	105498	34,3	60935	41,7										
DDT-p,p	780416	12,8	163148	66,0										
Deltametrina	1330677	27,1												
Diclofluanida	930262	8,0	255546	14,4	71671	32,0								
Diclorana	9562500	30,8	4173000	42,7	1415966	30,1	591293	25,5	300830	23,7	98108	35,3		
Dicofol <sup>1</sup>														
Dieldrin	1370131	22,7	737456	23,8	294516	29,6	141192	24,4	81979	23,1				
Endossulfam-alfa	1019415	29,8	564165	31,0	220279	33,0	99822	28,5	54021	26,3				
Endossulfam-beta	862856	35,8	389075	33,3	134819	30,6	69486	31,0	39855	28,9				
Endossulfam-sulfato	1388167	24,6	308527	33,3										
Endrim	96378	41,9	60768	37,1										
Fenitrotona	2118333	40,1	397073	45,2	147161	41,7	67061	55,1	70157	26,5				
Fenotrina	107821	17,3	59026	51,6										
Fempropatrina	2333500	30,9	627829	32,4	235147	22,9	91954	18,7	76580	33,2				
Fenvalerato	1464500	32,0	139397	61,1										
Flucitrinato	762672	36,6												
Fluvalinato	523411	42,4												
Folpete <sup>1</sup>														
HCH-alfa	3707000	25,5	1721748	25,6	633987	22,5	244238	18,3	147588	17,6	65653	36,9	36133	33,9
HCH-beta	3021500	22,2	1412140	20,4	540645	17,7	201360	11,8						
HCH-gama (Lindano)	3291000	24,4	1482099	22,7	528793	20,2	197917	20,9	119954	31,7	49259	35,4		
Heptacloro	1071560	26,3	531550	33,9	197980	22,4	85520	19,5						
Heptacloroepóxido	1745500	24,6	853505	22,9	362542	24,5	154562	59,7	66762	43,0	36564	37,8	27419	15,4
Hexaclorobenzeno	15029500	25,6	7496167	22,6	3306833	26,7	1549111	30,9	739680	21,1	384286	25,8	138726	30,0
Metoxicloro <sup>1</sup>														
Mirex	389601	36,2	199722	23,9	87849	30,5								
Parationa-etilica	2149333	41,0	678100	42,1	230324	31,1	87316	51,5	93630	27,9				
Parationa-metilica	1873333	32,5	389870	47,1	141679	32,8								
Permetrina	411324	28,3	157740	39,5	75224	51,5								
Protiofós	2374000	26,9	813921	27,5	311553	19,7	120257	23,5						
Quintozena	5796500	26,8	2581333	21,0	1138344	26,2	459352	24,2	281674	39,7	114142	21,2		
Tecnazeno	15427833	19,9	8188667	28,0	3076833	25,7	1379148	28,5	741966	26,4	342452	30,9	133252	30,8
Teflutrina	17400000	17,7	8943333	17,8	3780000	24,9	1675800	21,7	879764	18,8	401626	24,2	169699	31,7
Tetradifom	3108167	32,4	1359808	34,1	530406	24,9	230789	31,2	134844	33,0				
Tetrametrina	368764	40,6												
Tolilfluanaida	3092500	30,5	663006	35,1	201305	34,0								
Transflutrina	10693000	21,9	5459667	24,2	2112333	17,7	926024	16,3	478060	11,1	210823	19,7	80583	24,2

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

**Tabela 2.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10,0		5,0		2,5		1,0		0,5		0,25		0,1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina			79042	30,1										
Aldrim	2239000	33,7	796590	24,5	361438	25,6	177284	20,7	111513	10,3	76809	39,9	60518	13,4
Bifentrina	1078735	36,5	335232	29,6	158241	26,2	73295	28,9	56956	21,3				
Bioaletrina	20708333	42,5	7524833	25,7	3378500	23,4	1461000	21,4	648431	19,1	333739	14,6	143822	17,0
Bioesmetrina	276373	54,3	103842	22,9	51019	42,4								
Captafol <sup>1</sup>														
Captana	3897667	63,7	1037683	42,9	289534	42,3	156707	28,4	80766	31,5	78814	54,7		
Clorotalonil	15166833	40,8	5593167	28,5	2295833	26,1	988266	23,2	419156	17,3	196169	32,2	73191	26,3
Clorpirifós	3782500	33,4	1460097	27,6	643455	27,5	263020	23,7	137772	19,9	65285	20,9	31026	19,4
Cifenotrina	10544000	45,5	3524000	20,6	1646167	19,6	697943	21,0	331522	19,1	179787	20,7		
Ciflutrina	6630833	33,6	2439333	29,7	1085402	17,8	425320	33,7	222507	32,0				
Cialotrina-lambda	1870500	37,8	663749	29,7	281455	30,1	121004	25,5	54047	27,2	28895	15,7		
Cipermetrina	3811000	34,0	1272790	22,7	636466	17,4	307202	28,4	139000	45,0				
DDD-2,4	533476	24,0	210468	16,9										
DDE-2,4	1034729	36,0	389960	31,0	172011	34,9	74472	25,0						
DDE-p,p	160891	36,4	63175	44,9	30477	48,7								
DDT-p,p	2911167	41,7	894179	20,0	387046	22,7	182618	25,1	77696	39,0	59981	47,3		
Deltametrina	8641333	36,1	2922833	17,7	1832167	34,6	597856	24,9	334444	24,4				
Diclofluanida	3141333	31,9	1040884	11,0	486966	18,7	181929	42,9	108093	26,5	49350	11,1	17917	53,6
Diclorana	14198333	52,9	4995667	36,6	2422500	36,3	984904	33,3	436695	29,7	225279	23,7	86552	19,6
Dicofol <sup>1</sup>														
Dieldrin	2029000	30,5	749105	25,6	337228	26,8	152056	22,9	71939	21,3				
Endossulfam-alfa	1838167	36,4	644969	36,7	264655	36,5	130099	35,1	55962	18,8	32557	38,9		
Endossulfam-beta	1429887	33,0	498393	33,7	216418	30,6	93476	24,8	43836	18,9				
Endossulfam-sulfato	6860833	26,9	2282333	20,1	988391	18,0	410230	10,9	195336	15,5	108304	19,0		
Endrim	168636	37,4	59601	43,7	33175	40,8								
Fenitrotiona	7095167	53,8	2602000	35,4	1117971	30,2	493323	31,9	289736	24,0	120660	30,4	65886	19,2
Fenotrina	169889	38,9	65346	17,1	26980	26,0								
Fempropatrina	4793333	38,6	1664500	26,3	709296	24,5	297104	22,9	141807	19,5	82975	20,1		
Fenvalerato	5494667	30,4	1981000	24,8	875814	17,2	278270	41,1	156452	20,0	66060	24,9		
Flucitrinato	3608167	33,0	1348702	29,6	580637	17,4	248943	24,8	124806	36,4				
Fluvalinato	13517667	35,4	4686167	24,4	2081667	13,9	839551	20,1	694573	19,6	198329	38,6	115557	40,3
Folpete	2014943	67,3	481005	42,0	158894	34,2	76186	35,1						
HCH-alfa	6030667	24,8	1984833	11,8	889325	11,0	367948	15,2	200260	25,5	97505	7,9	45414	21,1
HCH-beta	4444833	36,7	1619167	19,7	680574	17,6	309175	18,7	156598	21,2				
HCH-gama (Lindano)	5383167	28,8	1941000	12,5	843752	10,0	372578	10,7	170842	8,7	100078	9,9		
Heptacloro	1724500	36,8	657726	29,7	286567	32,4	123973	30,3	64409	22,6				
Heptacloroepóxido	2596833	29,5	923331	27,6	418588	31,2	199426	20,0	86708	24,1	52818	16,2		
Hexaclorobenzeno	22546667	33,9	8270167	35,8	3672000	33,3	1627167	25,6	739299	26,5	391986	26,8	168941	24,1
Metoxicloro <sup>1</sup>														
Mirex	668870	37,1	232165	26,9	99786	32,9								
Parationa-etílica	4617000	49,3	1686008	37,8	715578	30,4	323163	29,2	193603	25,4	77993	32,0	42830	37,5
Parationa-metílica	7709833	51,5	2824833	37,2	1232489	33,3	532901	28,7	336305	39,2	114147	33,8		
Permetrina	683096	40,0	266450	29,6	128909	19,9	51831	44,3						
Protiofós	4545833	32,8	1706667	21,4	742173	17,9	353172	37,1	229955	26,2				
Quintozena	8952167	35,6	3447500	26,8	1448000	25,3	619074	21,7	309344	22,4	146666	48,4		
Tecnazeno	21623333	40,0	7732000	25,0	3572500	26,9	1574167	19,8	706115	19,3	352572	18,0	150153	21,3
Teflutrina	25091667	22,0	10181000	33,3	4512500	30,2	1911000	26,5	889638	26,4	424542	29,6	194924	22,2
Tetradifom	4978333	36,7	1705667	23,2	772872	21,6	326348	22,1	151634	16,1	77659	10,6		
Tetrametrina	1295977	40,0	441291	31,4	179710	25,1								
Tolilfluanaida	9949500	41,1	3547500	23,2	1570333	23,7	702408	24,1	310838	21,7	158369	17,3	69774	23,3
Translutrina	14540000	26,2	5616833	21,4	2475833	20,7	1078183	17,2	511355	15,9	233165	17,1	97428	21,3

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

**Tabela 3.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS modo SIM.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10,0		5,0		2,5		1,0		0,5		0,25		0,1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	194776	13,7												
Aldrim	1925667	20,2	683623	13,3	393389	22,8	193229	16,9	112204	20,9	74511	16,2		
Bifentrina	911334	20,7	314204	19,9	172097	19,1	64858	19,9	40638	28,5				
Bioaletrina	21753333	17,6	7332167	12,9	4107667	19,3	1656000	19,1	828181	19,8	349825	16,9	198537	22,9
Bioresmetrina	292580	18,8	84993	27,4	55216	18,1								
Captafol <sup>†</sup>														
Captana	2214500	30,4	587732	31,9	419629	39,7	99331	55,4	67886	31,0	78463	70,8	117741	31,2
Clorotalonil	14780000	26,7	3996333	29,8	2060167	40,8	637741	44,7	177101	47,2	59949	17,2		
Cloropirifós	4336333	19,9	1432000	19,7	783916	21,2	315728	22,6	147717	22,9	60760	20,0	45764	26,7
Cifenoctrina	9664667	16,9	3199000	20,2	1931000	35,6	717590	23,7	411706	28,6	146352	33,5	113313	27,8
Ciflutrina	5783667	19,2	1945000	19,2	1050528	24,6	477005	32,5	257254	24,7	88088	37,8		
Cialotrina-lambda	1553333	19,6	502269	21,4	269516	24,0	106746	20,9	58689	32,6				
Cipermetrina	3329333	19,0	1185167	19,7	571118	28,8	272663	41,4	145987	51,8				
DDD-2,4	510282	11,0	192851	16,4										
DDE-2,4	844460	19,6	320141	26,8	183027	30,1								
DDE-p,p	138378	17,0	57083	28,5	31804	26,6								
DDT-p,p	2661500	15,4	884788	13,7	463486	17,1	199217	16,3	106481	43,8	53316	59,6	31556	25,8
Deltametrina	5388667	18,3	1927333	16,8	1141446	24,9	451200	25,4	221639	29,2	126926	46,4		
Diclofluánida	3268667	10,5	939822	6,5	542063	13,0	204128	15,0	87620	20,1	26559	62,8		
Diclorana	14261333	35,9	5265833	28,0	2840333	32,7	1155735	32,5	549610	31,3	210062	18,6	126832	34,9
Dicofof <sup>†</sup>														
Dieldrin	1868000	17,8	661602	14,6	352323	22,0	149338	16,6						
Endossulfam-alfa	1778833	19,1	585073	25,4	335829	29,4	121624	19,7	63807	21,7				
Endossulfam-beta	1347219	21,0	455039	26,5	239184	31,2	98043	30,8	58612	10,8				
Endossulfam-sulfato	6633333	42,4	1798500	13,9	1010202	17,4	402441	16,0	238954	17,0				
Endrim	155411	28,0	52571	23,3	26948	21,6								
Fenitrotrona	7547167	28,9	3204000	55,0	1399518	31,6	580604	29,5	281670	33,7	122627	17,9	111897	29,6
Fenotrina	167729	12,1	59109	19,5										
Fempropatrina	4817333	17,1	1598333	25,4	849018	23,5	340577	24,1	193012	26,8				
Fenvalerato	4777000	20,6	1791833	28,1	867781	27,8	380331	32,5	201532	25,6	82571	17,6		
Flucitrinato	3028333	19,3	1080899	20,8	567935	24,4	215011	22,8	123030	25,6				
Fluvalinato	9530333	18,7	3191667	24,7	1707667	28,2	652829	28,7	318441	38,8	213604	49,7		
Folpete	1344971	36,6	338267	43,8	224564	56,1								
HCH-alfa	4692333	18,4	1715667	9,6	957992	11,7	435907	19,1	215689	20,4	115302	19,5	56470	40,7
HCH-beta	3681833	23,1	1427500	15,6	773388	11,2	324040	20,2	172742	14,3				
HCH-gama (Lindano)	4536167	16,7	1683667	8,7	931579	10,7	385113	15,4	195230	21,6	109515	39,5		
Heptacloro	1706000	24,3	599299	20,2	316926	23,6	167528	46,0	68207	26,6				
Heptacloroepóxido	2144833	16,4	745044	16,3	436453	28,0	164929	33,9	88064	19,2	48049	12,5		
Hexaclorobenzeno	17665000	18,8	6611667	22,6	3663333	21,0	1522500	18,8	694723	24,9	318516	19,3	203525	29,6
Metoxicloro <sup>†</sup>														
Mirex	577211	23,8	190540	24,7	103533	28,3	50324	41,2						
Parationa-etílica	6106667	26,1	1897833	22,1	1001573	30,2	404149	31,8	189657	31,0	82634	20,9	65870	37,5
Parationa-metílica	7885667	33,1	2851333	27,4	1529167	30,8	595125	29,5	289539	32,4	114635	25,2	77519	32,7
Permetrina	713550	16,6	220558	23,7	139778	41,3								
Protiofós	5058833	15,1	1630333	16,5	878760	21,2	363691	18,9	170530	18,8				
Quintozena	8342000	25,4	3195333	24,9	1593667	24,0	686949	22,0	364820	33,9	135960	6,2	94848	38,3
Tecnazeno	18623333	21,5	7410333	17,9	3876333	21,7	1577167	22,6	743796	17,4	329570	17,5	173071	17,0
Teflutrina	21271667	15,5	8360333	20,7	4462667	20,1	1853167	19,7	910941	25,4	405524	15,8	226127	32,2
Tetradifom	4432333	22,8	1576667	23,4	876773	23,8	361148	25,5	219734	20,6	75704	22,5		
Tetrametrina	1179112	20,7	356393	20,2	211915	34,8								
Tolilfluánida	10201000	21,7	3158833	12,8	1792333	21,5	665097	19,6	263287	25,4	84488	14,6	47743	22,9
Transflutrina	12653333	11,8	4982333	16,2	2654000	14,8	1048568	16,2	513702	15,0	220027	16,0	120241	16,7

<sup>†</sup> Não identificado nessas condições de análise

A partir das médias das áreas e dos RSD%, calculou-se o  $LOD_i$  estimado (conforme item 3.8.2), para cada um dos 52 pesticidas, em cada uma das 7 diferentes concentrações, das soluções preparadas tanto em solvente (isooctano/tolueno 9:1) (Tabela 22) como nos extratos 1 (Tabela 23) e 2 da soja (Tabela 24). Na ausência da média da área de um determinado pesticida, em uma determinada solução (de concentração e solventes específicos), não efetuou-se o cálculo do  $LOD_i$ , por não ter-se o valor do RSD%. Isto significa que o instrumento não apresentou sensibilidade suficiente para detectar aquele pesticida, naquelas condições de concentração e solvente em que o mesmo se encontrava.

Os cálculos da estimativa dos  $LOD_i$ ,  $LOD_m$ ,  $LOQ_i$  e  $LOQ_m$ , para cada pesticida, foram efetuados a partir das 7 soluções de diferentes concentrações e estão colocados nas Tabelas 25, 26 e 27. A solução de menor concentração que apresentou um valor calculado de  $LOD_i$  foi considerada como sendo a concentração mínima detectável, para aquele determinado pesticida. Por exemplo, na Tabela 25, a solução  $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$  foi a menor concentração que apresentou um valor calculado estimado de  $LOD_i$  ( $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$ ) para o pesticida aldrim. Assim, para esse pesticida, analisado nessas condições, o  $LOD_i$  estimado é de  $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ , o que está colocado na respectiva coluna dos valores de  $LOD_i$ . Mesmo que o valor calculado do  $LOD_i$ , seja menor ou maior do que a concentração da respectiva solução, o valor do  $LOD_i$  sempre será a própria concentração da solução, por tratar-se de uma estimativa e para aplicar-se uma margem de segurança para o valor final determinado.

**Tabela 4.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acrinatrina <sup>1</sup>											
Aldrim	11,0	5,4	1,9	0,8	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Bifentrina	9,2	4,2	2,5	0,9	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Bioaletrina	7,3	3,8	1,7	0,6	0,4	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Bioresmetrina	13,4							10,0	200,0	33,3	666,0
Captafol <sup>1</sup>											
Captana	21,1	4,6	2,7	0,9	0,4	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Clorotalonil	10,8	9,4	3,1					2,5	50,0	8,3	166,5
Cloropirifós	8,9	6,5	2,4	1,1	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Cifenotrina	9,7	5,4	2,4	1,7				1,0	20,0	3,3	66,6
Ciflutrina	8,3	12,0	5,0					2,5	50,0	8,3	166,5
Cialotrina-lambda	10,7	8,7						5,0	100,0	16,7	333,0
Cipermetrina	9,5	6,1						5,0	100,0	16,7	333,0
DDD-2,4	4,9	3,9						5,0	100,0	16,7	333,0
DDE-2,4	10,8	3,7	2,0	1,0				1,0	20,0	3,3	66,6
DDE-p.p	10,3	6,3						5,0	100,0	16,7	333,0
DDT-p.p	3,8	9,9						5,0	100,0	16,7	333,0
Deltametrina	8,1							10,0	200,0	33,3	666,0
Diclofluanida	2,4	2,2	2,4					2,5	50,0	8,3	166,5
Diclorana	9,2	6,4	2,3	0,8	0,4	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Dicofol <sup>1</sup>											
Dieldrim	6,8	3,6	2,2	0,7	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-alfa	9,0	4,7	2,5	0,9	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-beta	10,8	5,0	2,3	0,9	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-sulfato	7,4	5,0						5,0	100,0	16,7	333,0
Endrim	12,6	5,6						5,0	100,0	16,7	333,0
Fenitrotiona	12,0	6,8	3,1	1,7	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenotrina	5,2	7,7						5,0	100,0	16,7	333,0
Fempropatrina	9,3	4,9	1,7	0,6	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenvalerato	9,6	9,2						5,0	100,0	16,7	333,0
Flucitrinato	11,0							10,0	200,0	33,3	666,0
Fluvalinato	12,7							10,0	200,0	33,3	666,0
Folpete <sup>1</sup>											
HCH-alfa	7,7	3,8	1,7	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
HCH-beta	6,7	3,1	1,3	0,4				1,0	20,0	3,3	66,6
HCH-gama (Lindano)	7,3	3,4	1,5	0,6	0,5	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloro	7,9	5,1	1,7	0,6				1,0	20,0	3,3	66,6
Heptacloroepóxido	7,4	3,4	1,8	1,8	0,6	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Hexaclorobenzeno	7,7	3,4	2,0	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxicloro <sup>1</sup>											
Mirex	10,9	3,6	2,3					2,5	50,0	8,3	166,5
Parationa-etílica	12,3	6,3	2,3	1,6	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Parationa-metílica	9,7	7,1	2,5					2,5	50,0	8,3	166,5
Permetrina	8,5	5,9	3,9					2,5	50,0	8,3	166,5
Protiofós	8,1	4,1	1,5	0,7				1,0	20,0	3,3	66,6
Quintozena	8,1	3,2	2,0	0,7	0,6	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Tecnazeno	6,0	4,2	1,9	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Teflutrina	5,3	2,7	1,9	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tetradifom	9,7	5,1	1,9	0,9	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Tetrametrina	12,2							10,0	200,0	33,3	666,0
Tolilfluanida	9,1	5,3	2,5					2,5	50,0	8,3	166,5
Transflutrina	6,6	3,6	1,3	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 5.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em extrato 1 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acrinatrina <sup>1</sup>		4,5									
Aldrim	10,1	3,7	1,9	0,6	0,2	0,3	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Bifentrina	10,9	4,4	2,0	0,9	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Bioaletrina	12,7	3,9	1,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Bioresmetrina	16,3	3,4	3,2					2,5	50,0	8,3	166,5
Captafol <sup>1</sup>											
Captana	19,1	6,4	3,2	0,9	0,5	0,4		0,25	5,0	0,8	16,7
Clorotalonil	12,3	4,3	2,0	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Clorpirifós	10,0	4,1	2,1	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Cifenotrina	13,7	3,1	1,5	0,6	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Ciflutrina	10,1	4,5	1,3	1,0	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Cialotrina-lambda	11,3	4,5	2,3	0,8	0,4	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	10,2	3,4	1,3	0,9	0,7			0,5	10,0	1,7	33,3
DDD-2,4	7,2	2,5						5,0	100,0	16,7	333,0
DDE-2,4	10,8	4,6	2,6	0,8				1,0	20,0	3,3	66,6
DDE-p.p	10,9	6,7	3,7					2,5	50,0	8,3	166,5
DDT-p.p	12,5	3,0	1,7	0,8	0,6	0,4		0,25	5,0	0,8	16,7
Deltametrina	10,8	2,7	2,6	0,8	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Diclofluanida	9,6	1,7	1,4	1,3	0,4	0,1	0,2	0,1	2,0	0,3	6,7
Diclorana	15,9	5,5	2,7	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Dicofol <sup>1</sup>											
Dieldrin	9,1	3,8	2,0	0,7	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-alfa	10,9	5,5	2,7	1,1	0,3	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-beta	9,9	5,1	2,3	0,7	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-sulfato	8,1	3,0	1,4	0,3	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim	11,2	6,6	3,1					2,5	50,0	8,3	166,5
Fenitrotiona	16,2	5,3	2,3	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fenotrina	11,7	2,6	1,9					2,5	50,0	8,3	166,5
Fempropatrina	11,6	4,0	1,8	0,7	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenvalerato	9,1	3,7	1,3	1,2	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	9,9	4,4	1,3	0,7	0,6			0,5	10,0	1,7	33,3
Fluvalinato	10,6	3,7	1,0	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Folpete	20,2	6,3	2,6	1,1				1,0	20,0	3,3	66,6
HCH-alfa	7,5	1,8	0,8	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
HCH-beta	11,0	3,0	1,3	0,6	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
HCH-gama (Lindano)	8,6	1,9	0,7	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloro	11,0	4,5	2,4	0,9	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Heptacloroepóxido	8,9	4,1	2,3	0,6	0,4	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Hexaclorobenzeno	10,2	5,4	2,5	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxicloro <sup>1</sup>											
Mirex	11,1	4,0	2,5					2,5	50,0	8,3	166,5
Parationa-etílica	14,8	5,7	2,3	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Parationa-metilica	15,5	5,6	2,5	0,9	0,6	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Permetrina	12,0	4,4	1,5	1,3				1,0	20,0	3,3	66,6
Protiofós	9,8	3,2	1,3	1,1	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Quintozena	10,7	4,0	1,9	0,7	0,3	0,4		0,25	5,0	0,8	16,7
Tecnazeno	12,0	3,7	2,0	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Teflutrina	6,6	5,0	2,3	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tetradifom	11,0	3,5	1,6	0,7	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tetrametrina	12,0	4,7	1,9					2,5	50,0	8,3	166,5
Tolilfluanida	12,3	3,5	1,8	0,7	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Transflutrina	7,9	3,2	1,6	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 6.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **extrato 2 da soja**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acrinatrina	4.1							10.0	200.0	33.3	666.0
Aldrim	6.0	2.0	1.7	0.5	0.3	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Bifentrina	6.2	3.0	1.4	0.6	0.4			0.5	10.0	1.7	33.3
Bioaletrina	5.3	1.9	1.4	0.6	0.3	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Bioresmetrina	5.6	4.1	1.4					2.5	50.0	8.3	166.5
Captafol <sup>1</sup>											
Captana	9.1	4.8	3.0	1.7	0.5	0.5	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Clorotalonil	8.0	4.5	3.1	1.3	0.7	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Clorpirifós	6.0	3.0	1.6	0.7	0.3	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Cifenotrina	5.1	3.0	2.7	0.7	0.4	0.3	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Ciflutrina	5.7	2.9	1.8	1.0	0.4	0.3		0.25	5.0	0.8	16.7
Cialotrina-lambda	5.9	3.2	1.8	0.6	0.5			0.5	10.0	1.7	33.3
Cipermetrina	5.7	3.0	2.2	1.2	0.8			0.5	10.0	1.7	33.3
DDD-2.4	3.3	2.5						5.0	100.0	16.7	333.0
DDE-2.4	5.9	4.0	2.3					2.5	50.0	8.3	166.5
DDE-p.p	5.1	4.3	2.0					2.5	50.0	8.3	166.5
DDT-p.p	4.6	2.1	1.3	0.5	0.7	0.5	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Deltametrina	5.5	2.5	1.9	0.8	0.4	0.4		0.25	5.0	0.8	16.7
Diclofluanida	3.1	1.0	1.0	0.5	0.3	0.5		0.25	5.0	0.8	16.7
Diclorana	10.8	4.2	2.5	1.0	0.5	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Dicofol <sup>1</sup>											
Dieldrim	5.3	2.2	1.6	0.5				1.0	20.0	3.3	66.6
Endossulfam-alfa	5.7	3.8	2.2	0.6	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Endossulfam-beta	6.3	4.0	2.3	0.9	0.2			0.5	10.0	1.7	33.3
Endossulfam-sulfato	12.7	2.1	1.3	0.5	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Endrim	8.4	3.5	1.6					2.5	50.0	8.3	166.5
Fenitrotiona	8.7	8.2	2.4	0.9	0.5	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Fenotrina	3.6	2.9						5.0	100.0	16.7	333.0
Fempropatrina	5.1	3.8	1.8	0.7	0.4			0.5	10.0	1.7	33.3
Fenvalerato	6.2	4.2	2.1	1.0	0.4	0.1		0.25	5.0	0.83	16.7
Flucitrinato	5.8	3.1	1.8	0.7	0.4			0.5	10.0	1.7	33.3
Fluvalinato	5.6	3.7	2.1	0.9	0.6	0.4		0.25	5.0	0.8	16.7
Folpete	11.0	6.6	4.2					2.5	50.0	8.3	166.5
HCH-alfa	5.5	1.4	0.9	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
HCH-beta	6.9	2.3	0.8	0.6	0.2			0.5	10.0	1.7	33.3
HCH-gama (Lindano)	5.0	1.3	0.8	0.5	0.3	0.3		0.25	5.0	0.8	16.7
Heptacloro	7.3	3.0	1.8	1.4	0.4			0.5	10.0	1.7	33.3
Heptacloroepóxido	4.9	2.4	2.1	1.0	0.3	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Hexaclorobenzeno	5.6	3.4	1.6	0.6	0.4	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metoxicloro <sup>1</sup>											
Mirex	7.2	3.7	2.1	1.2				1.0	20.0	3.3	66.6
Parationa-etílica	7.8	3.3	2.3	1.0	0.5	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Parationa-metílica	9.9	4.1	2.3	0.9	0.5	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Permetrina	5.0	3.6	3.1					2.5	50.0	8.3	166.5
Protiofós	4.5	2.5	1.6	0.6	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Quintozena	7.6	3.7	1.8	0.7	0.5	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Tecnazeno	6.4	2.7	1.6	0.7	0.3	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Teflutrina	4.6	3.1	1.5	0.6	0.4	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Tetradifom	6.8	3.5	1.8	0.8	0.3	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Tetrametrina	6.2	3.0	2.6					2.5	50.0	8.3	166.5
Tolilfluánida	6.5	1.9	1.6	0.6	0.4	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Transflutrina	3.5	2.4	1.1	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

Na Tabela 28 estão colocados todos os valores calculados dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, para todos os 52 pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, tanto quando em soluções preparadas com isooctano/tolueno 9:1, bem como nos extratos 1 e 2 da soja.



**Tabela 7.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, em **solvente** e nos **extratos 1 e 2 da soja**, para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**.

Pesticida	LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )					
	Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>		Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>	
	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>
Acrinatrina					10,0	200,0					33,3	666,0
Aldrim	0,5	10,0	0,1	2,0	0,25	5,0	1,7	33,3	0,3	6,7	0,8	16,7
Bifentrina	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Bioaletrina	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Bioresmetrina	10,0	200,0	2,5	50,0	2,5	50,0	33,3	666,0	8,3	166,5	8,3	166,5
Captafol <sup>1</sup>												
Captana	0,1	2,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Clorotalonil	2,5	50,0	0,1	2,0	0,25	5,0	8,3	166,5	0,3	6,7	0,8	16,7
Cloropirifós	0,5	10,0	0,1	2,0	0,1	2,0	1,7	33,3	0,3	6,7	0,3	6,7
Cifenotrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,1	2,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,3	6,7
Ciflutrina	2,5	50,0	0,5	10,0	0,25	5,0	8,3	166,5	1,7	33,3	0,8	16,7
Cialotrina-lambda	5,0	100,0	0,25	5,0	0,5	10,0	16,7	333,0	0,8	16,7	1,7	33,3
Cipermetrina	5,0	100,0	0,5	10,0	0,5	10,0	16,7	333,0	1,7	33,3	1,7	33,3
DDD-2,4	5,0	100,0	5,0	100,0	5,0	100,0	16,7	333,0	16,7	333,0	16,7	333,0
DDE-2,4	1,0	20,0	1,0	20,0	2,5	50,0	3,3	66,6	3,3	66,6	8,3	166,5
DDE-p,p	5,0	100,0	2,5	50,0	2,5	50,0	16,7	333,0	8,3	166,5	8,3	166,5
DDT-p,p	5,0	100,0	0,25	5,0	0,1	2,0	16,7	333,0	0,8	16,7	0,3	6,7
Deltametrina	10,0	200,0	0,5	10,0	0,25	5,0	33,3	666,0	1,7	33,3	0,8	16,7
Diclofluanida	2,5	50,0	0,1	2,0	0,25	5,0	8,3	166,5	0,3	6,7	0,8	16,7
Diclorana	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Dicofol <sup>1</sup>												
Dieldrin	0,5	10,0	0,5	10,0	1,0	20,0	1,7	33,3	1,7	33,3	3,3	66,6
Endossulfam-alfa	0,5	10,0	0,25	5,0	0,5	10,0	1,7	33,3	0,8	16,7	1,7	33,3
Endossulfam-beta	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Endossulfam-sulfato	5,0	100,0	0,25	5,0	0,5	10,0	16,7	333,0	0,8	16,7	1,7	33,3
Endrim	5,0	100,0	2,5	50,0	2,5	50,0	16,7	333,0	8,3	166,5	8,3	166,5
Fenitrotiona	0,5	10,0	0,1	2,0	0,1	2,0	1,7	33,3	0,3	6,7	0,3	6,7
Fenotrina	5,0	100,0	2,5	50,0	5,0	100,0	16,7	333,0	8,3	166,5	16,7	333,0
Fempropratrina	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Fenvalerato	5,0	100,0	0,25	5,0	0,25	5,0	16,7	333,0	0,8	16,7	0,8	16,7
Flucitrinato	10,0	200,0	0,5	10,0	0,5	10,0	33,3	666,0	1,7	33,3	1,7	33,3
Fluvalinato	10,0	200,0	0,1	2,0	0,25	5,0	33,3	666,0	0,3	6,7	0,8	16,7
Folpete			1,0	20,0	2,5	50,0			3,3	66,6	8,3	166,5
HCH-alfa	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
HCH-beta	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
HCH-gama (Lindano)	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Heptacloro	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Heptacloroepóxido	0,1	2,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Hexaclorobenzeno	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Metoxicloro <sup>1</sup>												
Mirex	2,5	50,0	2,50	50,0	1,0	20,0	8,3	166,5	8,3	166,5	3,3	66,6
Parationa-etílica	0,5	10,0	0,1	2,0	0,1	2,0	1,7	33,3	0,3	6,7	0,3	6,7
Parationa-metílica	2,5	50,0	0,25	5,0	0,1	2,0	8,3	167	0,8	16,7	0,3	6,7
Permetrina	2,5	50,0	1,0	20,0	2,5	50,0	8,3	166,5	3,3	66,6	8,3	166,5
Protiofós	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Quintozena	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Tecnazeno	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Teflutrina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Tetradifom	0,5	10,0	0,25	5,0	0,25	5,0	1,7	33,3	0,8	16,7	0,8	16,7
Tetrametrina	10,0	200,0	2,5	50,0	2,5	50,0	33,3	666,0	8,3	166,5	8,3	166,5
Tolilfluanida	2,5	50,0	0,1	2,0	0,1	2,0	8,3	166,5	0,3	6,7	0,3	6,7
Transflutrina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> Extrato 1: Extrato da soja obtido com acetona

<sup>3</sup> Extrato 2: Extrato da soja obtido com acetonitrila

Observando-se a Tabela 28 vê-se que cerca de 70% dos pesticidas tiveram seus valores de LOD e LOQ melhorados, tanto para o instrumento quanto para o método, quando suas soluções foram preparadas em algum dos extratos da matriz,

o que comprova a importância do preparo das soluções analíticas em extrato da matriz, diminuindo a perda e/ou degradação dos pesticidas no momento da injeção das soluções no cromatógrafo a gás. Além disso, verifica-se também, que os compostos acrinatrina e folpete apenas foram detectados quando em extrato da matriz e que compostos bem conhecidos por serem facilmente degradáveis como dicofol, captafol e o metoxicloro nem mesmo em extrato da matriz foram detectados, naquelas concentrações estudadas de 0,1 a 10 ng mL<sup>-1</sup> e nas condições de análise descritas no item 3.11.1.

#### **4.2.1.2 GC-MS/MS modo EI Positivo**

As médias das áreas e o RSD%, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo (item 3.11.2), a partir das soluções analíticas 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup>, preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, estão demonstrados nas Tabelas 29, 30 e 31, respectivamente.

O critério utilizado para o cálculo das médias das áreas e sua colocação nas tabelas de áreas, foi o mesmo já descrito no item 4.2.1.1, mesmo tendo-se um menor número de injeções realizadas. Para as concentrações 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup>, das soluções preparadas em isooctano/tolueno 9:1, que foram injetadas apenas uma vez, esse valor de área foi diretamente transferido para a tabela das áreas, mas por não se ter um valor médio de área e seu respectivo RSD%, essas áreas não foram consideradas para os cálculos da estimativa dos LOD<sub>i</sub>, LOD<sub>m</sub>, LOQ<sub>i</sub> e LOQ<sub>m</sub>.

**Tabela 8.** Médias das áreas das injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**, dos pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>3</sup>	0,25 <sup>3</sup>
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área	Área
Acrinatrina	185	0,4	72	24,2	32	24,3	39	17
Aldrim	229	6,0	128	0,6	47	1,3	27	15
Bifentrina	1765	5,9	880	12,7	402	13,4	221	140
Bioaletrina	382	1,9	264	24,5				16
Bioresmetrina	229	2,3	125	23,3				5
Captafol							15	20
Captana <sup>1</sup>								
Clorotalonil	238	2,7	113	19,2	46	13,0	9	22
Clorpirifós	447	0,5	225	7,2	105	4,8	33	26
Cifenoctrina	195	15,8	100	2,6	28	68,7	30	67
Ciflutrina	76	31,5	34	10,4			9	8
Cialotrina-lambda	301	7,9	144	18,9	69	21,4	41	22
Cipermetrina	62	7,4	43	9,6			12	10
DDD-2,4	1876	5,6	868	7,8	369	4,9	191	101
DDE-2,4	1270	0,4	621	3,4	263	11,6	124	60
DDE-p,p	1515	6,9	732	1,2	318	5,1	186	53
DDT-p,p	744	8,6	381	7,3	152	22,2	82	31
Deltametrina	223	19,7	99	1,0	53	12,3	33	7
Diclofluanida	374	7,8	188	4,1	85	11,1	36	33
Diclorana	197	5,1	92	4,5	49	18,5	25	10
Dicofol							15	21
Dieldrim	79	7,2	35	1,9	15	21,5	7	6
Endossulfam-alfa	97	7,4	52	3,5			8	3
Endossulfam-beta	59	4,3	36	6,6				4
Endossulfam-sulfato	275	12,3	135	12,0	59	17,5		
Endrim	35	6,1	23	18,5	10	31,3	7	6
Fenitrotiona	15	29,9					2	7
Fenotrina	392	4,9	194	10,9	76	17,8	47	13
Fempropatrina	331	3,8	163	15,9	62	27,7	24	16
Fenvalerato	218	9,6	112	20,5	50	29,7	25	16
Flucitrinato	217	9,5	100	4,7	46	6,2	34	13
Fluvalinato			24	14,3			4	
Folpete	55	44,7	26	1,1				10
HCH-alfa	414	0,5	202	7,0	92	14,9	49	
HCH-beta	306	2,0	163	19,0	69	1,3		19
HCH-gama (Lindano)	317	6,3	181	17,4	71	4,9	30	18
Heptacloro	381	1,7	199	1,8	90	7,6	43	21
Heptacloroepóxido	100	10,3			21	11,1	25	11
Hexaclorobenzeno	775	3,7	381	3,4	166	9,2	73	51
Metoxicloro	468	2,4	238	3,1	103	28,8	54	
Mirex	1085	4,0	514	12,1	231	0,1	122	50
Parationa-etílica	58	15,0	31	40,1			4	
Parationa-metílica	137	7,1	62	24,1	32	50,8	29	
Permetrina	224	4,4	111	7,4	48	23,2	30	17
Protiofós	216	2,5	120	17,9	50	25,7	17	9
Quintozena	145	25,0	61	1,7	34	8,4	13	9
Tecnazeno	127	11,1	66	4,5	27	22,0	15	
Teflutrina	1902	5,7	885	2,6	402	0,8	189	98
Tetradifom	80	2,2	37	13,1	14	6,3		4
Tetrametrina	317	10,5	155	21,9	81	19,9	47	
Tolilfluanida	326	6,0	185	1,7	85	10,7		24
Transflutrina	593	7,0	281	8,0	130	1,3	59	39

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=2

<sup>3</sup> N° de injeções: n=1

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 9.** Médias das áreas das injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )									
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>2</sup>		0,25 <sup>3</sup>	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	206	24,9	83	20,3	54	22,7	42	35,9		
Aldrim	257	2,6	122	2,7	44	20,8	26	63,8	11	6,7
Bifentrina	1899	14,6	879	9,1	403	1,3	309	25,3	124	10,0
Bioaletrina	502	10,4	191	13,1						
Bioresmetrina	251	17,0	109	11,1						
Captafol <sup>1</sup>										
Captana <sup>1</sup>										
Clorotalonil	278	11,7	119	15,3	52	16,8	31	30,8		
Cloropirifós	453	6,0	215	5,0	110	13,7	58	52,1	26	7,0
Cifenoctrina	187	59,0	157	20,9						
Ciflutrina	90	18,7	46	15,0	23	30,3	15	20,4		
Cialotrina-lambda	312	13,6	163	15,4	75	29,0	44	13,6	33	8,3
Cipermetrina	73	16,0	43	8,2						
DDD-2,4	1940	9,3	896	6,9	383	11,7	256	35,3	91	4,3
DDE-2,4	1266	6,5	570	10,8	267	7,2	172	37,6	74	26,6
DDE-p,p	1427	5,7	660	11,5	287	7,3	197	35,9	69	7,3
DDT-p,p	862	11,2	430	8,4	190	7,4	129	33,7	54	17,9
Deltametrina	240	23,3	117	25,0	41	6,1	43	13,4	26	50,5
Diclofluanida	405	11,6	204	13,6	83	20,6	63	20,9	25	35,7
Diclorana	216	10,7	92	8,4	44	7,4				
Dicofol <sup>1</sup>										
Dieldrin	58	1,5	34	20,3	17	81,9	13	16,1		
Endossulfam-alfa	103	13,5	52	10,8	27	5,8	17	72,0	9	44,9
Endossulfam-beta	70	9,4	36	12,1	22	36,6	20	73,2	11	46,1
Endossulfam-sulfato	308	10,5	137	15,0	68	2,1	45	45,2	14	28,7
Endrim	51	11,4								
Fenitrotona	29	22,3	15	27,3	11	19,3				
Fenotrina	425	12,9	202	11,7	170	18,8	135	5,8	245	0,5
Fempropratrina	308	12,8	176	5,9	67	13,7	57	33,1	23	8,8
Fenvalerato	252	17,8	127	23,3	58	12,5	50	7,8	18	15,5
Flucitrinato	226	20,5	124	11,7	60	19,6	37	30,1		
Fluvalinato	40	31,8	21	22,1	10	74,4	10	30,1		
Folpete	91	19,7	43	18,5	14	29,1	21	19,2		
HCH-alfa	377	1,7	179	5,8	80	10,3	54	38,4	23	25,4
HCH-beta	299	4,5	143	12,0	69	6,6				
HCH-gama (Lindano)	328	4,3	160	10,4	73	10,7	50	57,0	19	39,1
Heptacloro	394	10,1	186	9,8	80	6,0	61	33,7	20	11,6
Heptacloroepóxido	99	22,5	45	21,0						
Hexaclorobenzeno	741	2,3	329	6,2	156	4,7	106	44,0	42	12,6
Metoxicloro	571	14,5	267	7,8	134	12,4	95	36,4	42	24,3
Mirex	1105	6,4	517	8,6	235	3,9	150	44,2	75	8,6
Parationa-etílica	76	26,8	35	17,5	13	58,6				
Parationa-metílica	136	5,7	68	2,8	23	25,7				
Permetrina	247	17,8	137	9,3	64	10,7	41	37,8		
Protiofós	253	10,0	136	5,3	56	3,8	41	33,8	20	49,6
Quintozena	113	14,3	60	7,6	27	12,0				
Tecnazeno	124	6,5	52	1,0	26	8,1				
Teflutrina	1784	3,7	782	9,8	363	11,6	225	53,0	84	6,7
Tetradifom	79	8,4	38	11,4	17	21,2	12	18,3	6	66,1
Tetrametrina	350	7,8	178	20,1	87	12,6	50	47,2	24	46,1
Tolilfluanida	357	6,3	160	10,5	84	14,2	65	41,4	37	27,9
Transflutrina	556	8,6	248	12,7	119	9,3	79	52,8	28	0,8

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=3

<sup>3</sup> N° de injeções: n=2

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 10.** Médias das áreas das 4 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )									
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>2</sup>		0,25 <sup>2</sup>	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	218	27,6	101	11,3	53	20,4				
Aldrim	242	12,2	123	6,9	52	12,1	28	8,2		
Bifentrina	1937	18,7	1009	8,8	465	23,7	250	16,1	125	23,9
Bioaletrina	509	23,4	251	11,6						
Bioresmetrina	254	23,8	120	5,3	56	31,1	38	65,9		
Captafol <sup>1</sup>										
Captana <sup>1</sup>										
Clorotalonil	279	21,9	143	11,4	56	30,1	33	45,5		
Cloropirifós	438	13,2	208	9,9	100	10,1	50	11,9	31	30,4
Cifotrina	224	33,1								
Ciflutrina	96	18,7	59	13,6	22	15,3	13	37,3		
Cialotrina-lambda	339	21,3	169	15,8	81	42,5	44	38,7	24	35,5
Cipermetrina	74	23,3	44	18,9	22	32,6	12	31,8		
DDD-2,4	1805	13,6	939	5,2	410	18,7	213	4,5	93	3,5
DDE-2,4	1200	10,4	620	8,3	262	18,4	133	9,2	72	6,4
DDE-p,p	1382	12,6	706	2,5	293	17,1	157	15,6	77	7,6
DDT-p,p	939	15,7	452	5,0	196	16,0	100	9,1		
Deltametrina	226	23,8	121	7,3	49	45,4				
Diclofuanida	433	24,0	200	16,0	88	24,2	45	25,2	28	33,3
Diclorana	221	26,0	121	12,5	47	8,8	25	5,3	13	28,3
Dicofol <sup>1</sup>										
Dieldrin	76	8,7	35	16,1	17	33,3				
Endossulfam-alfa	102	16,8	49	14,7	28	21,8				
Endossulfam-beta	60	9,8	33	24,0	18	35,4	11	42,9	7	26,8
Endossulfam-sulfato	310	13,4	140	7,1	71	25,0	35	18,2	16	26,0
Endrim	54	33,6								
Fenitrotiona	32	27,1								
Fenotrina	439	22,1								
Fempropatrina	322	19,3	179	12,9	75	16,7	38	48,9		
Fenvalerato	250	30,4	150	11,4	72	29,2	42	13,2	15	15,8
Flucitrinato	252	29,8	137	21,9	65	29,6	41	22,7		
Fluvalinato	41	16,8								
Folpete	96	23,1	44	9,3						
HCH-alfa	409	15,1	211	8,9	95	10,4	48	6,2		
HCH-beta	295	10,6	173	7,8	70	12,9	36	16,3	18	25,8
HCH-gama (Lindano)	330	18,8	176	10,2	67	25,2	37	20,1	23	23,9
Heptacloro	414	14,6	198	8,4	86	19,2	46	21,1	24	15,7
Heptacloroepóxido	102	26,7	53	24,6						
Hexaclorobenzeno	739	11,7	378	6,3	163	10,4	84	9,3	39	19,9
Metoxicloro	594	12,0	303	5,6	136	23,4	64	13,0		
Mirex	1083	10,0	557	1,6	231	4,3	121	7,5	56	20,2
Parationa-etílica	61	30,2								
Parationa-metílica	138	27,6	72	28,7	27	35,8	20	37,4		
Permetrina	261	20,9	142	8,8	60	20,3	35	9,3	18	9,6
Protiofós	260	15,0	131	14,4	57	20,8	32	26,0	14	35,6
Quintozena	132	17,9	62	9,2	38	17,1	20	32,9	17	17,0
Tecnazeno	125	13,1	69	8,5	32	12,2	17	33,3		
Teflutrina	1744	9,1	893	9,5	362	5,7	193	7,7	94	10,5
Tetradifom	80	14,6	42	15,3	20	32,2				
Tetrametrina	376	33,9	195	7,2	105	22,1	52	10,8	24	49,0
Tolilfuanida	371	23,9	193	15,5	79	24,7	45	30,8	23	49,4
Translutrina	538	10,9	273	8,5	123	6,2	58	10,9	30	14,1

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=4

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

A partir das médias das áreas e dos RSD%, calculou-se o  $LOD_i$  estimado (conforme item 3.8.2), para cada um dos 52 pesticidas, em cada uma das diferentes concentrações, das soluções preparadas tanto em solvente (isooctano/tolueno 9:1) (Tabela 32) como nos extratos 1 (Tabela 33) e 2 da soja (Tabela 34). Na ausência da média da área de um determinado pesticida, em uma determinada solução (de concentração e solventes específicos), não se efetuou o cálculo do  $LOD_i$ , por não se ter o valor do RSD%.

Na Tabela 35 estão colocados todos os valores calculados dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, para todos os 52 pesticidas analisados por GC-MS/MS modo EI positivo, tanto quando em soluções preparadas com isooctano/tolueno 9:1, ou nos extratos 1 e 2 da soja.

Comparando-se os valores dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, provenientes das análises das soluções em solvente e nos extratos da soja, apresentados na Tabela 35, vê-se que mais de 90% dos pesticidas (considerando-se que 3 deles não foram identificados em nenhuma das soluções) tiveram seus LOD melhorados, tanto do instrumento quando dos métodos, quando analisados em pelo menos um dos extratos da soja.

**Tabela 11.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 5,0; 2,5 e 1,0 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )			LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )						
Acrinatrina	0,1	1,8	0,7	1,0	20,0	3,3	66,6
Aldrim	0,9	0,0	0,04	1,0	20,0	3,3	66,6
Bifentrina	0,9	1,0	0,4	1,0	20,0	3,3	66,6
Bioaletrina	0,3	1,8		2,5	50,0	8,3	166,5
Bioresmetrina	0,3	1,7		2,5	50,0	8,3	166,5
Captafol <sup>1</sup>							
Captana <sup>1</sup>							
Clorotalonil	0,4	1,4	0,4	1,0	20,0	3,3	66,6
Clorpirifós	0,1	0,5	0,1	1,0	20,0	3,3	66,6
Cifenotrina	2,4	0,2	2,1	1,0	20,0	3,3	66,6
Ciflutrina	4,7	0,8		2,5	50,0	8,3	166,5
Cialotrina-lambda	1,2	1,4	0,6	1,0	20,0	3,3	66,6
Cipermetrina	1,1	0,7		2,5	50,0	8,3	166,5
DDD-2,4	0,8	0,6	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
DDE-2,4	0,1	0,3	0,4	1,0	20,0	3,3	66,6
DDE-p,p	1,0	0,1	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
DDT-p,p	1,3	0,5	0,7	1,0	20,0	3,3	66,6
Deltametrina	3,0	0,1	0,4	1,0	20,0	3,3	66,6
Diclofluanida	1,2	0,3	0,3	1,0	20,0	3,3	66,6
Diclorana	0,8	0,3	0,6	1,0	20,0	3,3	66,6
Dicofol <sup>1</sup>							
Dieldrim	1,1	0,1	0,6	1,0	20,0	3,3	66,6
Endossulfam-alfa	1,1	0,3		2,5	50,0	8,3	166,5
Endossulfam-beta	0,6	0,5		2,5	50,0	8,3	166,5
Endossulfam-sulfato	1,8	0,9	0,5	1,0	20,0	3,3	66,6
Endrim	0,9	1,4	0,9	1,0	20,0	3,3	66,6
Fenitrotiona	4,5			5,0	100,0	16,7	333,0
Fenotrina	0,7	0,8	0,5	1,0	20,0	3,3	66,6
Fempropatrina	0,6	1,2	0,8	1,0	20,0	3,3	66,6
Fenvalerato	1,4	1,5	0,9	1,0	20,0	3,3	66,6
Flucitrinato	1,4	0,4	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
Fluvalinato		1,1		2,5	50,0	8,3	166,5
Folpete	6,7	0,1		2,5	50,0	8,3	166,5
HCH-alfa	0,1	0,5	0,5	1,0	20,0	3,3	66,6
HCH-beta	0,3	1,4	0,04	1,0	20,0	3,3	66,6
HCH-gama (Lindano)	1,0	1,3	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
Heptacloro	0,2	0,1	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
Heptacloroepóxido	1,5		0,3	1,0	20,0	3,3	66,6
Hexaclorobenzeno	0,6	0,3	0,3	1,0	20,0	3,3	66,6
Metoxicloro	0,4	0,2	0,9	1,0	20,0	3,3	66,6
Mirex	0,6	0,9	0,01	1,0	20,0	3,3	66,6
Parationa-etílica	2,3	3,0		2,5	50,0	8,3	166,5
Parationa-metílica	1,1	1,8	1,5	1,0	20,0	3,3	66,6
Permetrina	0,7	0,6	0,7	1,0	20,0	3,3	66,6
Protiofós	0,4	1,3	0,8	1,0	20,0	3,3	66,6
Quintozena	3,7	0,1	0,3	1,0	20,0	3,3	66,6
Tecnazeno	1,7	0,3	0,7	1,0	20,0	3,3	66,6
Teflutrina	0,9	0,2	0,03	1,0	20,0	3,3	66,6
Tetradifom	0,3	1,0	0,2	1,0	20,0	3,3	66,6
Tetrametrina	1,6	1,6	0,6	1,0	20,0	3,3	66,6
Tolilfluanida	0,9	0,1	0,3	1,0	20,0	3,3	66,6
Transflutrina	1,1	0,6	0,04	1,0	20,0	3,3	66,6

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 12.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )					LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0	0,5	0,25				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento								
Acrinatrina	3,7	1,5		0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Aldrim	0,4	0,2	0,6	1,0	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Bifentrina	2,2	0,7	0,04	0,4	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Bioaletrina	1,6	1,0				2,5	50,0	8,3	166,5
Bioresmetrina	2,6	0,8				2,5	50,0	8,3	166,5
Captafol <sup>1</sup>									
Captana <sup>1</sup>									
Clorotalonil	1,8	1,1	0,5	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Clorpirifós	0,9	0,4	0,4	0,8	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Cifenotrina	8,9	1,6				2,5	50,0	8,3	167
Ciflutrina	2,8	1,1	0,9	0,3		0,5	10,0	1,7	33,3
Cialotrina-lambda	2,0	1,2	0,9	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	2,4	0,6				2,5	50,0	8,3	167
DDD-2,4	1,4	0,5	0,4	0,5	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
DDE-2,4	1,0	0,8	0,2	0,6	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
DDE-p,p	0,9	0,9	0,2	0,5	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
DDT-p,p	1,7	0,6	0,2	0,5	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Deltametrina	3,5	1,9	0,2	0,2	0,4	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclofluanida	1,7	1,0	0,6	0,3	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorana	1,6	0,6	0,2			1,0	20,0	3,3	66,6
Dicofol <sup>1</sup>									
Dieldrin	0,2	1,5	2,5	0,2		0,5	10,0	1,7	33,3
Endossulfam-alfa	2,0	0,8	0,2	1,1	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-beta	1,4	0,9	1,1	1,1	0,4	0,25	50,0	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	1,6	1,1	0,1	0,7	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim	1,7					5,0	100,0	16,7	333,0
Fenitrotiona	3,3	2,0	0,6			1,0	20,0	3,3	66,6
Fenotrina	1,9	0,9	0,6	0,1	0,01	0,5	10,0	1,7	33,3
Fempropatrina	1,9	0,4	0,4	0,5	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Fenvalerato	2,7	1,7	0,4	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	3,1	0,9	0,6	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Fluvalinato	4,8	1,7	2,2	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Folpete	3,0	1,4	0,9	0,3		0,5	10,0	1,7	33,3
HCH-alfa	0,3	0,4	0,3	0,6	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
HCH-beta	0,7	0,9	0,2			1,0	20,0	3,3	66,6
HCH-gama (Lindano)	0,6	0,8	0,3	0,9	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloro	1,5	0,7	0,2	0,5	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloroepóxido	3,4	1,6				2,5	50,0	8,3	167
Hexaclorobenzeno	0,3	0,5	0,1	0,7	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Metoxicloro	2,2	0,6	0,4	0,6	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Mirex	1,0	0,6	0,1	0,7	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Parationa-etílica	4,0	1,3	1,8			1,0	20,0	3,3	66,6
Parationa-metílica	0,9	0,2	0,8			1,0	20,0	3,3	66,6
Permetrina	2,7	0,7	0,3	0,6		0,5	10,0	1,7	33,3
Protiofós	1,5	0,4	0,1	0,5	0,4	0,25	5,0	0,8	16,7
Quintozena	2,1	0,6	0,4			1,0	20,0	3,3	66,6
Tecnazeno	1,0	0,1	0,2			1,0	20,0	3,3	66,6
Teflutrina	0,6	0,7	0,4	0,8	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetradifom	1,3	0,9	0,6	0,3	0,5	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetrametrina	1,2	1,5	0,4	0,7	0,4	0,25	5,0	0,8	16,7
Tolilfluanida	0,9	0,8	0,4	0,6	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Transflutrina	1,3	1,0	0,3	0,8	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise



**Tabela 13.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )					LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0	0,5	0,25				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )								
Acinatrina	4,1	0,8	0,6			1,0	20,0	3,3	66,6
Aldrim	1,8	0,5	0,4	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
Bifentrina	2,8	0,7	0,7	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Bioaletrina	3,5	0,9				2,5	50,0	8,3	166,5
Bioresmetrina	3,6	0,4	0,9	1,0		0,5	10,0	1,7	33,3
Captafol <sup>1</sup>									
Captana <sup>1</sup>									
Clorotalonil	3,3	0,9	0,9	0,7		0,5	10,0	1,7	33,3
Cloropirifós	2,0	0,7	0,3	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Cifenotrina	5,0					5,0	100,0	16,7	333,0
Ciflutrina	2,8	1,0	0,5	0,6		0,5	10,0	1,7	33,3
Cialotrina-lambda	3,2	1,2	1,3	0,6	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	3,5	1,4	1,0	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
DDD-2,4	2,0	0,4	0,6	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
DDE-2,4	1,6	0,6	0,6	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
DDE-p,p	1,9	0,2	0,5	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
DDT-p,p	2,4	0,4	0,5	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
Deltametrina	3,6	0,5	1,4			1,0	20,0	3,3	66,6
Diclofluanida	3,6	1,2	0,7	0,4	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorana	3,9	0,9	0,3	0,1	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Dicofol <sup>1</sup>									
Dieldrim	1,3	1,2	1,0			1,0	20,0	3,3	66,6
Endossulfam-alfa	2,5	1,1	0,7			1,0	20,0	3,3	66,6
Endossulfam-beta	1,5	1,8	1,1	0,6	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	2,0	0,5	0,8	0,3	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim	5,0					5,0	100,0	16,7	333,0
Fenitrotiona	4,1					5,0	100,0	16,7	333,0
Fenotrina	3,3					5,0	100,0	16,7	333,0
Fempropatrina	2,9	1,0	0,5	0,7		0,5	10,0	1,7	33,3
Fenvalerato	4,6	0,9	0,9	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	4,5	1,6	0,9	0,3		0,5	10,0	1,7	33,3
Fluvalinato	2,5					5,0	100,0	16,7	333,0
Folpete	3,5	0,7				2,5	50,0	8,3	166,5
HCH-alfa	2,3	0,7	0,3	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
HCH-beta	1,6	0,6	0,4	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
HCH-gama (Lindano)	2,8	0,8	0,8	0,3	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloro	2,2	0,6	0,6	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Heptacloroepóxido	4,0	1,8				2,5	50,0	8,3	167
Hexaclorobenzeno	1,8	0,5	0,3	0,1	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Metoxicloro	1,8	0,4	0,7	0,2		0,5	10,0	1,7	33,3
Mirex	1,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Parationa-etílica	4,5					5,0	100,	16,7	333,0
Parationa-metílica	4,1	2,2	1,1	0,6		0,5	10,0	1,7	33,3
Permetrina	3,1	0,7	0,6	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Protiofós	2,3	1,1	0,6	0,4	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Quintozena	2,7	0,7	0,5	0,5	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tecnazeno	2,0	0,6	0,4	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Teflutrina	1,4	0,7	0,2	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetradifom	2,2	1,1	1,0			1,0	20,0	3,3	66,6
Tetrametrina	5,1	0,5	0,7	0,2	0,4	0,25	5,0	0,8	16,7
Tolilfluanida	3,6	1,2	0,7	0,5	0,4	0,25	5,0	0,8	16,7
Transflutrina	1,6	0,6	0,2	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 14.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, em **solvente** e nos **extratos 1 e 2 da soja**, para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**.

Pesticida	LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )					
	Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>		Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>	
	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>
Acinatrina	1,0	20,0	0,5	10,0	1,0	20,0	3,3	66,6	1,7	33,3	3,3	66,6
Aldrim	1,0	20,0	0,25	5,0	0,5	10,0	3,3	66,6	0,8	16,7	1,7	33,3
Bifentrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Bioaletrina	2,5	50,0	2,5	50,0	2,5	50,0	8,3	166,5	8,3	166,5	8,3	166,5
Bioresmetrina	2,5	50,0	2,5	50,0	0,5	10,0	8,3	166,5	8,3	166,5	1,7	33,3
Captafol <sup>1</sup>												
Captana <sup>1</sup>												
Clorotalonil	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Cloropirifós	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Cifenoctrina	1,0	20,0	2,5	50,0	5,0	100,0	3,3	66,6	8,3	166,5	16,7	333,0
Ciflutrina	2,5	50,0	0,5	10,0	0,50	10,0	8,3	166,5	1,7	33,3	1,7	33,3
Cialotrina-lambda	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Cipermetrina	2,5	50,0	2,5	50,0	0,5	10,0	8,3	166,5	8,3	166,5	1,7	33,3
DDD-2,4	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
DDE-2,4	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
DDE-p,p	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
DDT-p,p	1,0	20,0	0,25	5,0	0,5	10,0	3,3	66,6	0,8	16,7	1,7	33,3
Deltametrina	1,0	20,0	0,25	5,0	1,0	20,0	3,3	66,6	0,8	16,7	3,3	66,6
Dicofluanida	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Diclorana	1,0	20,0	1,0	20,0	0,25	5,0	3,3	66,6	3,3	66,6	0,8	16,7
Dicofol <sup>1</sup>												
Dieldrin	1,0	20,0	0,5	10,0	1,0	20,0	3,3	66,6	1,7	33,3	3,3	66,6
Endossulfam-alfa	2,5	50,0	0,25	5,0	1,0	20,0	8,3	166,5	0,8	16,7	3,3	66,6
Endossulfam-beta	2,5	50,0	0,25	5,0	0,25	5,0	8,3	166,5	0,8	16,7	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Endrim	1,0	20,0	5,0	100,0	5,0	100,0	3,3	66,6	16,7	333,0	16,7	333,0
Fenitrotiona	5,0	100,0	1,0	20,0	5,0	100,0	16,7	333,0	3,3	66,6	16,7	333,0
Fenotrina	1,0	20,0	0,5	10,0	5,0	100,0	3,3	66,6	1,7	33,3	16,7	333,0
Fempropatrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,5	10,0	3,3	66,6	0,8	16,7	1,7	33,3
Fenvalerato	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Flucitrinato	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Fluvalinato	2,5	50,0	0,5	10,0	5,0	100,0	8,3	166,5	1,7	33,3	16,7	333,0
Folpete	2,5	50,0	0,5	10,0	2,5	50,0	8,3	166,5	1,7	33,3	8,3	166,5
HCH-alfa	1,0	20,0	0,25	5,0	0,5	10,0	3,3	66,6	0,8	16,7	1,7	33,3
HCH-beta	1,0	20,0	1,0	20,0	0,25	5,0	3,3	66,6	3,3	66,6	0,8	16,7
HCH-gama (Lindano)	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Heptacloro	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Heptacloroepóxido	1,0	20,0	2,5	50,0	2,5	50,0	3,3	66,6	8,3	166,5	8,3	166,5
Hexaclorobenzeno	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Metoxicloro	1,0	20,0	0,25	5,0	0,5	10,0	3,3	66,6	0,8	16,7	1,7	33,3
Mirex	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Parationa-etílica	2,5	50,0	1,0	20,0	5,0	100,0	8,3	166,5	3,3	66,6	16,7	333,0
Parationa-metílica	1,0	20,0	1,0	20,0	0,5	10,0	3,3	66,6	3,3	66,6	1,7	33,3
Permetrina	1,0	20,0	0,5	10,0	0,25	5,0	3,3	66,6	1,7	33,3	0,8	16,7
Protiofós	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Quintozena	1,0	20,0	1,0	20,0	0,25	5,0	3,3	66,6	3,3	66,6	0,8	16,7
Tecnazeno	1,0	20,0	1,0	20,0	0,5	10,0	3,3	66,6	3,3	66,6	1,7	33,3
Teflutrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Tetradifom	1,0	20,0	0,25	5,0	1,0	20,0	3,3	66,6	0,8	16,7	3,3	66,6
Tetrametrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Tolilfluanaida	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Transflutrina	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> Extrato 1: Extrato da soja obtido com acetona

<sup>3</sup> Extrato 2: Extrato da soja obtido com acetonitrila

#### 4.2.1.3 GC-MS/MS modo CI Negativo

As médias das áreas e o RSD%, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo (item 3.11.2), a partir das soluções analíticas 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup>, preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, estão demonstrados nas Tabelas 36, 37 e 38, respectivamente.

O critério utilizado para o cálculo das médias das áreas e sua colocação nas tabelas de áreas, foi o mesmo já descrito no item 4.2.1.1, mesmo tendo-se um menor número de injeções realizadas.

Observando-se as Tabelas 36, 37 e 38 verificam-se que 19, 17 e 15 compostos não foram detectados, respectivamente, em nenhuma das concentrações estudadas, quando analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. Isto se deve ao fato de que compostos que possuem halogênios ou elementos eletronegativos em sua estrutura, durante o segundo processo de ionização, nesse modo de análise, a carga negativa tende a ficar com esses átomos eletronegativos, deixando o resto da estrutura neutra, sem carga, o que inviabiliza completamente sua detecção por Espectrometria de Massas. Assim, ao avaliar-se a estrutura molecular dos pesticidas não identificados (Tabela 15) constata-se que todos esses pesticidas possuem elementos eletronegativos em suas moléculas.

A partir das médias das áreas e dos RSD%, calculou-se o LOD<sub>i</sub> estimado (conforme item 3.8.2), para cada um dos pesticidas detectados, em cada uma das diferentes concentrações, das soluções preparadas tanto em solvente (isooctano/tolueno 9:1) (Tabela 39) como nos extratos 1 e 2 da soja (Tabelas 40 e 41, respectivamente). Na ausência da média da área de um determinado pesticida, em uma determinada solução (de concentração e solvente específicos), não se efetuou o cálculo do LOD<sub>i</sub>, por não ter-se o valor do RSD%.

Na Tabela 42 estão colocados todos os valores calculados dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, para todos os 52 pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, tanto em soluções preparadas com isooctano/tolueno 9:1, ou nos extratos 1 e 2 da soja.

Avaliando-se o comportamento dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, quanto aos seus valores de LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, obtidos a partir de soluções em solventes e nos dois extratos da soja, observou-se resultados diferentes daqueles apresentados quando analisados por GC-MS/MS modo EI positivo e também por GC-MS modo SIM. Nesses dois últimos

modos de análise, sempre se verificou melhora acentuada nos valores de LOD e LOQ, quando as soluções dos pesticidas estavam em extrato da soja (pelo menos em 1 dos extratos) (Itens 4.2.1.1 e 4.2.1.2). Já ao aplicar-se GC-MS/MS modo CI negativo, dos cerca de 37 pesticidas restantes, 75% permaneceram com os mesmos valores de LOD e LOQ e 25% apresentaram melhoras nesses parâmetros, quando comparou-se aqueles obtidos a partir de solução com solvente, com aqueles a partir dos extratos da soja. Porém, captafol, ciflutrina, lindano e heptacloro apenas foram detectados nas soluções preparadas em extratos da soja.

**Tabela 15.** Médias das áreas das 2 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**, dos pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )									
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>2</sup>		0,25 <sup>2</sup>	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	7097	3,1	3038	4,3	1060	3,1	950	4,7	276	1,6
Aldrim <sup>1</sup>										
Bifentrina	7449	2,1	3516	3,9	1277	0,9	768	4,7	267	9,3
Bioaletrina <sup>1</sup>										
Bioresmetrina <sup>1</sup>										
Captafol <sup>1</sup>										
Captana <sup>1</sup>										
Clorotalonil	1188	11,5	494	22,8	131	3,3	275	56,2	78	97,2
Cloropirifós	4950	2,9	2265	8,7	776	2,6	522	3,9	181	4,1
Cifenotrina <sup>1</sup>										
Ciflutrina	32	0,3								
Cialotrina-lambda	3175	5,9	1563	0,7	556	5,8	401	3,3	144	4,0
Cipermetrina	24	0,4								
DDD-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-p,p	103	21,7	52	3,9	23	2,0				
DDT-p,p <sup>1</sup>										
Deltametrina	148	0,8	69	4,7	25	19,1	22	10,6		
Diclofluanida	1395	9,4	666	5,1	214	2,5	176	5,7	61	16,7
Diclorana	78	14,5	43	6,6						
Dicofol <sup>1</sup>										
Dieldrim	39	17,2								
Endossulfam-alfa	1407	7,5	658	3,9	250	0,6	181	9,9	72	15,4
Endossulfam-beta	771	2,5	360	1,4	132	4,5	96	13,8	29	26,4
Endossulfam-sulfato	6841	7,2	3397	1,4	1178	4,8	959	6,3	332	11,9
Endrim <sup>1</sup>										
Fenitrotiona	2148	7,8	1060	8,9	391	4,5	289	5,3	88	8,3
Fenotrina <sup>1</sup>										
Fempropratrina <sup>1</sup>										
Fenvalerato	8184	4,2	4038	2,4	1420	4,6	1038	6,5	354	2,9
Flucitrinato	8915	6,2	4468	1,8	1575	5,4	1110	3,2	359	5,2
Fluvalinato	485	0,8	246	1,3	83	8,5	73	6,6	25	1,3
Folpete <sup>1</sup>										
HCH-alfa	18	9,8								
HCH-beta	26	6,2								
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>										
Heptacloro <sup>1</sup>										
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>										
Hexaclorobenzeno	622	10,0	322	2,2	122	2,3	90	0,4	37	2,8
Metoxicloro <sup>1</sup>										
Mirex	92	8,2	46	0,3						
Parationa-etílica	1649	8,2	786	1,1	271	1,7	209	6,7	69	16,7
Parationa-metílica	1490	8,8	713	0,7	255	1,5	202	1,4	78	30,3
Permetrina <sup>1</sup>										
Protiofós	5939	3,4	2582	10,5	933	5,6	568	1,4	203	4,4
Quintozena	347	7,8	178	12,7	67	10,3	52	5,6		
Tecnazeno	1822	6,6	845	4,6	308	1,7	209	1,7	77	11,1
Teflutrina	16439	8,4	8437	0,9	3157	8,9	2295	5,7	837	9,6
Tetradifom	4523	7,0	2285	1,8	857	8,7	650	5,5	237	6,4
Tetrametrina	2436	1,3	1202	5,5	444	6,4	277	2,5	104	15,6
Tolilfluánida	5604	11,6	2562	5,9	802	1,6	704	1,7	237	27,7
Translutrina	759	7,1	402	9,0	156	17,6	107	2,4	42	3,8

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=2

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 16.** Médias das áreas das 3 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja obtido, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )									
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>2</sup>		0,25 <sup>2</sup>	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	7310	3,2	2775	13,3	2328	0,5	868	14,2	437	2,4
Aldrim <sup>1</sup>										
Bifentrina	6748	2,6	3029	14,4	2779	1,6	789	8,5	473	8,8
Bioaletrina <sup>1</sup>										
Bioresmetrina <sup>1</sup>										
Captafol	656	37,8	428	35,7	487	9,2	154	45,8	97	30,2
Captana	613	41,2	424	45,6	526	11,0	150	46,4	93	38,9
Clortalonil	2755	6,4	1366	19,9	1190	6,4	423	31,9	275	19,6
Cloropirifós	4619	1,8	2094	10,4	1896	3,6	538	8,5	345	0,7
Cifentrina <sup>1</sup>										
Ciflutrina	42	10,9								
Cialotrina-lambda	3173	2,0	1390	16,3	1178	2,6	373	11,5	217	1,6
Cipermetrina	25	11,8								
DDD-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-p,p	97	11,4	41	20,6	34	10,0				
DDT-p,p <sup>1</sup>										
Deltametrina	193	2,8	73	9,9	55	2,9	23	8,8		
Diclofluanida	1604	7,4	781	15,4	730	4,7	206	7,8	144	6,9
Diclorana	93	10,1	44	22,2	42	8,4				
Dicofol <sup>1</sup>										
Dieldrim	35	6,4								
Endossulfam-alfa	1220	2,7	507	15,6	440	2,1	144	10,3	92	6,6
Endossulfam-beta	696	2,6	309	11,8	259	3,5	81	16,0	54	10,1
Endossulfam-sulfato	7359	2,7	3349	17,1	2885	1,1	922	16,3	556	7,1
Endrim <sup>1</sup>										
Fenitrotiona	2080	2,7	962	11,2	858	8,7	263	10,2	157	2,8
Fenotrina <sup>1</sup>										
Fempropatrina <sup>1</sup>										
Fenvalerato	9107	2,3	3967	15,9	3471	3,3	1035	14,7	588	2,0
Flucitrinato	8906	2,4	3985	16,3	3613	1,9	1013	12,5	600	3,0
Fluvalinato	600	2,3	264	15,4	232	3,9	74	8,6	43	5,8
Folpete <sup>1</sup>										
HCH-alfa	13	23,2								
HCH-beta	27	9,3								
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>										
Heptacloro <sup>1</sup>										
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>										
Hexaclorobenzeno	507	11,5	226	9,5	198	5,0	71	17,4	46	16,9
Metoxicloro <sup>1</sup>										
Mirex	87	11,2	37	13,1	31	15,7				
Parationa-etílica	1550	4,8	723	11,8	621	7,1	200	7,7	116	3,8
Parationa-metílica	1451	6,9	668	9,6	571	9,2	184	5,7	115	2,0
Permetrina <sup>1</sup>										
Protiofós	5763	1,6	2787	15,7	2632	1,9	729	10,9	502	3,1
Quintozena	270	10,7	143	21,1	106	9,0	50	38,6		
Tecnazeno	1496	5,3	646	8,8	542	7,5	172	2,7	107	1,9
Teflutrina	13366	6,3	6336	14,9	5332	3,3	1798	18,0	1090	11,3
Tetradifom	3911	2,7	1722	16,2	1433	3,6	503	18,1	288	9,3
Tetrametrina	2463	3,9	1088	12,1	938	1,4	265	11,9	168	8,1
Tolilfluanida	6561	3,4	2933	10,6	2610	7,3	780	6,3	504	5,8
Transflutrina	634	5,4	302	22,8	251	8,8	92	27,5	55	12,0

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=3

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 17.** Médias das áreas das 3 injeções e RSD%, para as soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por GC-MS/MS modo CI negativo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )									
	5,0 <sup>2</sup>		2,5 <sup>2</sup>		1,0 <sup>2</sup>		0,5 <sup>2</sup>		0,25 <sup>2</sup>	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acrinatrina	12920	16,4	5155	16,9	2599	17,0	1303	22,1	538	18,6
Aldrim <sup>1</sup>										
Bifentrina	7964	16,3	3147	13,4	1715	16,4	700	3,2	299	8,6
Bioaletrina <sup>1</sup>										
Bioresmetrina <sup>1</sup>										
Captafol	3344	10,4	1228	12,8	619	13,0	231	7,0	97	11,6
Captana	3541	2,6	1340	9,9	655	10,2	258	7,0	116	5,3
Clorotalonil	11613	3,0	4458	2,6	1965	6,3	760	6,6	336	4,3
Cloropirifós	6697	12,6	2348	11,6	1179	12,9	470	10,2	198	13,6
Cifenoctrina <sup>1</sup>										
Ciflutrina	66	14,6	28	11,6						
Cialotrina-lambda	5291	13,7	2314	12,8	1176	16,7	499	12,9	226	20,0
Cipermetrina	41	25,6								
DDD-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-2,4 <sup>1</sup>										
DDE-p,p	201	8,3	103	9,9	47	14,2				
DDT-p,p <sup>1</sup>										
Deltametrina	334	16,9	141	14,7	71	14,2	31	22,9		
Diclofluanida	3231	9,7	1120	10,2	547	6,6	215	10,5	93	20,1
Diclorana	187	8,8	70	9,1	33	9,5				
Dicofol <sup>1</sup>										
Dieltirim	62	9,6								
Endossulfam-alfa	2564	3,5	1045	4,8	494	8,6	206	2,6	90	3,6
Endossulfam-beta	1046	10,8	393	11,7	195	9,7	76	14,7	29	7,2
Endossulfam-sulfato	15562	7,6	6166	4,6	3032	8,5	1195	3,2	540	1,3
Endrim <sup>1</sup>										
Ennitrotona	4412	2,9	1708	2,9	792	4,7	323	5,1	152	2,4
Fenotrina <sup>1</sup>										
Fempropatrina <sup>1</sup>										
Fenvalerato	14279	17,5	6832	16,9	3540	17,5	1886	19,7	696	13,2
Flucitrinato	14393	17,6	6650	14,9	3413	16,1	1562	16,8	651	16,6
Fluvalinato	1094	18,5	502	20,8	253	18,1	131	21,5	59	21,2
Folpete <sup>1</sup>										
HCH-alfa	41	1,3								
HCH-beta	66	7,7	24	6,4						
HCH-gama (Lindano)	46	9,6								
Heptacloro	24	3,2								
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>										
Hexaclorobenzeno	1653	10,9	829	23,9	383	32,0	247	60,3	128	77,2
Metoxicloro <sup>1</sup>										
Mirex	114	10,6	47	8,0	26	14,8				
Parationa-etílica	3160	4,2	1282	2,3	599	3,5	241	2,7	116	4,0
Parationa-metílica	3157	2,0	1247	2,0	565	2,0	234	4,8	99	4,5
Permetrina <sup>1</sup>										
Protiofós	8239	12,8	2887	10,3	1632	11,9	624	3,7	274	4,7
Quintozena	1147	10,4	513	12,3	234	18,7	98	19,0	45	30,0
Tecnazeno	2768	5,4	1080	3,8	478	2,8	198	5,1	87	3,8
Teflutrina	34961	6,5	15991	9,7	7415	14,6	3243	18,3	1435	18,9
Tetradifom	10802	17,4	5173	22,2	2487	23,7	1163	32,1	535	30,2
Tetrametrina	3521	12,4	1482	9,1	748	14,0	311	10,6	145	12,7
Tolilfluanaida	10831	8,9	3999	10,4	1903	9,1	778	8,6	352	11,0
Transflutrina	1582	3,7	660	4,7	308	12,5	135	5,9	57	6,9

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> N° de injeções: n=3

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 18.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )					LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0	0,5	0,25				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )								
Acrinatrina	0,5	0,3	0,1	0,1	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Aldrim <sup>1</sup>									
Bifentrina	0,3	0,3	0,03	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Bioaletrina <sup>1</sup>									
Bioresmetrina <sup>1</sup>									
Captafol <sup>1</sup>									
Captana <sup>1</sup>									
Clorotalonil	1,7	1,7	0,1	0,8	0,7	0,25	5,0	0,8	16,7
Cloropirifós	0,4	0,6	0,1	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Cifenotrina <sup>1</sup>									
Ciflutrina	0,04								
Cialotrina-lambda	0,9	0,1	0,2	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	0,1					5,0	100,0	17	333,0
DDD-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-p,p	3,3	0,3	0,1			1,0	20,0	3,3	66,6
DDT-p,p <sup>1</sup>									
Deltametrina	0,1	0,4	0,6	0,2		0,5	10,0	1,7	33,3
Diclofluanida	1,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorana	2,2	0,5				2,5	50,0	8,3	167
Dicofol <sup>1</sup>									
Dieldrim	2,6					5,0	100,0	16,7	333,0
Endossulfam-alfa	1,1	0,3	0,02	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-beta	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	1,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim <sup>1</sup>									
Fenitrotiona	1,2	0,7	0,1	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Fenotrina <sup>1</sup>									
Fempropatrina <sup>1</sup>									
Fenvalerato	0,6	0,2	0,1	0,1	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	0,9	0,1	0,2	0,1	0,04	0,25	5,0	0,8	16,7
Fluvalinato	0,1	0,1	0,3	0,1	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Folpete <sup>1</sup>									
HCH-alfa	1,5					5,0	100,0	17	333,0
HCH-beta	0,9					5,0	100,0	17	333,0
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>									
Heptacloro <sup>1</sup>									
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>									
Hexaclorobenzeno	1,5	0,2	0,1	0,01	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Metoxicloro <sup>1</sup>									
Mirex	1,2	0,0				2,5	50,0	8,3	167
Parationa-etílica	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Parationa-metílica	1,3	0,0	0,04	0,02	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Permetrina <sup>1</sup>									
Protiofós	0,5	0,8	0,2	0,02	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Quintozena	1,2	1,0	0,3	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
Tecnazeno	1,0	0,3	0,1	0,03	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Teflutrina	1,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetradifom	1,0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetrametrina	0,2	0,4	0,2	0,04	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tolilfluanida	1,7	0,4	0,1	0,03	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Transflutrina	1,1	0,7	0,5	0,04	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise



**Tabela 19.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )					LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0	0,5	0,25				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )								
Acinatrina	0,5	1,0	0,01	0,2	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Aldrim <sup>1</sup>									
Bifentrina	0,4	1,1	0,1	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Bioaletrina <sup>1</sup>									
Bioresmetrina <sup>1</sup>									
Captafol	5,7	2,7	0,3	0,7	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Captana	6,2	3,4	0,3	0,7	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Clorotalonil	1,0	1,5	0,2	0,5	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Cloropirifós	0,3	0,8	0,1	0,1	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Cifenotrina <sup>1</sup>									
Ciflutrina	1,6					5,0	100,0	16,7	333,0
Cialotrina-lambda	0,3	1,2	0,1	0,2	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	1,8					5,0	100,0	16,7	333,0
DDD-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-p,p	1,7	1,5	0,3			1,0	20,0	3,3	66,6
DDT-p,p <sup>1</sup>									
Deltametrina	0,4	0,7	0,1	0,1		1,0	10,0	1,7	33,3
Diclofluanida	1,1	1,2	0,1	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorana	1,5	1,7	0,3			1,0	20,0	3,3	66,6
Dicofol <sup>1</sup>									
Dieldrin	1,0					5,0	100,0	16,7	333,0
Endossulfam-alfa	0,4	1,2	0,1	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-beta	0,4	0,9	0,1	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	0,4	1,3	0,03	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim <sup>1</sup>									
Fenitrotona	0,4	0,8	0,3	0,2	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Fenotrina <sup>1</sup>									
Fenpropratrina <sup>1</sup>									
Fenvalerato	0,4	1,2	0,1	0,2	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	0,4	1,2	0,1	0,2	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Fluvalinato	0,3	1,2	0,1	0,1	0,04	0,25	5,0	0,8	16,7
Folpete <sup>1</sup>									
HCH-alfa	3,5					5,0	100,0	16,7	333,0
HCH-beta	1,4					5,0	100,0	16,7	333,0
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>									
Heptacloro <sup>1</sup>									
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>									
Hexaclorobenzeno	1,7	0,7	0,2	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Metoxicloro <sup>1</sup>									
Mirex	1,7	1,0	0,5			1,0	20,0	3,3	66,6
Parationa-etílica	0,7	0,9	0,2	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Parationa-metílica	1,0	0,7	0,3	0,1	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Permetrina <sup>1</sup>									
Protiofós	0,2	1,2	0,1	0,2	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Quintozena	1,6	1,6	0,3	0,6	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Tecnazeno	0,8	0,7	0,2	0,04	0,01	1,0	10,0	1,7	33,3
Teflutrina	1,0	1,1	0,1	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetradifom	0,4	1,2	0,1	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetrametrina	0,6	0,9	0,04	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tolilfluanida	0,5	0,8	0,2	0,1	0,04	0,25	5,0	0,8	16,7
Transflutrina	0,8	1,7	0,3	0,4	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 20.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )					LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	5	2,5	1,0	0,5	0,25				
	Estimativa dos LOD <sup>2</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )								
Acrinatrina	2,5	1,3	0,5	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Aldrim <sup>1</sup>									
Bifentrina	2,4	1,0	0,5	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Bioaletrina <sup>1</sup>									
Bioresmetrina <sup>1</sup>									
Captafol	1,6	1,0	0,4	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Captana	0,4	0,7	0,3	0,1	0,04	0,25	5,0	0,8	16,7
Clorotalonil	0,4	0,2	0,2	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Clorpirifós	1,9	0,9	0,4	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Cifenoctrina <sup>1</sup>									
Ciflutrina	2,2	0,9				2,5	50,0	8,3	167
Cialotrina-lambda	2,1	1,0	0,5	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Cipermetrina	3,8					5,0	100,0	16,7	333,0
DDD-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-2,4 <sup>1</sup>									
DDE-p,p	1,2	0,7	0,4			1,0	20,0	3,3	66,6
DDT-p,p <sup>1</sup>									
Deltametrina	2,5	1,1	0,4	0,3		0,5	10,0	1,7	33,3
Diclofluanida	1,5	0,8	0,2	0,2	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorana	1,3	0,7	0,3			1,0	20,0	3,3	66,6
Dicofol <sup>1</sup>									
Dieldrim	1,4					5,0	100,0	16,7	333,0
Endossulfam-alfa	0,5	0,4	0,3	0,04	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-beta	1,6	0,9	0,3	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	1,1	0,3	0,3	0,1	0,01	0,25	5,0	0,8	16,7
Endrim <sup>1</sup>									
Fenitrotona	0,4	0,2	0,1	0,1	0,02	0,25	5,0	0,8	16,7
Fenotrina <sup>1</sup>									
Fenpropatrina <sup>1</sup>									
Fenvalerato	2,6	1,3	0,5	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucitrinato	2,6	1,1	0,5	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Fluvalinato	2,8	1,6	0,5	0,3	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Folpete <sup>1</sup>									
HCH-alfa	0,2					5,0	100,0	16,7	333,0
HCH-beta	1,2	0,5				2,5	50,0	8,3	166,5
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>	1,4					5,0	100,0	16,7	333,0
Heptacloro <sup>1</sup>	0,5					5,0	100,0	16,7	333,0
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>									
Hexaclorobenzeno	1,6	1,8	1,0	0,9	0,6	0,25	5,0	0,8	16,7
Metoxicloro <sup>1</sup>									
Mirex	1,6	0,6	0,4			1,0	20,0	3,3	66,6
Parationa-etílica	0,6	0,2	0,1	0,04	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Parationa-metílica	0,3	0,1	0,1	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Permetrina <sup>1</sup>									
Protiofós	1,9	0,8	0,4	0,1	0,04	0,25	5,0	0,8	16,7
Quintozena	1,6	0,9	0,6	0,3	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Tecnazeno	0,8	0,3	0,1	0,1	0,03	0,25	5,0	0,8	16,7
Teflutrina	1,0	0,7	0,4	0,3	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetradifom	2,6	1,7	0,7	0,5	0,2	0,25	5,0	0,8	16,7
Tetrametrina	1,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Tolilfluánida	1,3	0,8	0,3	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7
Transflutrina	0,5	0,4	0,4	0,1	0,1	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

As concentrações 10,0 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> não foram analisadas nessas condições de análise

**Tabela 21.** Valores dos LOD e LOQ, em **solvente e nos extratos 1 e 2 da soja**, para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**.

Pesticida	LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )					
	Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>		Isooctano/ Tolueno 9:1		Extrato 1 <sup>2</sup>		Extrato 2 <sup>3</sup>	
	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>
Acrinatrina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Aldrim <sup>1</sup>												
Bifentrina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Bioaletrina <sup>1</sup>												
Bioresmetrina <sup>1</sup>												
Captafol			0,25	5,0	0,25	5,0			0,8	16,7	0,8	16,7
Captana			0,25	5,0	0,25	5,0			0,8	16,7	0,8	16,7
Clorotalonil	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Cloropirifós	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Cifenotrina <sup>1</sup>												
Ciflutrina			5,0	100,0	2,5	50,0			16,7	333,0	8,3	166,5
Cialotrina-lambda	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Cipermetrina	5,0	100,0	5,0	100,0	5,0	100,0	16,7	333,0	16,7	333,0	16,7	333,0
DDD-2,4 <sup>1</sup>												
DDE-2,4 <sup>1</sup>												
DDE-p,p	1,0	20,0	1,0	20,0	1,0	20,0	3,3	66,6	3,3	66,6	3,3	66,6
DDT-p,p <sup>1</sup>												
Deltametrina	0,5	10,0	1,0	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Diclofluanida	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Diclorana	2,5	50,0	1,0	20,0	1,0	20,0	8,3	166,5	3,3	66,6	3,3	66,6
Dicofol <sup>1</sup>												
Dieldrim	5,0	100,0	5,0	100,0	5,0	100,0	16,7	333,0	16,7	333,0	16,7	333,0
Endossulfam-alfa	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Endossulfam-beta	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Endossulfam-sulfato	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Endrim <sup>1</sup>												
Fenitrotiona	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Fenotrina <sup>1</sup>												
Fempropatrina <sup>1</sup>												
Fenvalerato	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Flucitrinato	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Fluvalinato	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Folpete <sup>1</sup>												
HCH-alfa	5,0	100,0	5,0	100,0	5,0	100,0	16,7	333,0	16,7	333,0	16,7	333,0
HCH-beta	5,0	100,0	5,0	100,0	2,5	50,0	16,7	333,0	16,7	333,0	8,3	166,5
HCH-gama (Lindano)					5,0	100,0					16,7	333,0
Heptacloro					5,0	100,0					16,7	333,0
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>												
Hexaclorobenzeno	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Metoxicloro <sup>1</sup>												
Mirex	2,5	50,0	1,0	20,0	1,0	20,0	8,3	166,5	3,3	66,6	3,3	66,6
Parationa-etílica	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Parationa-metílica	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Permetrina <sup>1</sup>												
Protiofós	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Quintozena	0,5	10,0	0,25	5,0	0,25	5,0	1,7	33,3	0,8	16,7	0,8	16,7
Tecnazeno	0,25	5,0	1,0	10,0	0,25	5,0	0,8	16,7	1,7	33,3	0,8	16,7
Teflutrina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Tetradifom	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Tetrametrina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Tolilfluánida	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Transflutrina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7

<sup>1</sup> Não identificado nessas condições de análise

<sup>2</sup> Extrato 1: Extrato da soja obtido com acetona

<sup>3</sup> Extrato 2: Extrato da soja obtido com acetoneitrila

#### 4.2.1.4 LC-MS/MS modo ESI Negativo

As Tabelas 43, 44 e 45 apresentam as médias das áreas (n=6) e o RSD% dos 14 pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, através das soluções analíticas de concentrações 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup>, preparadas respectivamente, em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja.

Os critérios adotadas para avaliação, interpretação e tratamento dos resultados demonstrados por esses compostos analisados por LC-MS/MS, foram os mesmos que aqueles aplicados para os pesticidas analisados por GC-MS e GC-MS/MS em ambos modos de ionização.

Esses 14 pesticidas foram analisados pelo modo negativo pois não foram ionizados satisfatoriamente pelo modo positivo.

Com exceção dos compostos flufenoxurom, flucicloxurom e 2,4-D, que foram detectados apenas nas concentrações maiores, tanto na solução em metanol (Tabela 43) quanto naquelas em extratos da soja (Tabelas 44 e 45), em geral os demais pesticidas foram identificados em todas as concentrações, também excetuando-se a concentração 0,1 ng mL<sup>-1</sup>, onde apenas alguns foram detectados.

**Tabela 22.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **metanol**, dos pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10,0		5,0		2,5		1,0		0,5		0,25		0,1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
2,4-D	14524	6,4	7647	6,4	3788	9,4	1800	16,8						
Diflubenzurom	42902	17,3	21050	19,0	10119	15,7	4354	16,4	2271	12,4	1342	20,5		
Fludioxonil	52708	10,4	26740	8,4	13539	7,8	5272	8,3	2981	12,9	1516	21,9	1093	12,5
Fipronil	104495	15,2	52600	14,6	26715	17,3	10492	15,0	5589	16,9	2762	20,0	1182	28,4
Triflumurom	91070	18,9	45829	17,9	22805	18,3	9161	22,3	4725	19,0	2476	23,1	990	21,9
Flusulfamida	53467	15,6	27048	14,4	14026	16,0	5777	17,9	2943	18,0	1475	18,8	550	25,8
Hexaflumurom	60114	26,4	31852	23,4	15914	24,0	6352	21,8	3348	27,3	1608	21,9		
Fluazinam	76767	26,7	39950	24,6	20110	25,9	8017	24,9	4319	28,6	2131	22,7	1047	31,6
Lufenurom	83433	27,0	43407	24,6	21454	29,8	8684	29,5	4574	30,2	1956	27,9	976	38,9
Flufenoxurom	11919	28,0	5916	23,4	2914	28,8	1318	24,9						
Teflubenzurom	156765	24,7	75556	24,7	38220	27,3	14870	23,6	7762	28,6	3637	32,1	1856	30,4
Flucicloxurom	4757	24,5	2477	35,3										
Clorfluazurom	49272	31,8	25028	31,1	12474	28,0	5105	28,1	2669	40,6				
Novalurom	110305	31,9	61686	26,9	29985	23,8	12477	30,4	6872	30,4	3335	26,1	1304	32,4

**Tabela 23.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10.0		5.0		2.5		1.0		0.5		0.25		0.1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
2,4-D	15107	4,9	7105	10,9	3648	13,1	1387	28,0	717	24,4				
Diflubenzurom	38813	19,2	18554	19,1	9659	19,1	3587	21,9	2008	24,5	1122	20,2		
Fludioxonil	52627	13,8	25543	13,7	12615	9,8	5315	18,2	2784	16,4	1294	17,0	704	15,2
Fipronil	10327	17,4	48685	18,4	24947	21,5	9956	21,7	4915	15,4	2672	18,2	1101	21,6
Triflumurom	86725	19,9	40257	17,7	20431	17,2	7910	23,2	4349	25,7	2108	25,3	796	20,0
Flusulfamida	54390	20,4	24001	21,4	12042	15,9	4790	27,2	2633	22,5	1113	19,4		
Hexafluorurom	59912	25,4	26170	31,6	12776	32,8	5252	32,8	2832	30,4	1173	17,7		
Fluazinam	74731	29,5	35390	33,3	17877	33,2	7028	34,3	3682	36,0				
Lufenorurom	78224	34,7	37044	32,4	18482	34,6	7792	32,4	3536	31,4	1930	23,1		
Flufenoxurom	10581	32,3	4907	38,7	2555	26,3								
Teflubenzurom	14409	28,8	68079	28,7	33310	26,5	13690	23,3	7693	25,0	3758	22,3		
Fluciclozurom	4482	38,1												
Clorfluazurom	47056	37,0	22807	35,8	10657	34,7	4567	34,2	2412	24,5				
Novalurom	11194	29,3	46314	35,5	23405	37,6	9294	33,1	4673	32,7	2534	39,5	1014	22,3

**Tabela 24.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10.0		5.0		2.5		1.0		0.5		0.25		0.1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
2,4-D	14011	17,6	7016	15,4	3936	20,4	2119	26,1	1470	65,5				
Diflubenzurom	24015	28,1	12742	32,7	7008	33,6	3856	39,9	2992	59,9	2627	63,5		
Fludioxonil	49170	19,7	26218	25,3	14758	28,3	8446	44,3	6803	58,0	6040	65,5	4099	97,5
Fipronil	95098	25,7	51755	29,8	27723	31,2	14884	41,0	11203	53,2	9182	63,2	6317	94,3
Triflumurom	83546	28,9	45881	30,9	26394	36,6	15571	47,7	13129	60,4	12686	68,0	9257	96,5
Flusulfamida	50967	23,7	26591	28,5	14575	29,7	7336	40,7	5577	53,5	4683	65,1		
Hexafluorurom	51474	35,7	28368	37,1	15437	39,8	8198	45,2	6106	61,7	5345	69,9		
Fluazinam	57309	32,8	30612	35,6	16477	38,0	8482	44,7	6510	58,1	5757	64,5		
Lufenorurom	79966	28,5	43681	32,9	24183	34,3	12309	41,2	9642	56,4	8370	68,6		
Flufenoxurom	11935	25,3	6243	29,3	3464	34,2								
Teflubenzurom	15484	27,7	82766	30,1	46550	34,7	27196	44,4	21435	59,1	18900	68,7	13509	103,5
Fluciclozurom	2204	9,6	917	10,8	539	10,8								
Clorfluazurom	48798	35,0	26813	32,1	14233	36,9	7777	45,4	4739	49,1	4791	67,9		
Novalurom	94557	36,4	52542	40,3	29897	42,6	15815	52,1	11864	62,8	9687	69,1	6985	102,2

As Tabelas 46, 47 e 48 contém os valores calculados dos LOD e LOQ estimados, tanto para instrumento quanto para os métodos, que foram calculados conforme o item 3.8.2, a partir da análise das soluções preparadas respectivamente em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja.

**Tabela 25.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em metanol.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
2,4-D	1,9	1,0	0,7	0,5				1,0	20,0	3,3	66,6
Diflubenzurom	5,2	2,9	1,2	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fludioxonil	3,1	1,3	0,6	0,3	0,2	0,2	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Fipronil	4,6	2,2	1,3	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triflumurom	5,7	2,7	1,4	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flusulfamida	4,7	2,2	1,2	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Hexaflumurom	7,9	3,5	1,8	0,7	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fluazinam	8,0	3,7	1,9	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Lufenurom	8,1	3,7	2,2	0,9	0,5	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flufenoxurom	8,4	3,5	2,2	0,8				1,0	20,0	3,3	66,6
Teflubenzuro	7,4	3,7	2,1	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flucicloxiurom	7,4	5,3						5,0	100,0	16,7	333,0
Clorfluazurom	9,5	4,7	2,1	0,8	0,6			0,5	10,0	1,7	33,3
Novalurom	9,6	4,0	1,8	0,9	0,5	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

<sup>1</sup>LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 26.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
2,4-D	1,5	1,6	1,0	0,8	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Diflubenzurom	5,7	2,9	1,4	0,7	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fludioxonil	4,1	2,1	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fipronil	5,2	2,8	1,6	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triflumurom	6,0	2,6	1,3	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flusulfamida	6,1	3,2	1,2	0,8	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Hexaflumurom	7,6	4,7	2,5	1,0	0,5	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Fluazinam	8,8	5,0	2,5	1,0	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Lufenurom	10,4	4,9	2,6	1,0	0,5	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Flufenoxurom	9,7	5,8	2,0					2,5	50,0	8,3	166,5
Teflubenzuro	8,6	4,3	2,0	0,7	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Flucicloxiurom	11,4							10,0	200,0	33,3	666,0
Clorfluazurom	11,1	5,4	2,6	1,0	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Novalurom	8,8	5,3	2,8	1,0	0,5	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

<sup>1</sup>LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 27.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
2,4-D	5,3	2,3	1,5	0,8	1,0			1,0	20,0	3,3	66,6
Diflubenzurom	8,4	4,9	2,5	1,2	0,9	0,5		0,25	10,0	1,7	33,3
Fludioxonil	5,9	3,8	2,1	1,3	0,9	0,5	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Fipronil	7,7	4,5	2,3	1,2	0,8	0,5	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Triflumurom	8,7	4,6	2,7	1,4	0,9	0,5	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Flusulfamida	7,1	4,3	2,2	1,2	0,8	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Hexaflumurom	10,7	5,6	3,0	1,4	0,9	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Fluazinam	9,8	5,3	2,9	1,3	0,9	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Lufenurom	8,6	4,9	2,6	1,2	0,9	0,5		0,5	10,0	1,7	33,3
Flufenoxurom	7,6	4,4	2,6					2,5	50,0	8,3	166,5
Teflubenzuro	8,3	4,5	2,6	1,3	0,9	0,5	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7
Flucicloxiurom	2,9	1,6	0,8					2,5	50,0	8,3	166,5
Clorfluazurom	10,5	4,8	2,8	1,4	0,7	0,5		0,25	10,0	1,7	33,3
Novalurom	10,9	6,0	3,2	1,6	0,9	0,5	0,3	0,25	5,0	0,8	16,7

<sup>1</sup>LOD<sub>i</sub> = 3 x RSD x C

Na Tabela 48, observa-se que, apesar de ter-se calculado os valores estimados de  $LOD_i$ , como sendo  $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$  a partir da solução  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ , para os pesticidas fludioxonil, fipronil, triflumuron, teclubenzuron e novaluron, decidiu-se pelo valor de  $0,25 \text{ ng mL}^{-1}$  como valor de  $LOD_i$ , devido aos elevados valores de RSD% para a solução  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$  (Tabela 45)

Na Tabela 49 estão colocados todos os valores calculados dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, para os 14 pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, em soluções preparadas com metanol, bem como nos extratos 1 e 2 da soja.

Em geral, observa-se que não houve melhoras nos valores dos LOD e LOQ, quando estes foram calculados a partir das soluções preparadas nos extratos da soja.

**Tabela 28.** Valores dos LOD e LOQ, em **solvente** e nos **extratos 1 e 2 da soja**, para os compostos analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**.

Pesticida	LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )					
	Metanol		Extrato 1 <sup>1</sup>		Extrato 2 <sup>2</sup>		Metanol		Extrato 1 <sup>1</sup>		Extrato 2 <sup>2</sup>	
	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>
2,4-D	1,0	20,0	0,5	10,0	1,0	20,0	3,3	66,6	1,7	33,3	3,3	66,6
Diffubenzurom	0,25	5,0	0,25	2,0	0,5	10,0	0,8	16,7	0,8	16,7	1,7	33,3
Fludioxonil	0,1	2,0	0,1	2,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,8	16,7
Fipronil	0,1	2,0	0,1	2,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,8	16,7
Triflumuron	0,1	2,0	0,1	2,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,8	16,7
Flusulfamida	0,1	2,0	0,25	5,0	0,5	10,0	0,3	6,7	0,8	16,7	1,7	33,3
Hexaflumurom	0,25	5,0	0,25	5,0	0,5	10,0	0,8	16,7	0,8	16,7	1,7	33,3
Fluazinam	0,1	2,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,3	6,7	1,7	33,3	1,7	33,3
Lufenurom	0,1	2,0	0,25	5,0	0,5	10,0	0,3	6,7	0,8	16,7	1,7	33,3
Flufenoxurom	1,0	20,0	2,5	50,0	2,5	50,0	3,3	66,6	8,3	167	8,3	166,5
Teflubenzurom	0,1	2,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Fluciclozurom	5,0	100,0	5,0	100,0	2,5	50,0	16,7	333,0	16,7	333,0	8,3	166,5
Clorfluazurom	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Novalurom	0,1	2,0	0,1	2,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,8	16,7

<sup>1</sup>Extrato 1: Extrato obtido com acetona

<sup>2</sup>Extrato 2: Extrato obtido com acetonitrila

#### 4.2.1.5 LC-MS/MS modo ESI Positivo

As Tabelas 50, 51 e 52 apresentam as médias das áreas (n=6) e o RSD% dos 155 pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, através das soluções analíticas de concentrações 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ , preparadas respectivamente, em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja.

Os critérios adotados para avaliação, interpretação e tratamento dos resultados demonstrados por esses compostos analisados por LC-MS/MS, foram os mesmos que aqueles aplicados para os pesticidas analisados por GC-MS e GC-MS/MS, em ambos modos de ionização.

Ao avaliar-se as Tabelas 50, 51 e 52, pode-se dizer, de maneira geral, que alguns pesticidas apenas não foram detectados na concentração de  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ , tanto na solução preparada em metanol como naquelas preparadas nos extratos da soja. Constatou-se também, que o RSD% para as médias das áreas, obtidas em todas as concentrações, e nos 3 diferentes solventes das soluções, em geral, foram menores do que 20%, o que difere das análises realizadas por GC, onde há um número maior de pesticidas com valores de RSD% acima de 20%.

As Tabelas 53, 54 e 55 contém os valores calculados dos LOD e LOQ estimados, tanto para instrumento quanto para os métodos, que foram calculados conforme o item 3.8.2, a partir da análise das soluções preparadas respectivamente em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja, para os 155 pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, conforme descrito no item 3.11.3.

Os valores calculados dos LOD e LOQ, do instrumento e dos métodos, para os 155 pesticidas, em soluções preparadas em metanol, bem como em extratos da soja, obtidos com acetona e com acetonitrila, estão sumarizados na Tabela 56.

Observou-se que cerca de 70% dos 155 pesticidas não tiveram seus LOD e LOQ alterados, quando se encontravam em solução preparada em metanol ou nas soluções preparadas nos extratos da soja, mostrando claramente a menor influência da matriz de soja nas análises por LC-MS/MS, tanto no modo de análise ESI negativo quanto positivo.



**Tabela 29.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em metanol, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10.0		5.0		2.5		1.0		0.5		0.25		0.1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acefato	1956	9.5	2933	10.5	4777	10.5	1929	13.1	2128	6.9	5521	19.2	2072	13.9
Metamidofós	9721	3.3	6443	6.6	2468	8.0	1029	11.3	5744	9.8	2785	10.3	1114	15.3
Acetamiprido	1213	6.7	6010	5.9	2928	5.2	1223	7.0	5909	9.1	2896	11.6	1082	14.4
Aldicarbe-sulfóxido	4947	4.8	2486	6.6	1269	5.3	5373	6.6	2875	14.9	1352	19.0	586	21.8
Aldicarbe-sulfona	8434	7.1	4172	4.7	2046	8.0	8389	6.9	4133	9.8	2058	15.3	840	21.1
Azaconazol	9930	7.7	4889	8.6	2510	7.3	1013	7.6	5108	7.2	2527	12.1	1140	21.0
Azametifós	2292	2.8	1130	3.5	5623	2.9	2301	8.4	1087	5.7	5656	7.4	2269	12.0
Azinfós-metilico	2617	8.8	2367	16.0	6403	11.5	3046	17.1	1832	22.3	822	24.6	286	23.1
Azoxistrobina	3401	6.3	1804	6.5	8420	6.5	3548	6.6	1694	1.3	8541	16.2	3348	15.6
Bitertanol	1016	8.2	6252	10.5	2709	13.7	1040	33.4						
Boscalida	7003	6.0	3604	6.3	1723	8.6	7027	5.6	3671	12.7	2116	6.4		
Bromuconazol	4691	6.0	2367	7.1	1169	8.9	4740	6.7	2196	14.2	1162	39.5		
Bupirinato	1675	9.4	8539	11.8	4329	10.0	1653	15.3	7801	15.9	3707	9.3	1867	16.4
Etirimol	1635	6.6	8130	8.2	4023	5.2	1662	8.3	8000	6.9	4035	9.8	1706	17.4
Buprofezina	9469	10.0	4758	7.3	2416	6.1	9693	7.4	4864	7.1	2243	11.0		
Butocarboxim-sulfóxido	5366	4.7	2786	8.5	1247	19.8	5850	5.3	2599	13.8	1373	15.5	585	16.3
Butocarboxim-sulfona	6871	3.9	3369	4.1	1684	5.5	6966	10.5	3338	5.1	1581	10.3	699	20.6
Carbanil	7862	4.5	4145	5.6	1951	8.8	8317	6.9	4518	13.9	2383	14.6		
Carbendazim	2625	5.5	1403	3.4	6899	2.5	2785	6.5	1478	3.5	7475	12.9	3055	13.0
Carbofurano	2899	8.4	1459	6.9	7214	7.1	2961	8.0	1442	9.9	7327	5.6	2952	17.1
Carbofurano-3-hidroxi	9232	5.6	4739	6.7	2380	3.6	9628	9.1	4941	9.7				
Carpropamido	1316	6.1	6598	7.1	3359	11.1	1346	10.7	6696	5.6	2753	22.2		
Clorbromurom	7441	3.7	3628	5.5	1852	8.5	7634	11.9	3860	11.1	2038	17.0		
Clofentezina	5202	5.6	2890	16.2	1355	9.1	6368	20.2	2750	9.8	1431	22.7		
Clotianidina	6066	6.7	3124	5.8	1574	7.7	6568	10.2	3070	9.5	1714	13.4	744	21.1
Ciazofamida	1318	8.3	6775	6.2	3327	7.0	1319	6.5	6585	9.7	3098	17.2	1441	17.7
Cimoxanil	3736	11.1	1898	6.7	9704	8.3	4114	11.8	2134	14.0	886	19.3		
Ciproconazol	3093	15.2	1514	6.6	7382	12.2	3073	21.2	1661	24.3	698	24.4		
Ciprodinil	1228	6.4	6084	5.7	3037	5.1	1218	9.4	6148	3.8	2989	16.5		
Demetom-O-sulfóxido	1529	7.3	7422	6.7	3687	5.8	1476	7.0	7242	9.0	3986	11.0		
Oxidemetom-metilico	3366	3.8	1674	5.0	8373	5.2	3469	3.8	1640	2.5	8464	3.6	3588	13.3
Demetom-S-metil. Sulfona	1472	4.4	7202	3.5	3612	3.4	1475	7.1	6979	7.1	3714	5.2	1599	11.5
Desmedifam	3364	6.0	1713	4.3	8601	5.2	3536	7.6	1648	5.6	8083	9.4	3594	7.3
Diclofluandina	2771	7.3	1419	10.1	7415	3.9	3393	14.2	1365	27.2	973	10.8		
Diclorvós	4658	9.6	2302	7.6	1111	7.8	4471	7.5	2158	6.8	1183	12.2		
Triclorfom	5572	6.5	2733	9.4	1344	10.2	5508	12.1	2710	9.9	1401	5.3		
Dicrotfós	2964	4.0	1526	5.2	7536	12.9	3255	13.1	1475	12.9	787	27.7		
Dietofencarbe	2816	10.9	1389	8.5	6730	9.0	2781	7.1	1261	12.6	6792	19.1	2423	19.9
Difenoconazol	7983	7.7	4018	8.4	2053	10.4	8116	22.3	4741	20.4	2335	24.9		
Dimetoato	7070	7.1	3660	5.0	1722	6.4	7144	4.3	3505	10.2	1746	10.4	710	16.9
Ometoato	1116	6.4	1389	4.4	2748	4.9	1141	6.5	1073	9.3	3072	7.6		
Dimetomorfe	5465	5.1	2722	6.3	1368	7.4	5791	8.0	2603	9.5				
Dimoxistrobina	2066	4.7	1060	5.1	5308	7.0	2150	4.2	1017	14.0	5246	7.8	2299	18.0
Diniconazol	1582	9.4	7825	17.4	4026	13.5	1538	13.1	921	27.5				
Diuron	9102	20.9	4557	3.5	2299	5.5	9302	3.0	4641	5.7	2594	10.9		
Dodemorfe	1480	20.9	7562	28.5	4011	20.9	1766	16.2	8452	15.3	3767	31.2	1982	25.8
Epoxiconazol	1461	2.8	7152	5.6	3666	5.5	1421	7.4	7375	6.4	3580	12.9	2055	26.9
Etiofencarbe-sulfóxido	2384	6.8	1163	4.2	5829	3.3	2390	5.8	1152	4.5	5978	7.9	2286	11.7
Etiofencarbe-sulfona	1855	5.4	9507	8.7	4667	5.2	1941	5.3	8964	11.6	4946	9.8	1660	14.7
Etiprole	2530	8.7	1222	12.0	6624	15.4	2500	22.5	1144	15.0				
Etofemproxi	1449	27.3	7169	32.1	3612	34.1	1645	27.1	7025	40.3	3530	24.4		
Famoxadona	1683	3.5	9382	11.3	4564	22.8	2073	24.3	836	12.3				
Fenamidona	7145	6.7	3372	7.4	1743	4.9	7496	9.6	3438	8.7	1739	20.0	703	24.4
Fenamifós	2337	9.6	1180	9.0	5824	9.0	2323	5.1	1125	5.5	6407	10.6	2532	21.3
Fenarimol	1265	13.0	6280	8.8	3297	10.7	1447	23.6						
Fenazaquim	1896	16.9	9384	18.2	4735	22.6	1975	19.0	8999	21.0	4808	25.9	1956	17.0
Fembuconazol	5028	5.2	2430	7.1	1278	6.4	5428	13.5						
Fenexamido	4004	9.1	1889	9.9	1001	10.3	4427	9.8	2147	36.1				
Fenoxicarbe	1003	13.9	5271	6.9	3168	10.9	1428	21.2	9013	25.8	6591	27.3	5569	34.4
Fempropidina	2633	4.2	1329	4.3	6390	8.0	2835	5.6	1478	4.8	8015	13.6	3611	19.0
Fempropimorfe	1682	19.2	8339	25.3	4261	25.2	1808	18.8	8161	32.1	4360	22.4	2066	23.4
Fempiroximato	1686	21.6	8524	15.3	4323	17.2	1779	15.6	7984	18.8	4175	14.4	1831	17.8
Fentiona	2893	7.2	1507	9.1	7480	8.8	3305	22.7	1531	38.3				
Fentiona-sulfóxido	1298	7.2	7096	4.7	3209	7.3	1371	10.4	6740	8.9	3264	15.9	1278	12.8
Flufenaceto	2589	5.1	1291	4.9	6692	4.6	2717	5.1	1330	8.9	6757	11.0	3563	13.9
Fluquinconazol	2463	16.7	1221	10.9	6279	22.4	2972	14.0	1360	28.1				
Flusilazol	9217	3.9	4983	2.8	2280	4.8	9735	9.4	5237	18.2	2191	31.4		
Flutolanil	2696	7.6	1414	7.9	6577	10.6	2732	3.9	1336	4.3	6578	12.6	3184	18.3
Flutriafol	6197	13.8	3111	13.8	1562	14.1	5831	15.1	2841	13.1	1468	25.7		
Fostiazato	1878	6.5	9439	5.5	4771	5.2	1918	8.2	9629	6.4	4237	15.7	1923	15.7
Furatiocarbe	2781	9.1	1390	6.7	6818	8.8	2833	5.3	1398	5.1	7160	8.8	2896	18.1
Halofenozida	4948	16.5	2629	13.7	1305	11.2	5758	15.6	2743	13.0	1362	33.2		
Hexaconazol	3674	8.8	1837	7.3	9356	4.3	3822	9.0	2106	21.9				
Hexitiazox	4445	15.7	2201	11.6	1112	9.8	4567	11.0	2228	18.6	1244	10.4	602	45.2

Tabela 50. Continuação

Imazalil	2974	11,7	1382	13,1	6890	13,1	3150	21,2											
Imidacloprido	4032	15,9	1978	6,3	9488	6,0	4222	9,1											
Indoxacarbe	2752	10,4	1364	9,0	6868	2,8	2879	26,8	1439	12,3	735	29,6							
Iprovalicarbe	2782	6,6	1384	6,4	6976	5,4	2838	6,0	1395	6,8	7377	10,1	3186	21,3					
Isoprotioloano	4676	9,5	2274	7,9	1138	6,7	4721	10,5	2135	9,7	1095	10,2	4893	17,0					
Isoxaflutol	4034	11,0	2094	10,0	1045	8,1	4213	13,4	2118	19,3	914	18,2							
Isoxationa	2093	6,2	1006	8,0	5414	5,1	2170	11,4	1033	13,6	5163	7,8	2268	25,0					
Cresoxim-metilico	3367	5,5	1573	10,2	7977	14,0	3683	18,3	1628	18,5									
Linurom	7499	5,1	3770	4,9	1821	5,3	8365	13,4	4147	12,6	2281	23,9							
Malationa	8822	4,5	4462	6,7	2221	5,3	8753	8,8	4366	14,1	2483	14,4	1225	16,1					
Mefenaceto	3635	6,2	1800	3,2	9207	5,7	3676	10,0	1720	5,2	8825	8,5	3786	17,7					
Mepanipirim	6904	5,6	3500	7,3	1753	8,6	7682	5,2	3622	10,8	2057	19,3							
Mefosfolam	1090	5,4	5345	3,6	2748	4,6	1108	4,7	5397	5,2	2567	23,7	1206	16,1					
Mepronil	2367	10,5	1195	7,0	5814	8,7	2405	8,9	1204	6,3	5780	17,0	2758	13,1					
Metalaxil	3291	4,7	1700	3,1	8373	5,9	3476	3,7	1647	4,3	7948	5,0	3987	16,8					
Metconazol	4364	6,6	2174	9,3	1024	9,4	4348	8,4	2478	12,0	1433	15,7							
Metidationa	5957	10,5	3113	5,1	1591	5,8	7185	6,9	3464	12,9	1976	18,4							
Metiocarbe	1696	3,7	8635	7,5	4355	4,0	1766	3,5	9791	2,0	5566	19,8							
Metiocarbe-sulfóxido	5732	7,2	2935	5,4	1452	5,1	6005	9,8	2878	12,5	1674	13,2							
Metiocarbe-sulfona	1483	8,4	7369	6,7	3754	5,7	1489	7,5	7314	8,1	3572	9,2	1410	16,7					
Metomil	4367	9,4	2351	7,5	1229	9,2	4876	13,7	2481	9,0	1215	15,0							
Tiodicarbe	1133	8,6	5551	9,3	2709	6,7	1069	7,9	5291	9,1	2544	13,3	979	21,0					
Metobromurom	7664	7,0	3777	3,9	1986	3,8	7893	8,0	4073	6,2	2060	20,7	884	21,8					
Metoxurom	8576	8,5	4281	10,2	2122	10,3	9066	6,0	4196	10,6	2049	24,4	884	19,1					
Metoxifenozida	9327	11,4	4550	12,4	2291	9,6	8884	7,3	5083	9,9	2193	18,4	910	30,0					
Monocrotofós	3871	3,6	6695	5,8	9800	5,1	3849	10,0	5366	5,2	1123	21,6							
Monolinurom	1021	4,3	5213	4,3	2466	4,5	1063	7,2	5366	3,5	2589	14,4	1107	17,7					
Miclobutanil	4642	10,2	2592	9,9	1250	8,9	5616	16,1	3353	21,0	1934	18,3	1106	29,9					
Nitempiram	2865	9,5	1370	9,5	6909	8,9	2842	11,1	1491	11,7									
Nuarimol	1949	6,3	9653	7,2	4789	7,0	2204	15,2	1145	37,7									
Oxadixil	9762	5,0	5324	4,8	2433	4,5	9990	6,3	5064	8,6									
Oxamil	7481	4,4	3782	5,4	1889	5,8	7878	3,9	3824	7,1	1865	11,9							
Oxamil-óxima	9090	8,5	4828	6,7	2480	12,2	1027	10,3	5067	13,6	2358	24,3	1075	24,3					
Oxicarboxina	2105	7,2	1035	7,4	5046	7,2	2113	8,6	1057	13,9	5346	12,5	2217	13,9					
Paclobutrazol	8971	6,0	4516	10,7	2294	8,3	9142	10,0	4246	8,0	2250	14,2	791	34,0					
Penconazol	5894	7,7	3080	9,7	1483	7,5	6072	18,4	2762	20,1									
Pencicurom	4612	9,1	2374	3,3	1134	6,6	5007	8,0	2474	8,9	1162	6,8	4991	10,1					
Femedifam	3802	5,2	1922	3,9	9460	3,5	3866	5,8	1947	3,3	9500	6,5	3801	6,5					
Fosfamidona	6794	11,3	3285	8,8	1565	8,2	6711	16,4	2979	9,9	1609	27,2	624	23,5					
Picoxistrobina	2167	6,0	1070	7,1	5242	6,9	2174	10,1	1066	8,4	5921	18,0	2256	7,8					
Piperonil butóxido	5499	9,6	2835	8,3	1418	6,3	5999	5,1	2900	5,6	1647	4,0	8548	4,8					
Pirimicarbe	2410	9,6	1170	7,0	5909	6,6	2295	4,1	1123	14,1	5942	7,3	2386	23,4					
Pirimicarbe-desmetílico	1121	10,2	5713	9,7	2766	9,1	1154	11,9	5479	8,5	2734	21,3	1174	33,5					
Procloráz	1242	9,5	6273	7,9	3092	7,5	1346	13,2	6619	18,9	3032	9,4							
Profenofós	1439	9,7	7408	3,3	3640	3,8	1530	7,0	6766	9,0	3325	10,4	1351	23,8					
Propiconazol	3232	11,4	1642	5,8	7722	11,6	3323	14,5	1929	30,3									
Propoxur	6746	7,5	3491	5,4	1737	6,1	7385	11,4	3694	8,3	1642	23,8							
Propizamida	5590	3,4	2719	7,8	1374	9,6	5677	4,6	2781	12,0	1487	10,9							
Pimetrozina	2813	3,6	1413	4,0	7115	4,6	2873	4,5	1455	6,9	6783	6,0							
Piraclostrobina	2362	6,4	1142	7,6	6008	8,4	2322	3,2	1185	10,3	5777	8,7	2145	15,9					
Piridabem	8038	13,4	4067	12,7	2036	10,8	8701	18,6	4271	21,1	2029	16,1	902	30,4					
Piridafentiona	1807	7,9	9331	9,9	4296	6,1	1859	5,9	9077	5,0	4242	10,4	1754	22,6					
Pirifenox	8383	11,9	3820	8,0	2120	12,5	7923	18,7	3909	14,9	2198	30,4							
Pirimetanil	8876	3,6	4441	2,8	2258	3,5	9435	2,9	4611	8,5	2349	8,8							
Piriproxifeno	3358	11,1	1716	8,3	8522	8,2	3472	8,9	1672	5,5	8106	12,2	3824	8,3					
EspinosadeA/D	1004	26,3	5015	28,8	2556	29,0	1061	29,8	4312	40,8	2341	32,4							
Espirodiclofeno	5038	12,2	2647	8,9	1343	9,4	5392	9,1	2798	5,7	1443	12,2	684	28,5					
Espiroxamina	4083	8,8	2079	7,1	1017	7,8	4152	8,0	2131	11,1	1030	17,2	4775	17,5					
Tebuconazol	6358	4,1	3462	4,8	1552	8,0	6525	14,3	3267	17,1	1845	25,5							
Tebufenozida	1899	7,7	9612	7,4	4734	9,3	2033	5,4	9468	9,3	4815	13,7	1954	11,6					
Tebufempirade	5023	10,5	2479	7,6	1316	7,9	5492	10,4	2869	7,8	1480	15,6							
Tetraconazol	3647	9,1	1864	6,9	9960	7,7	4070	11,6	1962	21,4	1109	36,8							
Tiabendazol	2005	4,0	9780	3,6	4926	3,6	1993	3,3	1007	3,6	4836	12,5	1716	22,1					
Tiacloprido	1892	7,1	9255	4,9	4782	5,7	1941	4,9	8675	9,5	4543	15,2	1730	14,1					
Tiametoxam	6857	5,9	3438	5,3	1723	4,4	6753	5,8	3458	10,4	1887	7,8							
Tiofanoxi-sulfóxido	1812	5,1	8919	8,4	4338	8,6	1890	17,7	950	23,8	404	32,8							
Tiofanoxi-sulfona	3438	5,6	1678	4,9	9077	7,7	3848	6,3	1709	14,0									
Tiometom-sulfóxido	6495	9,9	3209	10,2	1634	10,9	6811	7,7	2843	16,4	1653	21,5							
Tiometom-sulfona	5331	4,2	2708	4,4	1326	3,9	5572	6,8	2989	20,9	1227	17,9	502	13,8					
Tolclofós-metilico	4052	3,2	2110	7,0	1029	10,4	4731	8,1	2201	29,8									
Tolilfluanida	1056	8,6	5554	6,3	2920	10,0	1277	16,2	6357	16,4	3721	25,4	2064	30,8					
Triadimefom	5606	7,1	2811	8,4	1464	7,3	6426	12,8	2635	5,8	1552	40,5							
Triadimenol	1629	11,4	8782	5,6	3923	16,7	1571	16,1	1188	32,2									
Triciclazol	1940	6,0	9625	6,9	4791	10,3	1974	11,0	9534	5,8	4713	10,9	1700	10,2					
Trifloxistrobina	3374	6,6	1721	6,4	8665	6,9	3592	8,8	1785	3,6	8802	11,5	3613	16,2					
Triflumizol	8841	16,3	4307	11,8	2121	13,8	8535	12,0	4282	15,4	2028	38,7	1007	18,1					
Triforina	1169	4,6	5883	5,9	2939	7,3	1205	9,3	612	12,8									
Triticonazol	5096	6,1	2537	3,6	1309	10,6	4986	9,5	2625	13,0	1143	21,8	631	27,4					
Vamidotiona-sulfóxido	8952	6,6	4410	3,9	2202	3,9	8730	4,2	4197	4,8	2021	5,3							
Vamidotiona-sulfona	3155	9,0	1522	8,9	7623	8,3	3071	11,8	1456	9,7	7638	14,6	3176	12,6					
Zoxamida	1904	9,1	9547	10,1	4858	10,0	1954	15,4	9633	8,5	5260	18,3	2167	23,0					

**Tabela 30.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10.0		5.0		2.5		1.0		0.5		0.25		0.1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acefato	196575	12.3	101556	10.9	47791	9.5	20034	10.0	9634	15.7	6383	8.6	2099	8.4
Metamidofós	95556	4.4	49406	9.4	24673	10.5	10701	8.5	5330	14.1	3700	10.8	1818	14.8
Acetamiprido	124643	8.6	62736	7.6	31868	8.0	12647	11.4	6111	10.3	3057	8.7	1304	9.5
Aldicarbe-sulfóxido	50457	2.2	25220	4.3	12607	3.4	5141	13.8	2692	12.5	1142	24.9		
Aldicarbe-sulfona	86972	10.1	40938	8.5	20768	11.2	7936	6.8	4223	9.7	2094	15.1	857	13.1
Azaconazol	101942	11.2	49453	9.9	25627	6.5	10481	10.9	4867	13.6	2761	23.1		
Azametifós	243026	5.2	118616	3.9	59348	4.4	23615	5.2	11739	5.6	5928	11.3	2355	12.7
Azinfós-metilico	28794	9.5	14328	5.3	6814	8.5	2828	12.1	1433	14.2	690	36.9	307	26.6
Azoxistrobina	370169	3.9	179630	2.8	89283	5.8	35199	5.4	18383	10.0	8879	10.0	3690	11.0
Bitertanol	11804	13.4	5017	7.6	2620	18.0	1252	32.6	407	27.4				
Boscalida	72524	12.9	35336	2.7	17234	9.3	7263	13.9	3219	24.7	1813	31.0		
Bromuconazol	45827	5.8	24238	6.7	11464	6.4	4877	13.6	2326	20.5	1082	37.9		
Bupirinato	174826	5.0	86218	5.3	42216	2.6	17973	6.7	8851	8.6	4406	11.2	1931	32.4
Etrimol	170740	9.5	83285	4.9	42065	8.7	17397	7.9	8490	10.2	4594	7.3	1632	13.0
Buprofezina	97522	6.2	47984	8.2	23745	8.8	9209	11.4	4793	10.2	2356	21.9	997	27.2
Butocarboxim-sulfóxido	56119	5.5	27977	4.6	14034	6.7	5770	12.6	2725	4.6	1334	7.3		
Butocarboxim-sulfona	67213	10.8	33954	5.5	17084	8.6	6794	2.5	3303	8.4	1665	9.9	625	18.5
Carbaril	86451	2.6	44480	6.5	21290	11.5	9120	8.9	4393	16.0	2974	23.5	1308	21.6
Carbendazim	286746	8.2	137347	6.8	69117	7.9	28479	11.3	15351	9.0	8533	7.0	4584	18.6
Carbofurano	313475	9.5	155260	7.1	78266	7.3	31444	6.5	15399	8.2	7883	9.8	3324	9.9
Carbofurano-3-hidroxi	96304	4.5	47414	8.6	23365	7.3	9601	4.5	4254	15.4	2528	23.2		
Carpropamido	136870	5.6	70507	3.9	36418	6.5	17054	5.8						
Clorbromurom	78481	7.0	38335	3.6	18306	11.3	8356	9.2	3575	13.6	1821	15.7	751	22.6
Clofentezina	49341	11.8	24228	8.5	14989	15.3	4937	15.7	2286	13.4	1186	29.3		
Clofianidina	61885	10.6	30906	11.7	15234	12.3	6233	4.7	3122	9.4	1604	17.5	745	15.8
Ciazofamida	133728	4.9	68460	5.7	34889	4.7	13922	7.5	6278	10.2	3062	13.7	1186	18.7
Cimoxanil	40533	5.8	20096	6.0	9971	17.0	3951	12.3	1774	15.0	1025	25.7		
Ciproconazol	29653	13.9	15445	11.3	7010	15.8	3200	10.3	1406	22.2	663	28.6		
Ciprodinil	118080	3.9	57227	3.7	29252	7.7	12264	7.0	5921	8.5	2797	7.3	1494	16.1
Demetom-O-sulfóxido	163368	9.2	81105	7.2	39427	6.6	15537	8.1	7999	7.2	4022	10.3	1653	1.2
Oxidemetom-metilico	344188	6.5	168924	4.5	86132	5.8	35175	2.1	16504	6.9	8525	5.1	3342	9.9
Demetom-S-metil-sulfona	147342	9.3	75304	4.6	37286	3.3	15182	4.0	7212	12.5	3568	8.6		
Desmedifam	361481	6.1	175817	7.0	87550	4.2	35787	4.5	17467	6.0	8685	7.3	3630	12.9
Diclofluanida	29706	8.6	14758	7.7	7171	3.2	3157	16.4	1463	12.8	717	25.2		
Diclorvós	52393	10.8	26265	6.2	12874	7.8	5299	9.1	2596	9.4	1275	15.1		
Triclorfom	58908	12.2	29568	8.0	14491	8.6	6084	7.0	2800	7.4	1604	13.6		
Dicrotofós	32671	5.0	16106	13.5	7839	7.8	2781	13.3	1339	26.1	1000	45.5		
Dietofencarbe	286218	11.6	142180	6.7	71305	11.8	29288	8.3	14335	11.2	7111	15.7	3184	26.0
Difenoconazol	80574	11.3	38625	9.4	21121	8.9	8098	16.2	4058	25.4	2144	23.1		
Dimetoato	74512	5.4	36884	6.6	18298	6.6	7458	11.3	3516	15.2	2154	17.7	952	23.5
Ometoato	109234	10.2	58221	7.7	28238	7.3	11122	6.0	5676	9.2	3359	6.3		
Dimetomorfe	58244	4.4	27812	2.5	13826	7.9	5756	11.2	2629	16.5	1324	23.1		
Dimoxistrobina	214048	5.3	104606	5.1	54161	6.1	21599	8.1	11058	5.0	5447	7.7	2187	26.4
Diniconazol	16256	11.9	7975	11.3	4162	14.6	1622	17.8						
Diuron	95074	6.0	48431	4.4	24544	5.4	9816	8.3	4649	8.1	2415	8.7	1237	28.5
Dodemorfe	148838	26.4	71506	24.2	37867	17.5	15782	12.0	8131	14.2	4030	11.7		
Epoconazol	150090	6.1	74654	5.5	39720	7.9	17732	8.4	10917	12.7	6459	12.0	4840	9.6
Etiofencarbe-sulfóxido	248921	7.9	123247	6.6	61689	7.9	25322	5.0	11893	6.6	6195	14.1	2463	18.5
Etiofencarbe-sulfona	186573	8.1	94798	4.7	46280	8.5	19312	8.6	9045	7.3	4451	14.5	2061	17.6
Etiprole	25753	11.0	11282	14.0	6347	18.4	2134	12.4	1224	14.7				
Etofemproxi	135473	31.2	68682	25.0	33361	23.1	14723	17.6	6801	18.0				
Famoxadona	19057	14.0	8946	9.3	4511	14.5	1836	24.9	873	19.4				
Fenamidona	75090	9.1	35041	4.7	18310	7.1	7494	14.5	3580	17.4	1913	21.0		
Fenamifós	245931	7.4	120958	10.7	59135	8.9	24608	10.4	11938	10.3	6291	19.8	2542	8.5
Fenarimol	14028	8.3	6678	10.3	3562	16.5	1150	21.5	747	35.3				
Fenazaquim	142567	24.6	72420	20.2	35271	20.3	13733	16.9	6944	24.5	3239	17.5	1586	32.1
Fembuconazol	52000	2.9	25803	8.1	12413	9.0	4703	10.3	2516	12.4				
Fenexamido	41040	7.8	20058	8.0	10405	7.7	4301	12.2	1959	24.6				
Fenoxicarbe	110055	8.7	52232	7.4	29354	8.7	16150	27.2	10568	25.8	7483	35.1	6384	42.9
Fempropidina	264769	3.2	136011	3.5	64921	6.5	27111	6.5	13704	12.3	7549	19.1	3540	16.7
Fempropimorfe	159178	24.3	78924	19.2	41339	18.5	16937	16.0	7910	23.2	4347	13.2	1876	32.0
Fempiroximato	161602	21.4	79448	19.0	38173	16.5	16049	22.7	7853	23.1	3970	27.5	1615	22.9
Fentiona	27976	11.1	14485	8.4	6899	15.9	2594	14.2	1517	26.4				
Fentiona-sulfóxido	139091	7.5	67156	4.9	33361	6.8	13505	6.2	6769	9.1	3420	2.3	1584	11.9
Flufenaceto	259273	4.3	132005	2.4	65071	3.6	27035	8.6	14400	9.3	7426	12.2	3213	20.7
Fluquinconazol	25305	11.1	12983	13.7	6214	16.4	2532	8.1	1170	18.4				
Flusilazol	89012	6.7	45265	3.6	23531	9.5	9543	11.4	4946	9.1	2499	12.5		
Flutolanil	282877	7.0	138892	4.7	70216	7.0	26681	5.4	13872	6.5	7352	7.0	2876	12.9
Flutriafol	58169	19.9	27510	17.3	14092	16.8	5824	19.2	2825	24.8	1426	21.6	745	31.0
Fostiazato	206175	6.2	99794	2.9	50575	7.5	19828	5.6	10420	8.2	5089	13.3	1879	17.1
Furatiocarbe	271017	12.7	135013	9.4	66627	12.1	27790	11.6	13953	12.9	6866	11.9	3069	18.5
Halofenozida	48135	23.8	25214	9.7	12145	17.6	5422	17.3	2451	20.4	1377	15.1		
Hexaconazol	38616	7.9	19264	12.6	10115	11.3	3853	10.8	2160	15.9	1129	31.7		

Tabela 51. Continuação

Hexitiazox	42643	17.9	21621	14.4	10671	12.8	4317	18.4	2165	13.5	1138	10.8	524	21.3
Imazalil	27485	12.5	14135	7.9	7690	14.0	2908	21.0	1503	17.2				
Imidacloprido	42324	17.9	21118	11.9	10330	13.9	4332	7.3	1931	13.4	1107	31.8		
Indoxacarbe	28544	19.9	13610	13.1	6404	11.3	2997	29.9	1493	21.2				
Iprovalicarbe	287013	7.0	145068	4.4	71025	7.1	27909	7.5	13976	5.8	7094	6.3	2526	13.4
Isoprothiolano	480171	8.8	234999	6.4	113793	9.9	46930	7.1	23767	7.8	12427	13.6	4938	14.5
Isoxafflutol	43059	10.9	21517	10.6	11064	11.3	4463	5.7	2337	20.0	1098	18.3		
Isoxationa	212801	6.9	108444	7.3	51510	4.5	22255	8.1	10672	9.5	5531	20.1	2677	7.9
Cresoxim-metílico	34706	7.9	16244	6.8	8651	8.0	3827	21.6	1933	6.8	742	26.4		
Linurom	75735	9.4	37853	6.6	18896	9.5	7675	17.2	3898	21.9	2128	15.4	970	25.7
Malationa	93555	7.6	43336	9.4	22314	5.0	9460	4.8	4828	19.1	2428	11.7		
Mefenaceto	376493	8.0	188907	5.5	95559	3.9	37818	3.9	18495	10.4	9627	9.3	3700	16.9
Mepanipirim	69506	7.1	34122	6.6	17687	3.8	6830	12.0	3597	15.0	1734	28.2		
Mefosfolam	118794	4.6	57816	5.1	28771	5.5	11773	6.2	5639	11.1	2840	12.1	1338	14.5
Mepronil	240239	8.8	119050	7.8	58657	8.0	23271	9.3	11750	9.8	6603	12.4	2524	16.5
Metalaxil	348828	5.1	174057	4.2	86148	5.5	35976	4.0	17207	6.7	8903	9.6	3928	14.2
Metconazol	44512	5.5	20874	5.9	11066	10.0	4721	11.2	2244	11.7	1145	24.3		
Metidationa	65405	9.3	31968	9.4	16587	12.3	6777	7.0	3604	14.0	2083	19.7		
Metiocarbe	184600	8.1	88968	4.2	44954	7.1	19800	7.2	10966	6.1	5323	9.3		
Metiocarbe-sulfóxido	60722	8.5	30566	5.6	15136	10.7	5882	12.5	2900	12.8	1547	9.3		
Metiocarbe-sulfona	154199	6.9	77918	6.3	38701	6.7	15313	12.3	7408	7.7	3755	9.8	1549	18.3
Metomil	43925	10.7	22321	7.9	10874	6.0	4550	11.5	2306	4.8	1115	13.1		
Tiodicarbe	121093	8.3	58492	13.5	29563	5.1	11392	13.4	5560	20.1	2929	20.7	1157	19.3
Metobromurom	80664	6.9	40272	4.7	19934	1.8	8284	3.8	3942	12.6	2116	5.0	937	17.3
Metoxurom	89747	9.2	44547	5.6	21389	10.9	9515	16.5	4441	11.1	2297	23.6	960	24.9
Metoxifenozida	97523	7.3	47833	6.8	24584	6.5	9582	14.2	4461	14.9	2518	21.4	1041	27.4
Monocrotófos	38525	4.2	20891	5.5	9154	3.3	3678	8.9	1705	20.9	1249	16.5		
Monolinurom	110525	3.3	53251	4.6	26354	3.6	10958	4.0	5982	10.3	2646	26.6	1302	34.0
Miclobutanil	46749	12.0	23966	14.4	12297	13.8	5372	10.5	3071	17.6	1974	22.5	1342	8.8
Nitempiram	28755	11.6	13744	6.6	7187	9.8	2977	15.3	1524	17.0				
Nuarimol	19388	8.5	10187	10.6	4548	17.2	1978	16.6						
Oxadixil	99145	3.6	49233	6.2	24618	6.9	10138	6.7	4672	16.2	2429	12.8		
Oxamil	75908	6.7	37348	4.1	18475	7.8	7439	6.7	3743	8.2	1915	8.5	851	15.5
Oxamil-óxima	89052	7.5	45764	7.8	22665	12.2	9178	15.4	4306	12.9	2203	17.0		
Oxicarboxina	217036	10.5	106578	9.1	54164	8.1	21686	10.2	10729	9.1	5672	15.5	2040	36.9
Paclobutrazol	87499	9.4	44849	7.9	21538	9.0	8989	7.8	3965	9.9	1456	32.3		
Penconazol	62012	9.0	31777	6.3	14838	12.4	6857	10.9	3707	18.0	1892	48.0		
Pencicuroam	460474	5.3	221746	3.1	113329	5.9	48047	7.9	21817	11.9	11128	17.0	4335	6.9
Femedifam	405835	5.3	200476	4.6	98153	4.3	40334	5.0	19422	5.8	9639	5.8	3782	4.1
Fosfamidona	68536	12.7	34034	10.2	16358	10.6	6680	11.8	3413	11.4	1486	15.1	635	20.9
Picoxistrobina	216918	5.3	111423	5.9	55891	5.6	20707	6.3	10890	5.9	5271	6.5	2661	22.9
Piperonil butóxido	531686	12.2	273532	7.0	136388	7.9	58060	8.2	28393	7.3	16322	6.9	8071	11.8
Pirimicarbe	251855	7.8	115231	7.6	62710	13.4	24413	12.8	11626	10.2	6308	21.6		
Pirimicarbe-desmetílico	117255	11.4	57364	9.3	28659	9.1	11348	8.2	5794	12.7	2816	14.9		
Procloráz	129829	16.3	58591	5.8	31720	15.9	12350	17.2	6494	15.8	2918	26.2	1563	29.1
Profenofós	142570	12.8	70534	8.5	34622	12.1	15148	8.6	7264	12.7	3405	12.6	1546	15.5
Propiconazol	31323	10.1	15685	12.5	8113	7.6	3184	14.9						
Propoxur	74335	5.9	37534	4.4	18938	5.3	7644	7.6	3897	13.1	2238	16.3		
Propizamida	53468	8.5	27845	6.5	13330	4.3	5585	6.9	2706	22.5	1388	33.1	666	12.0
Pimetrozina	272837	8.6	133441	6.7	68313	7.1	27186	6.9	13629	6.9	6597	7.6	2661	12.6
Piraclostrobina	231595	3.6	120663	5.1	57295	3.4	24370	8.7	11493	6.7	6216	11.5	2251	18.4
Piridabem	77989	16.5	38211	9.5	19200	10.7	7920	15.7	3846	17.3	1935	19.6	836	26.4
Piridafentiona	190305	4.7	92980	5.4	44463	6.4	19200	5.5	9880	5.9	4427	8.4	1832	24.3
Pirifenox	70639	12.8	36449	18.7	13943	36.0								
Pirimetanil	92258	3.3	45523	3.2	23165	4.0	9303	5.4	4613	7.7	2214	10.5		
Piriproxifeno	321540	13.9	162733	11.0	81556	10.4	33269	11.1	16401	13.9	8513	11.1	3478	9.4
EspinosadeA/D	73401	32.9	35759	29.9	18212	24.6	7442	24.3	3623	28.8	1921	21.7		
Espirodiclofeno	48844	12.4	24951	10.5	12779	12.1	5372	9.7	2637	17.8	1608	19.3		
Espiroxamina	403635	6.5	193499	5.2	102797	8.8	40625	4.3	20007	7.4	9322	7.1	5012	18.2
Tebuconazol	69744	7.4	33025	6.8	16731	7.7	6910	14.8	3715	13.9	1757	17.6	916	32.7
Tebufenozida	186587	9.9	98486	5.8	47704	5.9	20139	7.8	9528	10.1	4822	14.9	1797	9.8
Tebufempirade	49081	9.0	25174	5.9	12606	9.6	5357	12.5	2512	23.0				
Tetraconazol	36635	8.6	18593	9.6	9772	7.9	3888	10.8	2182	23.7	1121	25.8		
Tiabendazol	215182	2.7	107662	4.2	54208	4.2	22360	5.8	11464	7.7	5892	5.0	3018	19.0
Tiacloprido	192907	9.0	95079	5.9	47024	8.6	18975	11.4	9096	10.5	4798	12.6	1884	13.6
Tiametoxam	69278	11.2	33967	7.9	17101	10.9	7098	9.0	3235	10.8	1857	10.8		
Tiofanoxi-sulfóxido	18120	5.3	9011	4.5	4393	12.1	1770	12.7	939	18.9				
Tiofanoxi-sulfona	35661	4.0	17631	7.5	8685	6.6	3544	8.5	1811	11.1	859	11.9		
Tiometom-sulfóxido	69539	10.5	33558	4.1	16917	10.1	6799	9.9	3444	10.1	1692	19.9		
Tiometom-sulfona	56532	6.2	27476	6.6	13682	5.5	5433	5.8	2784	6.7	1447	14.0	551	23.2
Tolclofós-metílico	41273	9.1	20198	5.6	10116	10.2	4530	11.4	2391	18.1				
Tolilfluamida	112070	13.8	54760	3.7	30462	12.5	11953	16.0	6343	18.4	3565	17.7	1938	19.0
Triadimefom	58797	7.4	29337	5.8	13927	11.5	5882	6.1	3053	7.9	1479	19.6		
Triadimenol	16847	4.7	8661	6.8	4182	11.2	1633	11.4	907	30.1				
Triciclazol	201924	5.4	104628	9.1	49381	10.2	19844	7.6	9300	11.5	4893	11.3	2113	12.5
Trifloxistrobina	311453	6.3	155588	2.8	77357	3.2	30745	4.6	15384	8.2	8096	8.4	3472	17.1
Triflumizol	87460	11.7	44240	14.3	21582	8.1	9439	18.8	4010	21.8	2243	22.5	950	42.6
Triforina	11715	7.8	5630	7.2	3028	10.9	1142	18.4	620	13.9				
Triticonazol	52119	5.6	24498	7.4	12395	8.6	4928	7.9	2333	13.2	1355	15.7	598	21.8
Vamidotiona-sulfóxido	91217	8.6	45572	7.0	21913	8.9	8790	10.4	4176	7.7	2188	6.8		
Vamidotiona-sulfona	317212	12.2	158270	11.0	79467	12.0	31874	12.8	15840	16.5	7598	12.2	3241	16.1
Zoxamida	197466	5.0	98771	10.5	46885	12.1	19810	10.3	9422	11.6	5001	25.8	2232	28.8

**Tabela 31.** Médias das áreas das 6 injeções e RSD%, para as soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja, dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )													
	10.0		5.0		2.5		1.0		0.5		0.25		0.1	
	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)	Área Média	RSD (%)
Acefato	187298	9.1	92879	9.7	46920	9.4	18742	8.3	9123	11.6	4907	10.7	2016	14.0
Metamidofós	93123	9.4	45779	7.4	22405	6.8	9233	4.7	4393	3.8	2393	7.4	968	14.6
Acetamiprido	122644	9.2	60620	9.0	30380	10.2	12040	5.1	5851	7.6	3273	9.9	1212	19.1
Aldicarbe-sulfóxido	42952	5.8	19189	6.9	10411	9.0	3897	10.4	2185	20.9	1000	23.9		
Aldicarbe-sulfona	82817	9.3	40165	7.1	20040	6.5	8264	4.8	4038	14.9	2089	10.6	785	22.1
Azaconazol	99908	10.6	48802	8.8	24892	10.4	10026	6.2	5360	4.8	2591	24.6	1222	17.1
Azametifós	232470	5.6	116685	5.0	59557	4.9	23723	3.1	11825	6.3	6145	11.1	2368	7.9
Azinfós-metilico	28159	13.8	14150	15.1	7085	15.8	2968	20.6	1308	25.7	789	35.7	315	37.1
Azoxistrobina	349567	6.2	174801	6.6	86605	3.6	36471	6.5	17559	8.1	9913	8.2	3653	15.3
Bitertanol	9978	14.4	5017	16.5	2681	8.6	1195	27.4	497	47.0	293	71.0		
Boscalida	71229	9.9	35969	7.4	17977	9.7	7445	14.5	3846	11.3	1880	33.1		
Bromuconazol	46601	4.5	22224	6.0	11511	11.0	4666	12.0	2297	17.3	1183	26.1		
Bupirimato	163174	3.0	78129	5.5	40228	6.3	17252	10.6	8654	10.2	4504	15.3	1739	21.1
Etiirimol	170995	8.9	83143	7.4	43603	9.4	17218	6.2	8903	13.5	4354	13.9	1953	8.7
Butoprezina	98439	6.5	47281	6.9	23432	7.3	9338	11.6	4466	12.7	2265	8.4	988	38.9
Butocarboxim-sulfóxido	45283	2.7	21806	4.1	10591	10.5	4223	14.4	2256	11.7	1112	16.0	343	38.2
Butocarboxim-sulfona	66497	3.2	32365	3.0	16991	4.4	6596	7.5	3312	5.2	1718	13.8	696	14.9
Carbaril	80647	6.6	40206	3.2	20926	11.4	8791	14.2	4723	17.0	2630	10.7	1315	9.8
Carbendazim	272153	5.4	138661	5.7	69982	3.3	28684	3.5	14461	7.7	8274	8.6	4286	18.2
Carbofurano	302065	8.4	148801	8.2	75236	6.8	31015	8.9	14991	5.8	7995	10.0	3460	4.6
Carbofurano-3-hidroxi	91862	5.5	46081	7.3	23226	5.4	9632	5.6	4750	8.2	2283	10.5	1217	6.5
Carpropamido	135360	9.7	67498	5.6	36861	7.8	16168	12.3	7824	21.6	4391	21.0		
Clorbromurom	73653	6.3	37623	3.6	19544	10.1	8188	10.7	3680	13.8	2147	25.8	633	38.4
Clofentezina	53751	13.6	25470	5.4	13068	4.4	5208	16.1	2660	15.5	1182	27.9		
Clotianidina	60367	6.6	30273	6.9	15603	9.0	6144	2.1	2975	9.6	1625	11.0	759	17.8
Ciazofamida	145188	3.0	74290	3.4	36615	4.7	15087	4.3	7476	6.6	3726	13.3	1829	15.0
Cimoxanil	39116	5.9	20117	1.3	10109	7.8	4024	11.6	1939	6.5	1085	34.7	480	23.4
Ciproconazol	29385	11.9	14845	9.3	7281	6.8	3076	16.6	1526	18.5	876	26.6	338	21.9
Ciprodinil	116482	6.3	57441	6.1	29049	5.2	11712	7.5	5745	9.0	3004	14.9	1373	17.8
Demetom-O-sulfóxido	157802	8.2	76992	6.7	39370	9.4	16277	9.4	8597	10.5	3915	10.9	1638	15.9
Oxidemetom-metilico	340254	4.7	168637	6.1	82938	6.7	33988	3.0	16623	4.5	8909	7.1	3902	12.6
Demetom-S-metil.-sulfona	145606	3.6	74055	5.2	35983	6.2	15094	2.1	7561	11.4	3798	9.7	1653	7.3
Desmedifam	351721	6.2	176022	4.7	88070	5.5	35696	5.9	17439	6.5	8833	4.2	3735	10.7
Diclofluanaida	29643	7.1	14668	10.3	7222	13.1	2888	10.7	1623	20.6	871	28.7	326	24.4
Diclorvós	51148	6.5	25166	5.5	12832	8.7	4937	7.0	2498	3.7	1279	9.8	530	10.4
Triclorfom	57731	7.0	28471	7.5	14105	9.1	5958	5.2	3132	6.5	1604	12.9	799	9.5
Dicrotofós	31104	5.5	15900	6.4	8347	7.2	3449	23.8	1765	8.7	1021	15.8		
Dietofencarbe	285267	11.1	140477	8.6	72187	6.4	28675	8.6	13749	14.7	7430	12.9	2853	24.3
Difenoconazol	80690	9.6	39846	10.7	21007	11.0	8309	12.6	4054	21.0	1962	29.7	989	37.3
Dimetoato	71804	6.6	36825	8.3	18824	6.7	7819	6.8	4367	11.2	2464	13.4	1358	17.1
Ometoato	106764	5.5	54104	5.0	26589	7.8	11074	8.3	5317	8.7	2725	13.2		
Dimetomorfe	56823	4.7	27250	8.8	14086	10.4	5765	10.2	2839	19.0	1436	10.1	558	18.5
Dimoxistrobina	210039	3.3	104443	4.8	52250	2.2	22429	4.3	10466	9.6	5325	13.3	2135	10.9
Diniconazol	15957	11.9	7875	4.7	3701	18.8	1761	21.1	904	35.6				
Diuron	93199	6.0	48312	6.1	24383	2.7	9831	4.8	4921	8.1	2624	10.6	1181	15.4
Dodemorfe	123515	29.3	59851	26.5	29622	32.0	11398	33.1	5598	31.9	2523	43.5		
Epoxiconazol	145168	6.0	74235	6.3	38000	4.7	16335	7.4	9283	12.0	5671	16.6	3625	7.6
Etiofencarbe-sulfóxido	246446	7.0	122546	5.0	61082	3.7	24924	6.7	12564	10.0	6770	8.5	2740	16.9
Etiofencarbe-sulfona	179122	5.3	91924	7.5	44773	4.6	18105	7.4	8937	12.0	4886	19.9	1897	23.1
Etioprole	25447	10.3	12520	7.9	5887	13.7	2445	15.3	1039	15.8				
Etofemproxi	116181	30.7	57338	38.4	28004	42.9	11579	45.8	5567	49.3	3128	35.1		
Famoxadona	18686	10.2	10497	9.7	4788	16.5	2037	23.7	679	31.6	612	26.5		
Fenamidona	70993	8.1	36439	5.4	17228	11.3	6829	10.5	3566	8.5	1952	6.7		
Fenamifós	230991	7.8	118138	9.6	61269	7.6	24751	11.8	12968	10.9	5992	23.9	2933	19.0
Fenarimol	13568	9.0	6361	11.4	3357	8.2	1160	20.1	725	36.3				
Fenazaquim	140854	25.4	68002	25.2	35573	23.8	14189	20.5	7181	22.7	3937	17.3	1684	32.4
Fembuconazol	50715	5.6	24695	4.7	13707	3.1	5512	8.0	2548	10.8				
Fenexamido	40814	9.1	20570	4.9	10522	6.1	4695	15.6	2458	35.9	1238	22.0		
Fenoxicarbe	104183	9.6	51356	7.7	29281	9.5	15079	14.6	10180	29.3	7273	29.5	6113	36.5
Fempropidina	265215	4.9	132498	4.7	67151	6.8	28145	8.6	13884	6.1	7747	17.8	3994	21.4
Fempropimorfe	137733	22.2	66918	25.3	32877	26.5	13501	28.0	7212	31.1	3482	16.5	1640	10.6
Fempiroximato	161692	19.2	80275	19.9	40794	20.4	16006	22.5	7928	22.3	3971	25.0	1801	33.2
Fentiona	29507	8.4	14765	8.5	7369	7.4	2995	19.9						
Fentiona-sulfóxido	131532	8.4	65082	6.3	34003	6.7	13744	7.1	6451	7.2	3389	6.8	1454	15.2
Flufenaceto	261217	4.1	130966	4.7	65383	0.9	27828	7.9	13803	9.2	8146	5.7	3794	11.7
Fluquinconazol	24191	10.9	11883	17.5	6228	12.1	2142	14.9						
Flusilazol	90657	3.2	46336	5.8	22695	8.7	9359	7.9	4640	8.4	2869	18.3	1490	16.3
Flutolanil	276646	8.9	135969	8.8	67150	4.9	28110	7.1	14182	12.5	6980	8.0	3155	17.7
Flutriafol	55577	15.2	27872	12.9	13765	13.6	5249	17.4	2570	15.0	1418	29.6		
Fostiazato	197938	5.3	100328	6.1	50864	5.9	20018	6.3	10009	8.5	4916	8.4	2253	14.2
Furatiocarbe	274678	9.6	134101	10.6	67163	11.7	27482	14.9	13010	9.0	7151	13.0	3094	21.9
Halofenozida	51645	14.8	25632	11.1	12800	11.0	5488	15.8	2789	18.1	2026	24.0		
Hexaconazol	36887	4.9	18846	7.7	9015	6.8	4141	16.1	1999	17.2	1298	21.7		

Tabela 52. Continuação

Hexitiazox	45689	15.2	22106	11.8	10825	10.9	4362	18.6	1902	22.8	1077	28.7	581	23.1
Imazalil	27125	9.4	14035	13.6	7560	9.6	3112	22.7	1537	36.2				
Imidacloprido	41163	11.4	21187	13.6	10435	12.3	4070	9.1	2165	23.5	1358	14.7		
Indoxacarbe	27876	12.2	13833	11.6	6757	14.9	2718	18.1	1645	28.9	707	52.7		
lprovalicarbe	282063	5.8	139202	6.7	70333	7.6	28672	4.9	13620	8.2	7656	9.8	3047	14.7
Isoprothiolano	464381	9.0	230027	7.8	115792	6.0	47860	9.5	22914	9.5	12992	15.2	4929	14.5
Isoxaflutol	41076	5.6	20457	5.8	10434	7.6	4209	8.2	2261	17.2	1094	7.0		
Isoxationa	204104	6.1	103587	4.9	52436	4.3	21678	7.1	11637	7.6	5520	10.0	2476	11.3
Cresoxim-metílico	33960	7.7	16621	10.3	8892	15.4	3644	7.7	1829	15.3	945	30.3		
Linurom	73594	6.6	37573	5.5	18698	5.5	7555	5.6	4104	24.1	2367	18.9	851	34.7
Malationa	89248	5.3	42497	7.8	22106	8.9	8793	10.9	4334	11.1	2656	19.5	1257	11.4
Mefenaceto	368778	5.1	181354	5.2	91231	4.2	37878	8.4	18572	4.1	9334	4.8	3521	8.5
Mepanipirim	68411	3.2	32241	5.9	17047	6.4	6562	14.8	3789	17.4	1888	30.7	1131	26.5
Mefosfolam	114692	5.4	56917	6.1	29036	6.1	11562	2.8	5787	6.3	3065	13.1	1349	6.6
Mepronil	234076	11.1	115350	9.1	60262	7.5	24244	5.4	12538	10.7	6596	8.6	2435	13.0
Metalaxil	341159	5.9	169598	5.8	86724	3.7	35417	4.2	17058	5.5	9428	6.9	4007	12.7
Metconazol	41124	5.0	20403	2.6	10526	12.8	4053	15.0	2107	18.9	1084	25.7	536	31.6
Metidationa	64622	10.2	31328	8.7	16727	9.4	6661	14.4	3454	21.7	1866	20.3		
Metiocarbe	172727	5.5	88931	5.5	44368	2.6	19366	3.0	10256	6.3	5928	11.4	3523	8.3
Metiocarbe-sulfóxido	60456	8.7	29812	8.6	15080	8.2	6067	10.3	2803	14.9	1423	11.2	678	11.4
Metiocarbe-sulfona	149641	5.7	74175	4.8	37417	7.0	15241	3.3	7627	9.4	3862	14.6	1489	14.8
Metomil	44400	8.7	22884	10.0	11449	9.6	4564	10.8	2237	15.7	1171	11.5	483	18.8
Tiodicarbe	118212	10.7	58277	9.0	29159	11.7	11625	10.5	5460	10.6	2888	10.3	1232	31.2
Metobromurom	79239	5.4	39486	4.5	20188	8.0	8192	7.1	4577	14.6	2133	15.4	915	21.5
Metoxurom	88449	8.0	42631	9.2	21927	9.9	8505	4.6	4155	12.8	2178	9.7	913	10.7
Metoxifenozida	91360	8.2	47390	10.0	24184	8.7	9258	12.2	4647	13.3	2421	25.3	1266	33.6
Monocrotofós	35717	2.5	18008	4.1	9194	6.9	4106	10.0	2019	16.4	1140	18.8		
Monolinurom	105741	3.5	51730	4.8	27038	5.6	10358	9.0	5380	14.0	2726	12.2	1135	13.3
Miclobutanil	45717	10.0	23650	11.1	11832	11.6	5445	12.8	3119	18.4	1900	9.4	1303	27.9
Nitempiram	27886	7.5	13438	6.9	6911	12.0	2910	8.7	1384	16.6	749	20.2	343	15.5
Nuarimol	19366	7.6	9607	8.2	4860	15.3	2142	19.7	1187	32.2				
Oxadixil	97409	5.5	48293	3.6	25425	9.0	10064	7.2	4789	10.7	2334	14.0	956	21.2
Oxamil	74216	6.0	37580	4.6	18766	6.9	7521	4.4	3828	5.0	1790	15.6	792	18.0
Oxamil-óxima	72268	13.0	36559	11.3	18397	15.0	7371	13.2	3467	12.8	1969	13.1	846	10.3
Oxicarboxina	213235	11.3	105849	11.8	54524	11.1	21695	9.7	10727	13.2	5831	8.7	2405	22.2
Paclobutrazol	88724	5.5	44354	9.0	22753	6.8	8681	8.6	4032	19.6	2108	15.0	1014	22.1
Penconazol	59089	7.0	31297	9.3	14065	8.9	6642	11.6	3645	15.4	1498	13.0		
Pencicurom	441359	7.5	218789	4.9	112048	6.4	44034	9.4	21427	4.7	11428	10.1	5196	15.5
Femedifam	395121	6.1	194546	3.6	98240	5.3	40088	2.4	19086	3.5	10204	8.2	4136	17.6
Fosfamidona	67412	11.8	33001	10.2	16197	11.4	6673	10.5	3413	15.4	1861	15.9	711	21.9
Picoxistrobina	209150	3.7	104067	8.0	53437	7.4	21602	10.5	10600	10.1	5556	17.4	2375	18.8
Piperonil butóxido	550642	7.1	271154	7.6	138863	7.5	55927	10.8	28988	9.6	15652	11.3	7592	15.7
Pirimicarbe	252787	9.4	121184	10.5	61274	12.5	23922	8.0	11564	17.0	6115	7.2	2522	15.4
Pirimicarbe-desmetílico	111529	9.2	56167	6.7	28670	6.9	11457	10.2	5744	9.2	2956	15.1		
Procloráz	128820	13.4	65528	8.2	31582	16.8	11543	11.2	5331	16.4	2988	17.4	1522	23.5
Profenofós	140406	10.3	69501	6.5	34409	12.1	14619	10.8	7111	15.2	3796	12.3	1698	15.4
Propiconazol	31202	7.0	15625	5.0	8085	9.7	3226	19.0	1610	28.6	864	30.2		
Propoxur	71333	8.8	35502	7.4	18245	8.6	7590	8.8	3864	12.9	1852	14.7	945	22.8
Propizamida	53819	4.9	27570	3.9	13977	13.7	5478	7.3	2969	22.7	1392	16.8	716	29.9
Pimetrozina	252782	6.4	126124	4.4	63573	8.1	24932	6.1	12785	6.0	6256	8.1	2905	16.9
Piraclostrobina	230747	4.7	112266	5.8	58162	4.6	23372	5.6	11333	8.8	6093	11.9	2605	20.1
Piridabem	75357	13.9	37197	11.9	19296	14.0	7725	10.0	3560	24.8	2052	30.5	866	17.3
Piridafentiona	181835	9.1	91960	5.0	45593	6.1	18773	7.6	9062	11.4	4648	7.0	2129	31.0
Pirifenox	71586	10.6	30646	13.3	13616	28.4								
Pirimetanil	90421	4.4	44943	2.9	22528	3.5	9343	5.8	4426	7.7	2421	14.4		
Piriproxifeno	334444	10.7	164144	11.1	83384	12.8	33163	14.0	16101	14.7	8196	17.8	3300	21.2
EspinosadeA/D	46772	92.0	26957	58.0	19060	36.6	7505	39.6	3162	33.8				
Espirodiclofeno	49494	13.2	24722	14.8	12844	11.8	5446	14.9	2798	17.7	1650	19.1		
Espiroxamina	410544	5.7	200811	5.5	102378	7.1	40571	7.4	19905	7.2	10630	7.4	5332	11.9
Tebuconazol	67560	7.2	33690	5.6	16520	8.2	6407	9.1	3159	12.5	1700	23.6		
Tebufofenozida	191594	6.1	92676	7.4	47254	8.1	20012	11.5	8948	6.4	5347	20.1	1964	19.9
Tebufofempirade	49619	9.0	24132	11.8	12809	9.3	5018	18.4	2507	13.1	1380	16.2		
Tetraconazol	37998	5.6	18710	3.1	10016	16.7	3718	18.3	2085	12.8	1226	18.7		
Tiabendazol	203414	4.8	102579	4.2	51761	2.7	20876	7.4	10190	6.4	5499	8.2	2467	10.1
Tiacloprido	194193	7.9	94422	7.7	49255	12.3	19408	7.1	9509	11.3	5172	7.9	2174	15.5
Tiametoxam	65817	6.6	32425	9.2	16383	11.2	6758	8.9	3645	9.9	1730	8.4	810	8.3
Tiofanoxi-sulfóxido	18369	5.8	9277	9.1	4491	14.5	1772	10.3	921	20.8	491	27.0		
Tiofanoxi-sulfona	33846	9.4	17089	5.7	8529	8.6	3442	12.8	1833	20.4	1036	16.8		
Tiometom-sulfóxido	67524	9.7	33334	9.2	16431	10.9	6668	12.5	3498	13.6	1505	16.6		
Tiometom-sulfona	54351	6.1	27527	5.3	13836	5.1	5524	5.9	2361	30.0	1310	13.5		
Tolclofós-metílico	38365	10.9	19329	9.3	9767	6.0	3953	6.8	2294	14.1				
Tolilfluamida	120664	10.9	61663	9.6	29427	13.4	11411	13.5	6082	9.0	3926	10.8	2346	23.1
Triadimefom	56132	8.9	27752	7.7	14547	11.6	6009	15.4	2889	22.2	1401	18.6		
Triadimenol	16233	9.2	8024	5.6	3781	6.6	1695	26.4	961	26.0				
Triciclozol	198657	6.7	96512	5.7	47221	6.4	19478	10.4	9440	8.5	5039	15.3	2183	19.8
Trifloxistrobina	310345	4.0	148137	4.6	75459	6.7	29483	5.3	15071	8.2	7797	11.4	3018	15.1
Triflumizol	88676	11.7	42072	14.6	20749	16.6	8921	17.3	4119	14.8	2105	26.9	839	36.9
Triforina	11496	8.4	5535	5.4	2948	5.8	1119	17.6	587	14.0	333	14.4		
Triticonazol	48600	6.2	24221	4.9	13050	11.1	5028	6.7	2656	18.0	1286	17.8	664	24.4
Vamidotiona-sulfóxido	27127	6.2	12579	15.6	6452	14.4	2532	25.0	1347	25.5				
Vamidotiona-sulfona	317003	12.2	158526	11.9	79364	13.2	31222	13.0	15679	13.3	7952	10.4	3284	15.2
Zoxamida	187725	5.2	92082	9.6	47946	6.4	20583	10.4	9694	6.2	4866	15.8	2286	22.0

**Tabela 32.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em metanol.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acefato	2,9	1,6	0,8	0,4	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metamidofós	1,0	1,0	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Acetamiprido	2,0	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Aldicarbe-sulfóxido	1,4	1,0	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Aldicarbe-sulfona	2,1	0,7	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azaconazol	2,3	1,3	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azametifós	0,9	0,5	0,2	0,3	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Azinfós-metílico	2,6	2,4	0,9	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azoxistrobina	1,9	1,0	0,5	0,2	0,02	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Bitertanol	2,5	1,6	1,0	1,0				1,0	20,0	3,3	66,6
Boscalida	1,8	1,0	0,6	0,2	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Bromuconazol	1,8	1,1	0,7	0,2	0,2	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Bupirimato	2,8	1,8	0,8	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etirimol	2,0	1,2	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Buprofezina	3,0	1,1	0,5	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Butocarboxim-sulfóxido	1,4	1,3	1,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfona	1,2	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbaril	1,3	0,8	0,7	0,2	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Carbendazim	1,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano	2,5	1,0	0,5	0,2	0,2	0,04	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano-3-hidroxi	1,7	1,0	0,3	0,3	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Carpropamido	1,8	1,1	0,8	0,3	0,1	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Clorbromurom	1,1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Clofentezina	1,7	2,4	0,7	0,6	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Clotianidina	2,0	0,9	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ciazofamida	2,5	0,9	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Cimoxanil	3,3	1,0	0,6	0,4	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Ciproconazol	4,6	1,0	0,9	0,6	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Ciprodinil	1,9	0,9	0,4	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Demetom-O-sulfóxido	2,2	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Oxidemetom-metílico	1,1	0,8	0,4	0,1	0,04	0,03	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Demetom-S-metil. -sulfona	1,3	0,5	0,3	0,2	0,1	0,04	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Desmedifam	1,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Diclofuanida	2,2	1,5	0,3	0,4	0,4	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorvós	2,9	1,1	0,6	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Triclorfom	2,0	1,4	0,8	0,4	0,2	0,04		0,25	5,0	0,8	16,7
Dicrotofós	1,2	0,8	1,0	0,4	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Dietofencarbe	3,3	1,3	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Difenoconazol	2,3	1,3	0,8	0,7	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimetoato	2,1	0,7	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ometoato	1,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimetomorfe	1,5	0,9	0,6	0,2	0,1			0,5	10,0	1,7	33,3
Dimoxistrobina	1,4	0,8	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Diniconazol	2,8	2,6	1,0	0,4	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Diuron	1,2	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dodemorfe	6,3	4,3	1,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Epoxiconazol	0,9	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfóxido	2,1	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfona	1,6	1,3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Etioprole	2,6	1,8	1,2	0,7	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Etofemproxi	8,2	4,8	2,6	0,8	0,6	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Famoxadona	1,0	1,7	1,7	0,7	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenamidona	2,0	1,1	0,4	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fenamifós	2,9	1,4	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fenarimol	3,9	1,3	0,8	0,7				1,0	20,0	3,3	66,6
Fenazaquim	5,1	2,7	1,7	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fembuconazol	1,5	1,1	0,5	0,4				1,0	20,0	3,3	66,6
Fenexamido	2,7	1,5	0,8	0,3	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenoxicarbe	4,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropidina	1,3	0,6	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropimorfe	5,8	3,8	1,9	0,6	0,5	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Femproximato	6,5	2,3	1,3	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fentiona	2,2	1,4	0,7	0,7	0,6			0,5	10,0	1,7	33,3
Fentiona-sulfóxido	2,1	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Flufenaceto	1,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Fluquinconazol	5,0	1,6	1,7	0,4	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Flusilazol	1,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Flutolanil	2,3	1,2	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flutriafol	4,1	2,1	1,1	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fostiazato	2,0	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Furatiocarbe	2,7	1,0	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Halofenozida	5,0	2,1	0,8	0,5	0,2	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Hexaconazol	2,7	1,1	0,3	0,3	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Hexitiazox	4,7	1,7	0,7	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

Tabela 53. Continuação

Imazail	3,5	2,0	1,0	0,6				1,0	20,0	3,3	66,6
Imidacloprido	4,8	0,9	0,5	0,3				1,0	20,0	3,3	66,6
Indoxacarbe	3,1	1,3	0,2	0,8	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Iprovalicarbe	2,0	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Isoprotilano	2,8	1,2	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Isoxaflutol	3,3	1,5	0,6	0,4	0,3	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
Isoxationa	1,9	1,2	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Cresoxim-metílico	1,7	1,5	1,0	0,6	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Linurom	1,5	0,7	0,4	0,4	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Malationa	1,3	1,0	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Mefenaceto	1,9	0,5	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Mepanipirim	1,7	1,1	0,6	0,2	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Mefosfolam	1,6	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Mepronil	3,2	1,0	0,7	0,3	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metalaxil	1,4	0,5	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metconazol	2,0	1,4	0,7	0,3	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Metidationa	3,2	0,8	0,4	0,2	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Metiocarbe	1,1	1,1	0,3	0,1	0,03	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Metiocarbe-sulfóxido	2,2	0,8	0,4	0,3	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Metiocarbe-sulfona	2,5	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metomil	2,8	1,1	0,7	0,4	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiodicarbe	2,6	1,4	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metobromurom	2,1	0,6	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxurom	2,5	1,5	0,8	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxifenozida	3,4	1,9	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Monocrotófos	1,1	0,9	0,4	0,3	0,1	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Monolinurom	1,3	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Miclobutanil	3,1	1,5	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Nitempiram	2,9	1,4	0,7	0,3	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Nuarimol	1,9	1,1	0,5	0,5	0,6			0,5	10,0	1,7	33,3
Oxadixil	1,5	0,7	0,3	0,2	0,1			0,5	10,0	1,7	33,3
Oxamil	1,3	0,8	0,4	0,1	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Oxamil-óxima	2,5	1,0	0,9	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxicarboxina	2,2	1,1	0,5	0,3	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Paclobutrazol	1,8	1,6	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Penconazol	2,3	1,5	0,6	0,6	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Pencicurom	2,7	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Femedifam	1,6	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Fosfamidona	3,4	1,3	0,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Picoxistrobina	1,8	1,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Piperonil butóxido	2,9	1,2	0,5	0,2	0,1	0,03	0,01	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirimicarbe	2,9	1,0	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirimicarbe-desmetílico	3,1	1,5	0,7	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Procloráz	2,9	1,2	0,6	0,4	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Profenofós	2,9	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Propiconazol	3,4	0,9	0,9	0,4	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Propoxur	2,2	0,8	0,5	0,3	0,1	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Propizamida	1,0	1,2	0,7	0,1	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Pimetrozina	1,1	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Piraclostrobina	1,9	1,1	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piridabem	4,0	1,9	0,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piridafentiona	2,4	1,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirifenox	3,6	1,2	0,9	0,6	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Pirimetanil	1,1	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Piriproxifeno	3,3	1,3	0,6	0,3	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
EspinosadeA/D	7,9	4,3	2,2	0,9	0,6	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Espirodiclofeno	3,7	1,3	0,7	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Espiroxamina	2,6	1,1	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tebuconazol	1,2	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Tebufenozida	2,3	1,1	0,7	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Tebufempirade	3,1	1,1	0,6	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tetraconazol	2,7	1,0	0,6	0,4	0,3	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiabendazol	1,2	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiacloprido	2,1	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiametoxam	1,8	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiofanoxi-sulfóxido	1,5	1,3	0,6	0,5	0,4	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiofanoxi-sulfona	1,7	0,7	0,6	0,2	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Tiometom-sulfóxido	3,0	1,5	0,8	0,2	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiometom-sulfona	1,3	0,7	0,3	0,2	0,3	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Tolclofós-metílico	1,0	1,1	0,8	0,2	0,5			0,50	10,0	1,7	33,3
Tolilfluanaida	2,6	0,9	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triadimefom	2,1	1,3	0,5	0,4	0,1	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Triadimenol	3,4	0,8	1,2	0,5	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Triciclazol	1,8	1,0	0,8	0,3	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Trifloxistrobina	2,0	1,0	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triflumizol	4,9	1,8	1,0	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triforina	1,4	0,9	0,5	0,3	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Triticonazol	1,8	0,5	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Vamidotiona-sulfóxido	2,0	0,6	0,3	0,1	0,1	0,04		0,25	5,0	0,8	16,7
Vamidotiona-sulfona	2,7	1,3	0,6	0,4	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Zoxamida	2,7	1,5	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

<sup>1</sup>LOD<sub>i</sub>= 3 x RSD x C



**Tabela 33.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acefato	3,7	1,6	0,7	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Metamidofós	1,3	1,4	0,8	0,3	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Acetamiprido	2,6	1,1	0,6	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Aldicarbe-sulfóxido	0,7	0,7	0,3	0,4	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Aldicarbe-sulfona	3,0	1,3	0,8	0,2	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Azaconazol	3,4	1,5	0,5	0,3	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Azametifós	1,6	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Azinfós-metílico	2,9	0,8	0,6	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azoxistrobina	1,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Bitertanol	4,0	1,1	1,3	1,0	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Boscalida	3,9	0,4	0,7	0,4	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Bromuconazol	1,7	1,0	0,5	0,4	0,3	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Bupirimato	1,5	0,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etirimol	2,8	0,7	0,7	0,2	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Buprofezina	1,8	1,2	0,7	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfóxido	1,6	0,7	0,5	0,4	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Butocarboxim-sulfona	3,2	0,8	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbaril	0,8	1,0	0,9	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbendazim	2,4	1,0	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano	2,8	1,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano-3-hidroxi	1,3	1,3	0,5	0,1	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Carpropamido	1,7	0,6	0,5	0,2				1,0	20,0	3,3	66,6
Clorbromurom	2,1	0,5	0,8	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Clofentezina	3,5	1,3	1,1	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Clotianidina	3,2	1,8	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ciazofamida	1,5	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Cimoxanil	1,8	0,9	1,3	0,4	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Ciproconazol	4,2	1,7	1,2	0,3	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Ciprodinil	1,2	0,6	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Demetom-O-sulfóxido	2,8	1,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxidemetom-metílico	2,0	0,7	0,4	0,1	0,1	0,04	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Demetom-S-metil.-sulfona	2,8	0,7	0,2	0,1	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Desmedifam	1,8	1,0	0,3	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Diclofluanida	2,6	1,2	0,2	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Diclorvós	3,2	0,9	0,6	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Triclorfom	3,7	1,2	0,6	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dicrotofós	1,5	2,0	0,6	0,4	0,4	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Dietofencarbe	3,5	1,0	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Difenoconazol	3,4	1,4	0,7	0,5	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimetoato	1,6	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ometoato	3,1	1,2	0,5	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimetomorfe	1,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimoxistrobina	1,6	0,8	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Diniconazol	3,6	1,7	1,1	0,5				1,0	20,0	3,3	66,6
Diuron	1,8	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Dodemorfe	7,9	3,6	1,3	0,4	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Epoxiconazol	1,8	0,8	0,6	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfóxido	2,4	1,0	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfona	2,4	0,7	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiprole	3,3	2,1	1,4	0,4	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Etofemproxi	9,4	3,8	1,7	0,5	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Famoxadona	4,2	1,4	1,1	0,8	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenamidona	2,7	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fenamifós	2,2	1,6	0,7	0,3	0,2	0,2	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Fenarimol	2,5	1,6	1,2	0,7	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenazaquim	7,4	3,0	1,5	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fembuconazol	0,9	1,2	0,7	0,3	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenexamido	2,4	1,2	0,6	0,4	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenoxicarbe	2,6	1,1	0,7	0,8	0,4	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropidina	1,0	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropomorfe	7,3	2,9	1,4	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempiroximato	6,4	2,9	1,2	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fentiona	3,3	1,3	1,2	0,4	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Fentiona-sulfóxido	2,2	0,7	0,5	0,2	0,1	0,02	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Flufenaceto	1,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fluquinconazol	3,3	2,1	1,2	0,2	0,3			0,5	10,0	1,7	33,3
Flusilazol	2,0	0,5	0,7	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Flutolanil	2,1	0,7	0,5	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Flutriafol	6,0	2,6	1,3	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fostiazato	1,8	0,4	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Furatiocarbe	3,8	1,4	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Halofenozida	7,1	1,5	1,3	0,5	0,3	0,1		0,5	10,0	1,7	33,3
Hexaconazol	2,4	1,9	0,8	0,3	0,2	0,2		0,5	10,0	1,7	33,3
Hexitiazox	5,4	2,2	1,0	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

Tabela 54. Continuação

Imazalil	3.7	1.2	1.1	0.6	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Imidacloprido	5.4	1.8	1.0	0.2	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Indoxacarbe	6.0	2.0	0.8	0.9	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Iprovalicarbe	2.1	0.7	0.5	0.2	0.1	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Isoprotioloano	2.6	1.0	0.7	0.2	0.1	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Isoxaflutol	3.3	1.6	0.8	0.2	0.3	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Isoxationa	2.1	1.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.02	0.1	2.0	0.3	6.7
Cresoxim-metílico	2.4	1.0	0.6	0.7	0.1	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Linurom	2.8	1.0	0.7	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Malationa	2.3	1.4	0.4	0.1	0.3	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Mefenaceto	2.4	0.8	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Mepanipirim	2.1	1.0	0.3	0.4	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Mefosfolam	1.4	0.8	0.4	0.2	0.2	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Mepronil	2.6	1.2	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metalaxil	1.5	0.6	0.4	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Metconazol	1.6	0.9	0.8	0.3	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Metidationa	2.8	1.4	0.9	0.2	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Metiocarbe	2.4	0.6	0.5	0.2	0.1	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Metiocarbe-sulfóxido	2.6	0.8	0.8	0.4	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Metiocarbe-sulfona	2.1	0.9	0.5	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metomil	3.2	1.2	0.5	0.4	0.1	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Tiodicarbe	2.5	2.0	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metobromurom	2.1	0.7	0.1	0.1	0.2	0.04	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metoxurom	2.8	0.8	0.8	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Metoxifenoazida	2.2	1.0	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Monocrotofós	1.2	0.8	0.2	0.3	0.3	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Monolinurom	1.0	0.7	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Miclobutanil	3.6	2.2	1.0	0.3	0.3	0.2	0.03	0.1	2.0	0.3	6.7
Nitempiram	3.5	1.0	0.7	0.5	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Nuarimol	2.5	1.6	1.3	0.5				1.0	20.0	3.3	66.6
Oxadixil	1.1	0.9	0.5	0.2	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Oxamil	2.0	0.6	0.6	0.2	0.1	0.1	0.01	0.1	2.0	0.3	6.7
Oxamil-óxima	2.2	1.2	0.9	0.5	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Oxicarboxina	3.2	1.4	0.6	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Paclobutrazol	2.8	1.2	0.7	0.2	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Penconazol	2.7	0.9	0.9	0.3	0.3	0.4		0.25	5.0	0.8	16.7
Pencicurom	1.6	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.02	0.1	2.0	0.3	6.7
Femedifam	1.6	0.7	0.3	0.2	0.1	0.04	0.01	0.1	2.0	0.3	6.7
Fosfamidona	3.8	1.5	0.8	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Picoxistrobina	1.6	0.9	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Piperonil butóxido	3.7	1.1	0.6	0.3	0.1	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Pirimicarbe	2.3	1.1	1.0	0.4	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Pirimicarbe-desmetílico	3.4	1.4	0.7	0.3	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Procloráz	4.9	0.9	1.2	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Profenofós	3.8	1.3	0.9	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Propiconazol	3.0	1.9	0.6	0.5				1.0	20.0	3.3	66.6
Propoxur	1.8	0.7	0.4	0.2	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Propizamida	2.5	1.0	0.3	0.2	0.3	0.3	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Pimetrozina	2.6	1.0	0.5	0.2	0.1	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Piraclostrobina	1.1	0.8	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Piridabem	5.0	1.4	0.8	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Piridafentiona	1.4	0.8	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Pirifeno	3.8	2.8	2.7					2.0	40.0	6.7	133.2
Pirimetanil	1.0	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Piriproxifeno	4.2	1.6	0.8	0.3	0.2	0.1	0.03	0.1	2.0	0.3	6.7
EspinosadeA/D	9.9	4.5	1.8	0.7	0.4	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Espirodiclofeno	3.7	1.6	0.9	0.3	0.3	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Espiroxamina	1.9	0.8	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Tebuconazol	2.2	1.0	0.6	0.4	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Tebufenozida	3.0	0.9	0.4	0.2	0.2	0.1	0.03	0.1	2.0	0.3	6.7
Tebufempirade	2.7	0.9	0.7	0.4	0.4			0.5	10.0	1.7	33.3
Tetraconazol	2.6	1.4	0.6	0.3	0.4	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Tiabendazol	0.8	0.6	0.3	0.2	0.1	0.04	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Tiacloprido	2.7	0.9	0.6	0.3	0.2	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Tiametoxam	3.3	1.2	0.8	0.3	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Tiofanoxi-sulfóxido	1.6	0.7	0.9	0.4	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Tiofanoxi-sulfona	1.2	1.1	0.5	0.3	0.2	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Tiometom-sulfóxido	3.1	0.6	0.8	0.3	0.2	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Tiometom-sulfona	1.9	1.0	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Tolclofós-metílico	2.7	0.8	0.8	0.3	0.3			0.5	10.0	1.7	33.3
Tolilfluanida	4.1	0.6	0.9	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Triadimefom	2.2	0.9	0.9	0.2	0.1	0.2		0.25	5.0	0.8	16.7
Triadimenol	1.4	1.0	0.8	0.3	0.5			0.5	10.0	1.7	33.3
Triciclazol	1.6	1.4	0.8	0.2	0.2	0.1	0.04	0.1	2.0	0.3	6.7
Trifloxistrobina	1.9	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Triflumizol	3.5	2.1	0.6	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Triforina	2.3	1.1	0.8	0.6	0.2			0.5	10.0	1.7	33.3
Triticonazol	1.7	1.1	0.6	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Vamidotiona-sulfóxido	2.6	1.1	0.7	0.3	0.1	0.1		0.25	5.0	0.8	16.7
Vamidotiona-sulfona	3.7	1.7	0.9	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7
Zoxamida	1.5	1.6	0.9	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	2.0	0.3	6.7

LOD<sub>p</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 34.** Valores dos LOD e LOQ, do instrumento e do método, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Concentração das Soluções (ng mL <sup>-1</sup> )							LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> )	LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	10	5	2,5	1,0	0,5	0,25	0,1				
	Estimativa dos LOD <sup>1</sup> do Instrumento (ng mL <sup>-1</sup> )										
Acefato	2,7	1,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metamidofós	2,8	1,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Acetamiprido	2,8	1,3	0,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Aldicarbe-sulfóxido	1,7	1,0	0,7	0,3	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Aldicarbe-sulfona	2,8	1,1	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azaconazol	3,2	1,3	0,8	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azametifós	1,7	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Azinfós-metílico	4,1	2,3	1,2	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Azoxistrobina	1,9	1,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Bitertanol	4,3	2,5	0,6	0,8	0,7	0,5		0,25	5,0	0,8	16,7
Boscalida	3,0	1,1	0,7	0,4	0,2	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Bromuconazol	1,4	0,9	0,8	0,4	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Bupirimato	0,9	0,8	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etirimol	2,7	1,1	0,7	0,2	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Buprofezina	1,9	1,0	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfóxido	0,8	0,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfona	0,9	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbaril	2,0	0,5	0,9	0,4	0,3	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbendazim	1,6	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano	2,5	1,2	0,5	0,3	0,1	0,1	0,01	0,1	2,0	0,3	6,7
Carbofurano-3-hidroxi	1,7	1,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Carpropamido	2,9	0,8	0,6	0,4	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Clorbromurom	1,9	0,5	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Clofentezina	4,1	0,8	0,3	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Clotianidina	2,0	1,0	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ciazofamida	0,9	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Cimoxanil	1,8	0,2	0,6	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ciproconazol	3,6	1,4	0,5	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ciprodinil	1,9	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Demetom-O-sulfóxido	2,5	1,0	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxidemetom-metílico	1,4	0,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Demetom-S-metil.-sulfona	1,1	0,8	0,5	0,1	0,2	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Desmedifam	1,9	0,7	0,4	0,2	0,1	0,03	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Diclofluanida	2,1	1,5	1,0	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Diclorvós	1,9	0,8	0,7	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Triclorfom	2,1	1,1	0,7	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Dicrotofós	1,6	1,0	0,5	0,7	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dietofencarbe	3,3	1,3	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Difenoconazol	2,9	1,6	0,8	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Dimetoato	2,0	1,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Ometoato	1,6	0,8	0,6	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Dimetomorfe	1,4	1,3	0,8	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Dimoxistrobina	1,0	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Diniconazol	3,6	0,7	1,4	0,6	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Diuron	1,8	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Dodemorfe	8,8	4,0	2,4	1,0	0,5	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Epoxiconazol	1,8	1,0	0,4	0,2	0,2	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfóxido	2,1	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfona	1,6	1,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Etirole	3,1	1,2	1,0	0,5	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Etofemproxi	9,2	5,8	3,2	1,4	0,7	0,3		0,25	5,0	0,8	16,7
Famoxadona	3,1	1,5	1,2	0,7	0,5	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fenamidona	2,4	0,8	0,9	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Fenamifós	2,3	1,4	0,6	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fenarimol	2,7	1,7	0,6	0,6	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenazaquim	7,6	3,8	1,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fembuconazol	1,7	0,7	0,2	0,2	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Fenexamido	2,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fenoxicarbe	2,9	1,2	0,7	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropidina	1,5	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempropimorfe	6,7	3,8	2,0	0,8	0,5	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Fempiroximato	5,8	3,0	1,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fentiona	2,5	1,3	0,6	0,6				1,0	20,0	3,3	66,6
Fentiona-sulfóxido	2,5	0,9	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flufenaceto	1,2	0,7	0,1	0,2	0,1	0,04	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Fluquinconazol	3,3	2,6	0,9	0,5				1,0	20,0	3,3	66,6
Flusilazol	0,9	0,9	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flutolanil	2,7	1,3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Flutriafol	4,6	1,9	1,0	0,5	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Fostiazato	1,6	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Furatiocarbe	2,9	1,6	0,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Halofenozida	4,4	1,7	0,8	0,5	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Hexaconazol	1,5	1,2	0,5	0,5	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Hexitiazox	4,6	1,8	0,8	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

Tabela 55. Continuação

Imazail	2,8	2,0	0,7	0,7	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Imidacloprido	3,4	2,0	0,9	0,3	0,4	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Indoxacarbe	3,7	1,7	1,1	0,5	0,4	0,4		0,25	5,0	0,8	16,7
Iprovalicarbe	1,7	1,0	0,6	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Isoprotiolano	2,7	1,2	0,4	0,3	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Isoxaflutol	1,7	0,9	0,6	0,3	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Isoxationa	1,8	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Cresoxim-metílico	2,3	1,5	1,2	0,2	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Linurom	2,0	0,8	0,4	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Malationa	1,6	1,2	0,7	0,3	0,2	0,2	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Mefenaceto	1,5	0,8	0,3	0,3	0,1	0,04	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Mepanipirim	1,0	0,9	0,5	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Mefosfolam	1,6	0,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Mepronil	3,3	1,4	0,6	0,2	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metalaxil	1,8	0,9	0,3	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metconazol	1,5	0,4	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metidationa	3,1	1,3	0,7	0,4	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Metiocarbe	1,7	0,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	2,0	0,3	6,7
Metiocarbe-sulfóxido	2,6	1,3	0,6	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Metiocarbe-sulfona	1,7	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Metomil	2,6	1,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiodicarbe	3,2	1,4	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metobromurom	1,6	0,7	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxurom	2,4	1,4	0,7	0,1	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Metoxifenozida	2,5	1,5	0,7	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Monocrotofós	0,8	0,6	0,5	0,3	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Monolinurom	1,1	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Miclobutanil	3,0	1,7	0,9	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Nitempiram	2,2	1,0	0,9	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Nuarimol	2,3	1,2	1,1	0,6	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Oxadixil	1,7	0,5	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxamil	1,8	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxamil-óxima	3,9	1,7	1,1	0,4	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Oxicarboxina	3,4	1,8	0,8	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Paclobutrazol	1,6	1,3	0,5	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Penconazol	2,1	1,4	0,7	0,4	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Pencicurom	2,3	0,7	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Femedifam	1,8	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Fosfamidona	3,6	1,5	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Picoxistrobina	1,1	1,2	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piperonil butóxido	2,1	1,1	0,6	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirimicarbe	2,8	1,6	0,9	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirimicarbe-desmetílico	2,8	1,0	0,5	0,3	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Procloráz	4,0	1,2	1,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Profenofós	3,1	1,0	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Propiconazol	2,1	0,8	0,7	0,6	0,4	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Propoxur	2,6	1,1	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Propizamida	1,5	0,6	1,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pimetrozina	1,9	0,7	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piraclostrobina	1,4	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piridabem	4,2	1,8	1,1	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Piridafentiona	2,7	0,8	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Pirifenox	3,2	2,0	2,1					2,5	40,0	6,7	133,2
Pirimetanil	1,3	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Piriproxifeno	3,2	1,7	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
EspinosadeA/D	27,6	8,7	2,7	1,2	0,5			0,5	10,0	1,7	33,3
Espirodiclofeno	3,9	2,2	0,9	0,5	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Espiroxamina	1,7	0,8	0,5	0,2	0,1	0,1	0,04	0,1	2,0	0,3	6,7
Tebuconazol	2,2	0,8	0,6	0,3	0,2	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Tebufenozida	1,8	1,1	0,6	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tebufempirade	2,7	1,8	0,7	0,6	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tetraconazol	1,7	0,5	1,3	0,6	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiabendazol	1,4	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiacloprido	2,4	1,2	0,9	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiametoxam	2,0	1,4	0,8	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	2,0	0,3	6,7
Tiofanoxi-sulfóxido	1,7	1,4	1,1	0,3	0,3	0,2		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiofanoxi-sulfona	2,8	0,9	0,6	0,4	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiometom-sulfóxido	2,9	1,4	0,8	0,4	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tiometom-sulfona	1,8	0,8	0,4	0,2	0,5	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Tolclofós-metílico	3,3	1,4	0,5	0,2	0,2			0,5	10,0	1,7	33,3
Tolilfluanida	3,3	1,4	1,0	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triadimefom	2,7	1,1	0,9	0,5	0,3	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Triadimenol	2,8	0,8	0,5	0,8	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Triciclazol	2,0	0,8	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Trifloxistrobina	1,2	0,7	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triflumizol	3,5	2,2	1,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Triforina	2,5	0,8	0,4	0,5	0,2	0,1		0,25	5,0	0,8	16,7
Triticonazol	1,9	0,7	0,8	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Vamidotiona-sulfóxido	1,9	2,3	1,1	0,8	0,4			0,5	10,0	1,7	33,3
Vamidotiona-sulfona	3,7	1,8	1,0	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7
Zoxamida	1,6	1,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3	6,7

\*LOD<sub>1</sub> = 3 x RSD x C

**Tabela 35.** Valores dos LOD e LOQ, em **solvente** e nos **extratos da soja**, obtidos com **acetona** e com **acetonitrila**, para os compostos analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**.

Pesticida	LOD <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOD <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>i</sub> (ng mL <sup>-1</sup> ) e LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )					
	Metanol		Extrato 1 <sup>1</sup>		Extrato 2 <sup>2</sup>		Metanol		Extrato 1 <sup>1</sup>		Extrato 2 <sup>2</sup>	
	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOD <sub>i</sub>	LOD <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>	LOQ <sub>i</sub>	LOQ <sub>m</sub>
Acefato	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Metamidofós	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Acetamiprido	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Aldicarbe-sulfóxido	0,1	2,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Aldicarbe-sulfona	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Azaconazol	0,1	2,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Azametifós	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Azinfós-metílico	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Azoxistrobina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Bitertanol	1,0	20,0	0,5	10,0	0,25	5,0	3,3	66,6	1,7	33,3	0,8	16,7
Boscalida	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Bromuconazol	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Bupirimato	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Etirimol	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Buprofezina	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfóxido	0,1	2,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Butocarboxim-sulfona	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Carbaril	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Carbendazim	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Carbofurano	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Carbofurano-3-hidroxi	0,5	10,0	0,25	5,0	0,1	2,0	1,7	33,3	0,8	16,7	0,3	6,7
Carpropamido	0,25	5,0	1,0	20,0	0,25	5,0	0,8	16,7	3,3	66,6	0,8	16,7
Clorbromurom	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Clofentezina	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Clotianidina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Ciazofamida	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Cimoxanil	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Ciproconazol	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Ciprodinil	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Demetom-O-sulfóxido	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Oxidemetom-metílico	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Demetom-S-metil. -sulfona	0,1	2,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Desmedifam	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Diclofluanida	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Diclorvós	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Triclorfom	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Diclotofós	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Dietofencarbe	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Difenoconazol	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Dimetoato	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Ometoato	0,25	5,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Dimetomorfe	0,5	10,0	0,25	5,0	0,1	2,0	1,7	33,3	0,8	16,7	0,3	6,7
Dimoxistrobina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Diniconazol	0,5	10,0	1,0	20,0	0,5	10,0	1,7	33,3	3,3	66,6	1,7	33,3
Diuron	0,25	5,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Dodemorfe	0,1	2,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Epoconazol	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfóxido	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Etiofencarbe-sulfona	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Etiprole	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	1,7	33,3	1,7	33,3	1,7	33,3
Etofemproxi	0,25	5,0	0,5	10,0	0,25	5,0	0,8	16,7	1,7	33,3	0,8	16,7
Famoxadona	0,5	10,0	0,5	10,0	0,25	5,0	1,7	33,3	1,7	33,3	0,8	16,7
Fenamidona	0,1	2,0	0,25	5,0	0,25	5,0	0,3	6,7	0,8	16,7	0,8	16,7
Fenamifós	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fenarimol	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Fenazaquim	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fembuconazol	1,0	20,0	0,5	10,0	0,5	10,0	3,3	66,6	1,7	33,3	1,7	33,3
Fenexamido	0,5	10,0	0,5	10,0	0,25	5,0	1,7	33,3	1,7	33,3	0,8	16,7
Fenoxicarbe	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fempropidina	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fempropimorfe	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fempiroximato	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fentiona	0,5	10,0	0,5	10,0	1,0	20,0	1,7	33,3	1,7	33,3	3,3	66,6
Fentiona-sulfóxido	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Flufenaceto	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Fluquinconazol	0,5	10,0	0,5	10,0	1,0	20,0	1,7	33,3	1,7	33,3	3,3	66,6
Flusilazol	0,25	5,0	0,25	5,0	0,1	2,0	0,8	16,7	0,8	16,7	0,3	6,7
Flutolanil	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Flutriafol	0,25	5,0	0,1	2,0	0,25	5,0	0,8	16,7	0,3	6,7	0,8	16,7
Fostiazato	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Furatiocarbe	0,1	2,0	0,1	2,0	0,1	2,0	0,3	6,7	0,3	6,7	0,3	6,7
Halofenozida	0,25	5,0	0,5	10,0	0,25	5,0	0,8	16,7	1,7	33,3	0,8	16,7
Hexaconazol	0,5	10,0	0,5	10,0	0,25	5,0	1,7	33,3	1,7	33,3	0,8	16,7
Imidacloprido	1,0	20,0	0,25	5,0	0,25	5,0	3,3	66,6	0,8	16,7	0,8	16,7
Indoxacarbe	0,25	5,0	0,5	10,0	0,25	5,0	0,8	16,7	1,7	33,3	0,8	16,7

Tabela 56. Continuação

Hexitiazox	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Imazalil	1.0	20.0	0.5	10.0	0.5	10.0	3.3	66.6	1.7	33.3	1.7	33.3
Iprovalicarbe	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Isoprotilolano	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Isoxaflutol	0.5	10.0	0.25	5.0	0.25	5.0	1.7	33.3	0.8	16.7	0.8	16.7
Isoxationa	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Cresoxim-metílico	0.5	10.0	0.25	5.0	0.25	5.0	1.7	33.3	0.8	16.7	0.8	16.7
Linurom	0.25	5.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Malationa	0.1	2.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Mefenaceto	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Mepanipirim	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Mefosfolam	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Mepronil	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metalaxil	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metconazol	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Metidationa	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Metiocarbe	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Metiocarbe-sulfóxido	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Metiocarbe -sulfona	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metomil	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Tiodicarbe	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metobromurom	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metoxurom	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Metoxifenzozida	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Monocrotofós	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Monolinurom	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Miclobutanil	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Nitempiram	0.5	10.0	0.5	10.0	0.1	2.0	1.7	33.3	1.7	33.3	0.3	6.7
Nuarimol	0.5	10.0	1.0	20.0	0.5	10.0	1.7	33.3	3.3	66.6	1.7	33.3
Oxadixil	0.5	10.0	0.25	5.0	0.1	2.0	1.7	33.3	0.8	16.7	0.3	6.7
Oxamil	0.25	5.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Oxamil-óxima	0.1	2.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Oxicarboxina	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Paclobutrazol	0.1	2.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Penconazol	0.5	10.0	0.25	5.0	0.25	5.0	1.7	33.3	0.8	16.7	0.8	16.7
Pencicurom	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Femedifam	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Fosfamidona	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Picoxistrobina	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Piperonil butóxido	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Pirimicarbe	0.1	2.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Pirimicarbe-desmetílico	0.1	2.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Procloráz	0.25	5.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Profenofós	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Propiconazol	0.5	10.0	1.0	20.0	0.25	5.0	1.7	33.3	3.3	66.6	0.8	16.7
Propoxur	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Propizamida	0.25	5.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Pimetrozina	0.25	5.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Piraclostrobina	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Piridabem	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Piridafentiona	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Pirifenox	0.25	5.0	2.0	40.0	2.0	40.0	0.8	16.7	6.7	133.	6.7	133.
Pirimetanil	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Piriproxifeno	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
EspinosadeA/D	0.25	5.0	0.25	5.0	0.5	10.0	0.8	16.7	0.8	16.7	1.7	33.3
Espirodiclofeno	0.1	2.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.3	6.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Espiroxamina	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Tebuconazol	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Tebufenozida	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Tebufempirade	0.25	5.0	0.5	10.0	0.25	5.0	0.8	16.7	1.7	33.3	0.8	16.7
Tetraconazol	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Tiabendazol	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Tiacloprido	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Tiametoxam	0.25	5.0	0.25	5.0	0.1	2.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.3	6.7
Tiofanoxi-sulfóxido	0.25	5.0	0.5	10.0	0.25	5.0	0.8	16.7	1.7	33.3	0.8	16.7
Tiofanoxi-sulfona	0.5	10.0	0.25	5.0	0.25	5.0	1.7	33.3	0.8	16.7	0.8	16.7
Tiometom-sulfóxido	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Tiometom-sulfona	0.1	2.0	0.1	2.0	0.25	5.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.8	16.7
Tolclófós-metílico	0.5	10.0	0.5	10.0	0.5	10.0	1.7	33.3	1.7	33.3	1.7	33.3
Tolilfuanida	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Triadimefom	0.25	5.0	0.25	5.0	0.25	5.0	0.8	16.7	0.8	16.7	0.8	16.7
Triadimenol	0.5	10.0	0.5	10.0	0.5	10.0	1.7	33.3	1.7	33.3	1.7	33.3
Triciclazol	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Trifloxistrobina	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Triflumizol	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Triforina	0.5	10.0	0.5	10.0	0.25	5.0	1.7	33.3	1.7	33.3	0.8	16.7
Triticonazol	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Vamidotona-sulfóxido	0.25	5.0	0.25	5.0	0.5	10.0	0.8	16.7	0.8	16.7	1.7	33.3
Vamidotona-sulfona	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7
Zoxamida	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	2.0	0.3	6.7	0.3	6.7	0.3	6.7

<sup>1</sup> Extrato 1: Extrato obtido com acetona <sup>2</sup> Extrato 2: Extrato obtido com acetonitrila

## 4.2.2 Linearidade das Curvas Analíticas

### 4.2.2.1 GC-MS modo SIM

As equações das curvas analíticas, bem como o  $r^2$  e o intervalo linear, obtidos para os 52 pesticidas presentes nas soluções analíticas preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, e analisadas por GC-MS modo SIM, encontram-se, respectivamente nas Tabelas 3 do Apêndice 4, e Tabelas 57 e 58.

Observando-se a Tabela 57, onde os pesticidas encontravam-se no extrato 1 da soja, vê-se que cerca de 85% desses apresentaram coeficiente de determinação maior do que 0,99, e que a faixa de linearidade predominante (para cerca de 85% dos pesticidas) foi de 0,1 ou 0,25 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup>.

Comportamento muito semelhante foi verificado para os pesticidas presentes na solução preparada no extrato 2 da soja (Tabela 58), sendo que a faixa linear predominante foi a mesma, para cerca da mesma quantidade de compostos, e o percentual de pesticidas com  $r^2$  maior do que 0,99, foi de cerca de 88%.

Os pesticidas captana, DDE-p,p, fenotrim, folpete e permetrina mostraram coeficientes de determinação inferiores a 0,99, quando presentes em ambas soluções preparadas em extratos da soja.

Porém, os resultados apresentados pelos 52 pesticidas, quando em solução preparada com isooctano/tolueno 9:1 (Tabela 3 do Apêndice 3), foram muito diferentes daqueles descritos anteriormente para as soluções preparadas nos extratos da soja. Apenas 6 pesticidas (cerca de 12%) mostraram  $r^2$  de no mínimo 0,99, e intervalo linear de concentração entre 0,1 ou 0,25 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup> foi demonstrado por aproximadamente 65% dos compostos estudados.

Comparando-se os resultados apresentados pelos 52 pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, quando nas 3 diferentes soluções, vê-se claramente a influência positiva do efeito matriz sobre os parâmetros de intervalo linear e  $r^2$ , o que vêm em concordância com os melhores valores de LOD e LOQ, também quando em extratos da soja (item 4.2.1.1), por estes tornarem as respostas do sistema cromatográfico mais estáveis e as análises mais sensíveis, fornecendo respostas mais precisas.

**Tabela 36.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,5 - 5,0	0,9978	y = 13518x + 12187
Aldrim	0,1 - 5,0	0,9937	y = 148661x + 32362
Bifentrina	0,5 - 5,0	0,9926	y = 62870x + 14474
Bioaletrina	0,1 - 5,0	0,9974	y = 1495995x - 82871
Bioesmetrina	1,0 - 5,0	0,9550	y = 16564x + 17909
Captafol	0,5 - 5,0	0,9947	y = 8735,7x + 113453
Captana	0,1 - 5,0	0,9191	y = 187911x + 2247
Clorotalonil	0,1 - 5,0	0,9928	y = 1113924x - 141567
Cloropirifós	0,1 - 5,0	0,9963	y = 289287x - 17363
Cifenoctrina	0,1 - 5,0	0,9985	y = 696435x - 3124
Ciflutrina	0,1 - 5,0	0,9958	y = 482298x - 24515
Cialotrina-lambda	0,1 - 5,0	0,9944	y = 131677x - 11794
Cipermetrina	0,1 - 5,0	0,9983	y = 247410x + 32023
DDD-2,4	0,5 - 5,0	0,9930	y = 39853x + 6992
DDE-2,4	0,5 - 5,0	0,9954	y = 78115x - 7308
DDE-p,p	0,5 - 5,0	0,9309	y = 9976x + 11426
DDT-p,p	0,1 - 5,0	0,9927	y = 172987x + 4794
Deltametrina	0,1 - 5,0	0,9847	y = 596782x + 61226
Diclofluanida	0,1 - 5,0	0,9984	y = 207435x - 9064
Diclorana	0,1 - 5,0	0,9998	y = 1002194x - 36486
Dicofol	0,1 - 5,0	0,9966	y = 114995x - 2384,9
Dieldrim	0,25 - 5,0	0,9970	y = 149564x - 9410
Endossulfam-alfa	0,25 - 5,0	0,9900	y = 127214x - 9697
Endossulfam-beta	0,25 - 5,0	0,9946	y = 98758x - 6507
Endossulfam-sulfato	0,1 - 5,0	0,9954	y = 451954x - 31947
Endrim	0,5 - 5,0	0,9916	y = 11252x + 3647
Fenitrotona	0,1 - 5,0	0,9940	y = 509494x - 12365
Fenotrina	0,1 - 5,0	0,9553	y = 10599x + 8387
Fempropatrina	0,25 - 5,0	0,9940	y = 331876x - 34834
Fenvalerato	0,25 - 5,0	0,9961	y = 404919x - 77580
Flucitrinato	0,25 - 5,0	0,9923	y = 264351x - 8243
Fluvalinato	0,1 - 5,0	0,9922	y = 914151x + 11422
Folpete	0,25 - 5,0	0,9657	y = 94389x - 18415
HCH-alfa	0,1 - 5,0	0,9970	y = 392033x - 13370
HCH-beta	0,25 - 5,0	0,9925	y = 320180x - 24011
HCH-gama (Lindano)	0,1 - 5,0	0,9956	y = 383659x - 20963
Heptacloro	0,25 - 5,0	0,9956	y = 131546x - 12651
Heptacloroepóxido	0,1 - 5,0	0,9964	y = 180304x + 5330
Hexaclorobenzeno	0,1 - 5,0	0,9967	y = 1637078x - 72853
Metoxicloro <sup>†</sup>			
Mirex	0,5 - 5,0	0,9909	y = 45529x - 881
Parationa-etílica	0,1 - 5,0	0,9929	y = 329222x - 6508
Parationa-metílica	0,1 - 5,0	0,9946	y = 554758x - 13741
Permetrina	0,5 - 5,0	0,9824	y = 49179x + 15107
Protiofós	0,25 - 5,0	0,9918	y = 329224x + 17486
Quintozena	0,1 - 5,0	0,9934	y = 680128x - 51052
Tecnazeno	0,1 - 5,0	0,9984	y = 1536967x - 47189
Teflutrina	0,1 - 5,0	0,9969	y = 2024247x - 135518
Tetradifom	0,25 - 5,0	0,9977	y = 341027x - 24064
Tetrametrina	0,5 - 5,0	0,9852	y = 86661x - 4967
Tolilfluanida	0,1 - 5,0	0,9966	y = 703138x - 35852
Transflutrina	0,1 - 5,0	0,9966	y = 1115002x - 68746

<sup>†</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas



**Tabela 37.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,5 - 5,0	0,9970	y = 59267x + 14001
Aldrim	0,1 - 5,0	0,9973	y = 127354x + 56536
Bifentrina	0,1 - 5,0	0,9981	y = 61201x + 10858
Bioaletrina	0,1 - 5,0	0,9963	y = 1475086x + 113387
Bioresmetrina	0,1 - 5,0	0,9929	y = 13121x + 20079
Captafoi <sup>1</sup>			
Captana	0,1 - 5,0	0,9299	y = 112002x + 53928
Clortalonil	0,1 - 5,0	0,9971	y = 833980x - 137692
Clorpirifós	0,1 - 5,0	0,9974	y = 288178x + 15237
Cifentrina	0,1 - 5,0	0,9897	y = 646322x + 79308
Ciflutrina	0,1 - 5,0	0,9962	y = 378523x + 71047
Cialotrina-lambda	0,1 - 5,0	0,9986	y = 99525x + 9446
Cipermetrina	0,1 - 5,0	0,9948	y = 223064x + 50058
DDD-2,4	1,0 - 5,0	0,9955	y = 41019x - 9858
DDE-2,4	0,5 - 5,0	0,9957	y = 60939x + 20310
DDE-p,p	0,5 - 5,0	0,8975	y = 8807x + 12677
DDT-p,p	0,1 - 5,0	0,9995	y = 174530x + 17832
Deltametrina	0,1 - 5,0	0,9924	y = 387136x + 51332
Diclofluanida	0,1 - 5,0	0,9929	y = 192942x + 2814
Diclorana	0,1 - 5,0	0,9980	y = 1061607x + 37063
Dicofol	0,5 - 5,0	1,0000	y = 17862x - 10597
Dieldrim	0,25 - 5,0	0,9991	y = 130188x + 16199
Endossulfam-alfa	0,1 - 5,0	0,9946	y = 117644x + 10319
Endossulfam-beta	0,25 - 5,0	0,9991	y = 89795x + 8937
Endossulfam-sulfato	0,1 - 5,0	0,9967	y = 357232x + 46678
Endrim	1,0 - 5,0	1,0000	y = 10314x + 1044
Fenitrotiona	0,1 - 5,0	0,9952	y = 633209x - 36699
Fenotrina	0,1 - 5,0	0,8112	y = 8392x + 10431
Fempropatrina	0,1 - 5,0	0,9989	y = 316922x + 27241
Fenvalerato	0,1 - 5,0	0,9987	y = 351434x + 20511
Flucitrinato	0,1 - 5,0	0,9976	y = 212386x + 21858
Fluvalinato	0,1 - 5,0	0,9968	y = 625627x + 78999
Folpete	0,5 - 5,0	0,9583	y = 70605x + 3540
HCH-alfa	0,1 - 5,0	0,9963	y = 338961x + 54623
HCH-beta	0,1 - 5,0	0,9989	y = 281391x + 36912
HCH-gama (Lindano)	0,1 - 5,0	0,9975	y = 335659x + 35140
Heptacloro	0,25 - 5,0	0,9920	y = 117926x + 16900
Heptacloroepóxido	0,1 - 5,0	0,9938	y = 148800x + 20732
Hexaclorobenzeno	0,1 - 5,0	0,9968	y = 1327954x + 99648
Metoxicloro <sup>1</sup>			
Mirex	0,5 - 5,0	1,0000	y = 34967x + 15798
Parationa-etílica	0,1 - 5,0	0,9989	y = 380196x + 14481
Parationa-metílica	0,1 - 5,0	0,9984	y = 575021x + 13479
Permetrina	0,5 - 5,0	0,9832	y = 41609x + 19354
Protiofós	0,1 - 5,0	0,9968	y = 322579x + 34078
Quintozena	0,1 - 5,0	0,9995	y = 633934x + 24050
Tecnazeno	0,1 - 5,0	0,9993	y = 1488870x + 31556
Teflutrina	0,1 - 5,0	0,9987	y = 1672958x + 96100
Tetradifom	0,1 - 5,0	0,9965	y = 312592x + 41666
Tetrametrina	0,5 - 5,0	0,9914	y = 68736x + 20680
Tolilfluanida	0,1 - 5,0	0,9940	y = 651551x - 13370
Transflutrina	0,1 - 5,0	0,9988	y = 1002905x + 26952

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

#### 4.2.2.2 GC-MS/MS modo EI Positivo

As equações das curvas analíticas, bem como o  $r^2$  e o intervalo linear, obtidos para os pesticidas presentes nas soluções analíticas preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, e analisadas por GC-MS/MS modo EI positivo, encontram-se, respectivamente nas Tabelas 4 do Apêndice 4, e Tabelas 59 e 60.

Os coeficientes de determinação, para os pesticidas presentes na solução em isooctano/tolueno 9:1 (Tabela 4 do Apêndice 3), foram praticamente todos acima de 0,99. Na solução preparada no extrato 2 da soja (Tabela 60), foram acima de 0,99 para cerca de 82% dos pesticidas e para cerca de 72% daqueles presentes na solução preparada no extrato 1 da soja (Tabela 59).

Comparando-se o intervalo linear apresentado pelos pesticidas, quando analisados por GC-MS/MS modo EI positivo (Tabela 4 do Apêndice 3 e Tabelas 61 e 62) e por GC-MS/MS modo CI negativo (Tabela 5 do Apêndice 3 e Tabelas 59 e 60), vê-se, claramente, que o último modo mostrou-se mais sensível pois, em média, 77% dos pesticidas mostraram faixa linear entre 0,25 e 5,0 ng mL<sup>-1</sup>, e apenas uma média de 54% dos compostos apresentaram essa faixa linear, no modo EI positivo, principalmente considerando-se as soluções preparadas em isooctano/tolueno 9:1, onde no modo EI positivo a faixa foi de 1,0 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup>, ou seja, 4 vezes menos sensível que aquela obtida no modo CI negativo.

E ainda efetuando-se a comparação entre as análises realizadas por GC-MS modo SIM, onde a ionização também ocorre por CI negativo, com aquelas realizadas por GC-MS/MS modo CI negativo, onde evidencia-se o problema que pode ocorrer com a segunda ionização nas análises por MS/MS sendo que muitos pesticidas tornam-se neutros, sendo assim, não são detectados. Além disso, por ocorrer duas fragmentações (ionizações), a intensidade do segundo fragmento formado pode ser menor, o que pode determinar uma menor sensibilidade em relação ao GC-MS, onde ocorre apenas uma fragmentação, fazendo com que os íons se apresentem mais intensos. Isto é verificado ao comparar-se os intervalos lineares de ambas as técnicas, principalmente entre as soluções preparadas nos extratos da soja (Tabelas 57 e 58; 61 e 62).

**Tabela 38.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,5 – 5,0	0,9594	y = 37x + 14
Aldrim	0,25 – 5,0	0,9988	y = 52x - 4
Bifentrina	0,25 – 5,0	0,9933	y = 362x + 53
Bioaletrina <sup>1</sup>			
Bioresmetrina	0,5 -5,0	0,9680	y= 47x + 11
Captafoi <sup>1</sup>			
Captana <sup>1</sup>			
Clortalonil	0,5 – 5,0	0,9915	y = 55x - 4
Clorpirifós	0,25 – 5,0	0,9966	y = 88x + 10
Cifenoctrina <sup>1</sup>			
Ciflutrina	0,5 – 5,0	0,9980	y = 17x + 6
Cialotrina-lambda	0,25 – 5,0	0,9998	y = 59x + 16
Cipermetrina	0,5 – 5,0	0,9947	y= 13x + 9
DDD-2,4	0,25 – 5,0	0,9963	y = 380x + 10
DDE-2,4	0,25 – 5,0	0,9944	y = 245x + 17
DDE-p,p	0,25 – 5,0	0,9958	y = 279x + 13
DDT-p,p	0,25 – 5,0	0,9983	y = 167x + 25
Deltametrina	0,25 – 5,0	0,9878	y = 45x + 10
Diclofluanida	0,25 – 5,0	0,9974	y = 78x + 11
Diclorana	1,0 – 5,0	0,9879	y = 44x - 6
Dicofol	0,5 – 5,0	0,9879	y= 44x - 6
Dieldrim	0,5 – 5,0	0,9973	y = 10x + 8
Endossulfam-alfa	0,25 – 5,0	0,9972	y = 19x + 6
Endossulfam-beta	0,25 – 5,0	0,9838	y = 12x + 10
Endossulfam-sulfato	0,25 – 5,0	0,9914	y = 59x + 5
Endrim <sup>1</sup>			
Fenitrotiona	1,0 - 5,0	0,9757	y = 5x + 5
Fenotrina	0,25 – 5,0	0,7078	y = 49x + 146
Fempropatrina	0,25 – 5,0	0,9925	y = 59x + 17
Fenvalerato	0,25 – 5,0	0,9930	y = 47x + 13
Flucitrinato	0,5 – 5,0	0,9997	y = 42x + 18
Fluvalinato	0,5 – 5,0	0,9842	y = 7x + 5
Folpete	0,5 – 5,0	0,9624	y = 17x + 4
HCH-alfa	0,25 – 5,0	0,9970	y = 73x + 8
HCH-beta	1,0 – 5,0	0,9966	y = 58x + 6
HCH-gama (Lindano)	0,25 – 5,0	0,9972	y = 63x + 9
Heptacloro	0,25 – 5,0	0,9950	y = 76x + 7
Heptacloroepóxido	0,5 – 5,0	0,9995	y= 24x - 6
Hexaclorobenzeno	0,25 – 5,0	0,9926	y = 143x + 11
Metoxicloro	0,25 – 2,5	0,9830	y = 95x + 34
Mirex	0,25 – 5,0	0,9970	y = 213x + 22
Parationa-etílica	1,0 – 5,0	0,9987	y = 16x - 3
Parationa-metílica	1,0 – 5,0	0,9991	y = 28x - 3
Permetrina	0,5 – 5,0	0,9994	y = 46x + 19
Protiofós	0,25 – 5,0	0,9980	y = 48x + 12
Quintozena	0,1 – 5,0	0,9999	y = 21x + 6
Tecnazeno	0,1 – 5,0	0,9859	y = 25x - 4
Teflutrina	0,25 – 5,0	0,9934	y = 348x + 3
Tetradifom	0,5 – 5,0	0,9961	y = 15x + 3
Tetrametrina	0,25 – 5,0	0,9985	y = 67x + 13
Tolilfluanida	0,25 – 5,0	0,9884	y = 66x + 19
Transflutrina	0,25 – 5,0	0,9927	y = 108x + 7

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Tabela 39.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,1 – 5,0	0,9914	y = 42x + 6
Aldrim	0,5 – 5,0	1,0000	y = 48x + 4
Bifentrina	0,25 – 5,0	0,9992	y = 377x + 60
Bioaletrina <sup>1</sup>			
Bioresmetrina	0,5 – 5,0	0,9951	y = 48x + 8
Captafol <sup>1</sup>			
Captana <sup>1</sup>			
Clortalonil	0,5 – 5,0	0,9996	y = 55x + 3
Clorpirifós	0,25 – 5,0	0,9979	y = 85x + 8
Cifenotrina	0,5 – 5,0	0,9849	y = 40x + 21
Ciflutrina	0,5 – 5,0	0,9861	y = 19x + 6
Cialotrina-lambda	0,25 – 5,0	0,9990	y = 65x + 11
Cipermetrina	0,5 – 5,0	0,9939	y = 14x + 7
DDD-2,4	0,25 – 5,0	0,9992	y = 357x + 32
DDE-2,4	0,25 – 5,0	0,9998	y = 237x + 18
DDE-p,p	0,25 – 5,0	0,9999	y = 274x + 17
DDT-p,p	0,5 – 5,0	0,9992	y = 186x + 4
Deltametrina	1,0 – 5,0	0,9986	y = 44x + 8
Diclofluanida	0,25 – 5,0	0,9977	y = 85x + 1
Diclorana	0,25 – 5,0	0,9978	y = 44x + 4
Dicofol <sup>1</sup>			
Dieldrim	0,5 – 5,0	0,9929	y = 15x + 0
Endossulfam-alfa	0,5 – 5,0	0,9913	y = 19x + 7
Endossulfam-beta	0,25 – 5,0	0,9972	y = 11x + 5
Endossulfam-sulfato	0,25 – 5,0	0,9950	y = 60x + 3
Endrim <sup>1</sup>			
Fenitrotiona <sup>1</sup>			
Fenotrina	0,5 – 5,0	0,9890	y = 102x - 173
Fempropatrina	0,5 – 5,0	0,9972	y = 63x + 12
Fenvalerato	0,25 – 5,0	0,9873	y = 48x + 17
Flucitrinato	0,5 – 5,0	0,9999	y = 47x + 18
Fluvalinato	0,5 – 5,0	0,9772	y = 7x + 6
Folpete	0,5 – 5,0	0,9836	y = 20x - 3
HCH-alfa	0,5 – 5,0	0,9996	y = 79x + 12
HCH-beta	0,25 – 5,0	0,9929	y = 59x + 10
HCH-gama (Lindano)	0,5 – 5,0	0,9987	y = 66x + 5
Heptacloro	0,25 – 5,0	0,9990	y = 81x + 3
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>			
Hexaclorobenzeno	0,25 – 5,0	0,9996	y = 146x + 10
Metoxicloro	0,5 – 5,0	0,9966	y = 117x + 11
Mirex	0,25 – 5,0	0,9998	y = 215x + 11
Parationa-etílica	0,5 – 5,0	0,9805	y = 11x + 8
Parationa-metílica	0,25 – 5,0	0,9951	y = 26x + 7
Permetrina	0,5 – 5,0	0,9989	y = 50x + 12
Protiofós	0,25 – 5,0	0,9996	y = 51x + 4
Quintozena	0,25 – 5,0	0,9894	y = 24x + 10
Tecnazeno	0,5 – 5,0	0,9982	y = 24x + 7
Teflutrina	0,25 – 5,0	0,9999	y = 347x + 16
Tetradifom	1,0 – 5,0	1,0000	y = 15x + 5
Tetrametrina	0,25 – 5,0	0,9954	y = 72x + 17
Tolilfluanida	0,25 – 5,0	0,9997	y = 73x + 7
Transflutrina	0,25 – 5,0	0,9994	y = 106x + 8

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

#### 4.2.2.3 GC-MS/MS modo CI Negativo

As equações das curvas analíticas, bem como o  $r^2$  e o intervalo linear, obtidos para os pesticidas presentes nas soluções analíticas preparadas em isooctano/tolueno 9:1, e nos extratos 1 e 2 da soja, e analisadas por GC-MS/MS modo CI negativo, encontram-se, respectivamente nas Tabelas 5 do Apêndice 4, e Tabelas 61 e 62.

Avaliando-se os coeficientes de determinação presentes na Tabelas 5 do Apêndice 3 vê-se que, praticamente todos os pesticidas mostraram  $r^2$  no mínimo de 0,99, excetuando-se acrinatrina e clorotalonil. Já nas soluções preparadas nos extratos 1 e 2 da soja, o número de pesticidas com  $r^2$  menor do que 0,99 aumentou para 8 e para 19, respectivamente. Em termos de intervalo linear de concentração, para os pesticidas presentes nas 3 soluções, a maior parte dos pesticidas apresentou faixa linear de 0,25 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup>.

**Tabela 40.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,25 – 5,0	0,9781	y = 1412x - 65
Aldrim <sup>1</sup>			
Bifentrina	0,25 – 5,0	0,9950	y = 1310x + 58
Bioaletrina <sup>1</sup>			
Bioresmetrina <sup>1</sup>			
Captafol	0,25 – 5,0	0,9853	y = 117x + 93
Captana	0,25 – 5,0	0,9732	y = 109x + 96
Clortalonil	0,25 – 5,0	0,9985	y = 518x + 137
Clorpirifós	0,25 – 5,0	0,9955	y = 895x + 53
Cifenoctrina <sup>1</sup>			
Ciflutrina	0,5 – 5,0	0,7909	y = 9x - 7
Cialotrina-lambda	0,25 – 5,0	0,9931	y = 615x + 19
Cipermetrina <sup>1</sup>			
DDD-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-p,p	0,5 – 5,0	0,9963	y = 21x - 8
DDT-p,p <sup>1</sup>			
Deltametrina	0,5 – 5,0	0,9715	y = 38x - 6
Diclofluanida	0,25 – 5,0	0,9986	y = 307x + 50
Diclorana	0,5 – 2,5	0,9722	y = 20x - 7
Dicofol <sup>1</sup>			
Dieldrim <sup>1</sup>			
Endossulfam-alfa	0,25 – 5,0	0,9874	y = 235x + 7
Endossulfam-beta	0,25 – 5,0	0,9937	y = 134x + 8
Endossulfam-sulfato	0,25 – 5,0	0,9953	y = 1418x + 121
Endrim <sup>1</sup>			
Fenitrotrona	0,25 – 5,0	0,9964	y = 401x + 38
Fenotrina <sup>1</sup>			
Fempropatrina <sup>1</sup>			
Fenvalerato	0,25 – 5,0	0,9931	y = 1774x + 15
Flucitrinato	0,25 – 5,0	0,9951	y = 1735x + 48
Fluvalinato	0,25 – 5,0	0,9931	y = 116x + 6
Folpete <sup>1</sup>			
HCH-alfa	0,5 – 5,0	0,9636	y = 19x - 3
HCH-beta <sup>1</sup>			
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>			
Heptacloro <sup>1</sup>			
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>			
Hexaclorobenzeno	0,25 – 5,0	0,9920	y = 96x + 14
Metoxicloro <sup>1</sup>			
Mirex	0,5 – 5,0	0,9967	y = 19x - 8
Parationa-etílica	0,25 – 5,0	0,9968	y = 299x + 31
Parationa-metílica	0,25 – 5,0	0,9959	y = 279x + 29
Permetrina <sup>1</sup>			
Protiofós	0,25 – 5,0	0,9984	y = 1107x + 163
Quintozena	0,25 – 5,0	0,9989	y = 50x + 21
Tecnazeno	0,25 – 5,0	0,9919	y = 290x + 7
Teflutrina	0,25 – 5,0	0,9973	y = 2561x + 366
Tetradifom	0,25 – 5,0	0,9925	y = 752x + 55
Tetrametrina	0,25 – 5,0	0,9943	y = 481x + 5
Tolilfluanida	0,25 – 5,0	0,9942	y = 1267x + 82
Transflutrina	0,5 – 5,0	0,9957	y = 121x + 21

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Tabela 41.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,25 – 5,0	0,9871	y = 2539x - 193
Aldrim <sup>1</sup>			
Bifentrina	0,25 – 5,0	0,9855	y = 1570x - 139
Bioaletrina <sup>1</sup>			
Bioresmetrina <sup>1</sup>			
Captafol	0,25 – 5,0	0,9821	y = 669x - 134
Captana	0,25 – 5,0	0,9849	y = 708x - 127
Clortalonil	0,25 – 5,0	0,9878	y = 2346x - 514
Clorpirifós	0,25 – 5,0	0,9775	y = 1338x - 296
Cifenoctrina <sup>1</sup>			
Ciflutrina	0,5 – 5,0	0,9811	y = 15x - 8
Cialotrina-lambda	0,25 – 5,0	0,9937	y = 1044x - 31
Cipermetrina	0,5 – 5,0	0,9286	y = 11x - 7
DDD-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-p,p	0,5 – 5,0	0,9998	y = 39x + 8
DDT-p,p <sup>1</sup>			
Deltametrina	0,5 – 5,0	0,9901	y = 66x - 5
Diclofluanida	0,25 – 5,0	0,9769	y = 647x - 156
Diclorana	1,0 – 5,0	0,9783	y = 39x - 15
Dicofol <sup>1</sup>			
Dieldrim	0,5 – 5,0	0,9836	y = 14x - 8
Endossulfam-alfa	0,25 – 5,0	0,9910	y = 512x - 68
Endossulfam-beta	0,25 – 5,0	0,9843	y = 210x - 40
Endossulfam-sulfato	0,25 – 5,0	0,9884	y = 3105x - 445
Endrim <sup>1</sup>			
Fenitrotona	0,25 – 5,0	0,9873	y = 884x - 158
Fenotrina <sup>1</sup>			
Fempropatrina <sup>1</sup>			
Fenvalerato	0,25 – 5,0	0,9956	y = 2767x + 328
Flucitrinato	0,25 – 5,0	0,9955	y = 2822x + 112
Fluvalinato	0,25 – 5,0	0,9957	y = 213x + 14
Folpete <sup>1</sup>			
HCH-alfa	0,5 – 5,0	1,0	y = 16x - 41
HCH-beta <sup>1</sup>			
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>			
Heptacloro <sup>1</sup>			
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>			
Hexaclorobenzeno	0,25 – 5,0	0,9990	y = 316x + 63
Metoxicloro <sup>1</sup>			
Mirex	1,0 – 5,0	0,9783	y = 23x - 2
Parationa-etílica	0,25 – 5,0	0,9909	y = 632x - 90
Parationa-metílica	0,25 – 5,0	0,9894	y = 634x - 113
Permetrina <sup>1</sup>			
Protiofós	0,25 – 5,0	0,9746	y = 1628x - 281
Quintozena	0,25 – 5,0	0,9968	y = 229x - 17
Tecnazeno	0,25 – 5,0	0,9887	y = 557x - 109
Teflutrina	0,25 – 5,0	0,9973	y = 6961x - 269
Tetradifom	0,25 – 5,0	0,9980	y = 2126x + 99
Tetrametrina	0,25 – 5,0	0,9917	y = 697x - 47
Tolilfluanida	0,25 – 5,0	0,9829	y = 2168x - 437
Transflutrina	0,5 – 5,0	0,9911	y = 318x - 44

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

#### 4.2.2.4 LC-MS/MS modo ESI Positivo

As equações das curvas analíticas, bem como o  $r^2$  e o intervalo linear, obtidos para os 155 pesticidas presentes nas soluções analíticas preparadas em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja, analisadas por LC-MS/MS modo ESI positivo, encontram-se, respectivamente nas Tabelas 6 do Apêndice 4, e Tabelas 63 e 64.

A análise da solução preparada no extrato 1 da soja (Tabela 63) mostrou que 139 pesticidas (cerca de 90%) dos 155 presentes, apresentaram  $r^2$  acima de 0,999, e que cerca do mesmo percentual de compostos mostraram faixa linear de análise de 0,1 ou 0,25 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup>.

Resultados semelhantes foram verificados na análise da solução preparada no extrato 2 da soja (Tabela 64), sendo que 95% dos pesticidas apresentaram  $r^2$  acima de 0,999, com intervalos lineares também de 0,1 ou 0,25 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup>.

Os pesticidas presentes na solução preparada com metanol mostraram comportamento muito similar àqueles na solução do extrato 1 da soja.



**Tabela 42.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acefato	0,1 – 10,0	0,9996	y = 19700x + 410
Metamidofós	0,1 – 10,0	0,9998	y = 9487x + 1087
Acetamiprido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 12473x + 145
Aldicarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 5044x + 15
Aldicarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9992	y = 8652x - 518
Azaconazol	0,1 – 10,0	0,9997	y = 10143x - 14
Azametifós	0,1 – 10,0	0,9999	y = 24260x - 686
Azinfós-metílico	0,1 – 10,0	0,9998	y = 2880x - 77
Azoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 36930x - 1338
Bitertanol	0,5 – 10,0	0,9931	y = 1177x - 251
Boscalida	0,1 – 10,0	0,9997	y = 7245x - 312
Bromuconazol	0,25 – 10,0	0,9991	y = 4608x + 184
Bupirimato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 17432x - 128
Etrímol	0,1 – 10,0	0,9998	y = 17003x - 116
Buprofezina	0,1 – 10,0	0,9999	y = 9749x - 290
Butocarboxim-sulfóxido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 5609x + 2
Butocarboxim-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	y = 6732x + 53
Carbaril	0,1 – 10,0	0,9997	y = 8628x + 437
Carbendazim	0,1 – 10,0	0,9994	y = 28387x + 124
Carbofurano	0,1 – 10,0	1,0000	y = 31304x - 97
Carbofurano-3-hidroxi	0,25 – 10,0	0,9999	y = 9636x - 338
Carpropamido	0,25 – 10,0	0,9998	y = 13424x + 2892
Clorbromurom	0,1 – 10,0	0,9995	y = 7831x - 273
Clofentezina	0,25 – 10,0	0,9962	y = 4905x + 424
Clotianidina	0,1 – 10,0	1,0000	y = 6180x + 20
Ciazofamida	0,1 – 10,0	0,9997	y = 13427x + 246
Cimoxanil	0,25 – 10,0	1,0000	y = 4063x - 144
Ciproconazol	0,1 – 10,0	0,9991	y = 2977x + 37
Ciprodinil	0,1 – 10,0	0,9997	y = 11741x - 23
Demetom-O-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9999	y = 16349x - 464
Oxidemetom-metílico	0,1 – 10,0	0,9999	y = 34338x - 236
Demetom-S-metil. -sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14782x + 170
Desmedifam	0,1 – 10,0	0,9998	y = 36054x - 1034
Diclofluanida	0,1 – 10,0	0,9998	y = 2960x + 23
Diclorvós	0,25 – 10,0	1,0000	y = 5244x - 40
Triclorfom	0,25 – 10,0	0,9999	y = 5890x + 12
Diclotofós	0,25 – 10,0	0,9996	y = 3283x - 245
Dietofencarbe	0,1 – 10,0	1,0000	y = 28571x + 109
Difenoconazol	0,25 – 10,0	0,9992	y = 7998x + 111
Dimetoato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 7431x - 3
Ometoato	0,25 – 10,0	0,9989	y = 10965x + 797
Dimetomorfe	0,1 – 10,0	0,9994	y = 5800x - 276
Dimoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 21315x + 94
Diniconazol	0,5 – 10,0	0,9998	y = 1622x - 2
Diuron	0,1 – 10,0	0,9999	y = 9515x + 292
Dodemorfe	0,1 – 10,0	0,9995	y = 14737x + 406
Epoconazol	0,1 – 10,0	0,9998	y = 14634x + 3036
Etiofencarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 24868x - 208
Etiofencarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 18695x + 110
Etiprole	0,5 – 10,0	0,9955	y = 2570x - 416
Etofemproxi	0,5 – 10,0	0,9998	y = 13521x + 428
Famoxadona	0,5 – 10,0	0,9990	y = 1907x - 203
Fenamidona	0,25 – 10,0	0,9988	y = 7456x - 350
Fenamifós	0,1 – 10,0	0,9999	y = 24547x - 511
Fenarimol	0,5 – 10,0	0,9989	y = 1404x - 102
Fenazaquim	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14312x - 168
Fembuconazol	0,25 – 10,0	0,9998	y = 5214x - 248
Fenexamido	0,5 – 10,0	0,9997	y = 4088x + 20
Fenoxicarbe	0,1 – 10,0	0,9971	y = 10332x + 4614
Fempropidina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 26497x + 699
Fempropimorfe	0,1 – 10,0	0,9999	y = 15851x + 541
Fempiroximato	0,1 – 10,0	0,9998	y = 16141x - 516
Fentiona	0,5 – 10,0	0,9994	y = 2812x + 7
Fentiona-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9997	y = 13856x - 461
Flufenaceto	0,1 – 10,0	0,9999	y = 25877x + 1101
Fluquinconazol	0,5 – 10,0	0,9997	y = 2545x - 29
Flusilazol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 8859x + 706
Flutolanil	0,1 – 10,0	0,9999	y = 28251x - 555
Flutriafol	0,1 – 10,0	0,9992	y = 5772x - 155
Fostiazato	0,1 – 10,0	0,9998	y = 20550x - 555
Furatiocarbe	0,1 – 10,0	1,0000	y = 27050x + 133
Halofenozida	0,25 – 10,0	0,9994	y = 4813x + 348
Hexaconazol	0,25 – 10,0	0,9999	y = 3841x + 201
Hexitiazox	0,1 – 10,0	1,0000	y = 4265x + 79
Imazalil	0,25 – 10,0	0,9992	y = 2732x + 334
Imidacloprido	0,25 – 10,0	0,9999	y = 4236x - 66

Tabela 63. Continuação

Indoxacarbe	0,25 – 10,0	0,9986	$v = 2833x - 112$
Iprovalicarbe	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 28790x - 355$
Isoprotioloano	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 47907x - 1426$
Isoxafitolo	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 4290x + 158$
Isoxationa	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 21296x + 260$
Cresoxim-metilico	0,25 – 10,0	0,9985	$v = 3429x + 15$
Linurom	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 7553x + 143$
Malationa	0,1 – 10,0	0,9985	$v = 9238x - 208$
Mefenaceto	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 37664x + 257$
Mepanipirim	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 6931x + 10$
Mefosfolam	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 11848x - 326$
Mepronil	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 24000x - 328$
Metalaxil	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 34838x + 133$
Metconazol	0,25 – 10,0	0,9988	$v = 4406x - 44$
Metidationa	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 6481x + 278$
Metiocarbe	0,25 – 10,0	0,9994	$v = 18250x + 550$
Metiocarbe-sulfóxido	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 6088x - 73$
Metiocarbe-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 15456x - 34$
Metomil	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 4394x + 80$
Tiodicarbe	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 12089x - 533$
Metobromurom	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 8056x + 39$
Metoxurom	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 8954x - 53$
Metoxifenoziada	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 9736x - 122$
Monocrotofós	0,25 – 10,0	0,9975	$v = 3900x + 19$
Monolinurom	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 10986x - 223$
Miclobutanil	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 4598x + 829$
Nitempiram	0,5 – 10,0	0,9993	$v = 2853x - 6$
Nuarimol	0,5 – 10,0	0,9986	$v = 1948x + 34$
Oxadixil	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 9914x - 100$
Oxamil	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 7577x - 132$
Oxamil-óxima	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 8939x + 149$
Oxicarboxina	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 21650x - 145$
Paclobutrazol	0,25 – 10,0	0,9997	$v = 8820x - 248$
Penconazol	0,25 – 10,0	0,9995	$v = 6169x + 387$
Pencicurom	0,1 – 10,0	0,9996	$v = 45825x - 833$
Femedifam	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 40581x - 1087$
Fosfamidona	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 6863x - 236$
Picoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 21779x + 334$
Piperonil butóxido	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 53024x + 3776$
Pirimicarbe	0,1 – 10,0	0,9982	$v = 24925x - 1077$
Pirimicarbe-desmetílico	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 11705x - 296$
Procloráz	0,1 – 10,0	0,9977	$v = 12822x - 664$
Profenofós	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 14216x + 0$
Propiconazol	1,0 – 10,0	0,9999	$v = 3116x + 166$
Propoxur	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 7410x + 324$
Propizamida	0,1 – 10,0	0,9996	$v = 5366x + 165$
Pimetrozina	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 27211x - 268$
Piraclostrobina	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 23263x + 534$
Piridabem	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 7775x - 73$
Piridafentiona	0,1 – 10,0	0,9996	$v = 18978x - 591$
Pirifenox	2,5 – 10,0	0,9949	$v = 7456x - 3151$
Pirimetanil	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 9201x + 33$
Piriproxifeno	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 32148x + 777$
EspinosadeA/D	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 7313x - 68$
Espirodiclofeno	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 4853x + 461$
Espiroxamina	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 40113x - 183$
Tebuconazol	0,1 – 10,0	0,9992	$v = 6912x - 135$
Tebufenozida	0,1 – 10,0	0,9993	$v = 18761x + 864$
Tebufempirade	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 4887x + 381$
Tetraconazol	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 3635x + 369$
Tiabendazol	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 21434x + 719$
Tiacloprido	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 19281x - 475$
Tiametoxam	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 6911x - 84$
Tiofanoxi-sulfóxido	0,5 – 10,0	0,9999	$v = 1814x - 47$
Tiofanoxi-sulfona	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 3564x - 70$
Tiometom-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9997	$v = 6936x - 261$
Tiometom-sulfona	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 5638x - 170$
Tolclofós-metilico	0,25 – 10,0	0,9996	$v = 4077x + 244$
Tolilfluaniada	0,1 – 10,0	0,9994	$v = 11073x + 975$
Triadimefom	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 5881x - 123$
Triadimenol	0,25 – 10,0	0,9996	$v = 1679x + 96$
Triciclazol	0,1 – 10,0	0,9996	$v = 20332x - 192$
Trifloxistrobina	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 31136x - 54$
Triflumizol	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 8752x + 82$
Triforina	0,5 – 10,0	0,9993	$v = 1164x + 3$
Triticonazol	0,1 – 10,0	0,9991	$v = 5180x - 286$
Vamidotiona-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 9159x - 408$
Vamidotiona-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 31717x - 30$
Zoxamida	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 19757x - 387$

**Tabela 43.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acefato	0,1 – 10,0	1,0000	y = 18702x - 1
Metamidofós	0,1 – 10,0	0,9999	y = 9299x - 235
Acetamiprido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 12252x - 152
Aldicarbe-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9970	y = 4255x - 378
Aldicarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9998	y = 8253x - 214
Azaconazol	0,1 – 10,0	0,9998	y = 9937x + 75
Azametifós	0,1 – 10,0	1,0000	y = 23227x + 477
Azinfós-metílico	0,1 – 10,0	0,9999	y = 2813x + 48
Azoxistrobina	0,1 – 10,0	1,0000	y = 34881x + 517
Bitertanol	0,25 – 10,0	0,9995	y = 989x + 104
Boscalida	0,1 – 10,0	1,0000	y = 7112x + 212
Bromuconazol	0,25 – 10,0	0,9994	y = 4635x - 123
Bupirimato	0,1 – 10,0	0,9995	y = 16169x + 114
Etrímol	0,1 – 10,0	0,9997	y = 17007x + 156
Buprofezina	0,1 – 10,0	0,9996	y = 9823x - 554
Butocarboxim-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9995	y = 4518x - 259
Butocarboxim-sulfona	0,1 – 10,0	0,9998	y = 6622x + 5
Carbaril	0,1 – 10,0	0,9999	y = 7986x + 672
Carbendazim	0,1 – 10,0	0,9999	y = 27125x + 1661
Carbofurano	0,1 – 10,0	0,9999	y = 30101x + 159
Carbofurano-3-hidroxi	0,1 – 10,0	1,0000	y = 9165x + 243
Carpropamido	0,25 – 10,0	0,9995	y = 13337x + 1896
Clorbromurom	0,1 – 10,0	0,9997	y = 7359x + 438
Clofentezina	0,25 – 10,0	0,9993	y = 5356x - 295
Clotianidina	0,1 – 10,0	0,9999	y = 6027x + 159
Ciazofamida	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14531x + 434
Cimoxanil	0,1 – 10,0	0,9998	y = 3918x + 151
Ciproconazol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 2932x + 84
Ciprodinil	0,1 – 10,0	0,9999	y = 11617x + 3
Demetom-O-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9998	y = 15694x + 130
Oxidemetom-metílico	0,1 – 10,0	0,9999	y = 33973x - 303
Demetom-S-metil. -sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14566x + 272
Desmedifam	0,1 – 10,0	1,0000	y = 35160x + 167
Diclofluanida	0,1 – 10,0	0,9999	y = 2953x + 14
Diclorvós	0,1 – 10,0	0,9999	y = 5108x - 65
Triclorfom	0,1 – 10,0	0,9999	y = 5739x + 106
Dicrotofós	0,25 – 10,0	0,9998	y = 3085x + 368
Dietofencarbe	0,1 – 10,0	0,9999	y = 28465x - 22
Difenoconazol	0,1 – 10,0	0,9998	y = 8042x + 178
Dimetoato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 7124x + 801
Ometoato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 10680x + 171
Dimetomorfe	0,1 – 10,0	0,9996	y = 5648x - 76
Dimoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9999	y = 20954x + 232
Diniconazol	0,5 – 10,0	0,9992	y = 1586x + 11
Diuron	0,1 – 10,0	0,9997	y = 9328x + 565
Dodemorfe	0,1 – 10,0	0,9997	y = 12344x - 670
Epoxiconazol	0,1 – 10,0	1,0000	y = 14321x + 2172
Etiofencarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	1,0000	y = 24585x + 192
Etiofencarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9998	y = 17959x + 306
Etiprole	0,5 – 10,0	0,9998	y = 2568x - 292
Etofemproxi	0,25 – 10,0	0,9999	y = 11611x - 285
Famoxadona	0,25 – 10,0	0,9956	y = 1895x + 137
Fenamidona	0,25 – 10,0	0,9997	y = 7129x - 37
Fenamifós	0,1 – 10,0	0,9998	y = 23057x + 1557
Fenarimol	0,5 – 10,0	0,9987	y = 1356x - 117
Fenazaquim	0,1 – 10,0	0,9997	y = 13987x + 110
Fembuconazol	0,25 – 10,0	0,9992	y = 5026x + 303
Fenexamido	0,25 – 10,0	0,9999	y = 4038x + 427
Fenoxicarbe	0,1 – 10,0	0,9989	y = 9821x + 4775
Fempropidina	0,1 – 10,0	1,0000	y = 26381x + 1166
Fempropimorfe	0,1 – 10,0	0,9997	y = 13710x - 275
Fempiroximato	0,1 – 10,0	1,0000	y = 16156x - 21
Fentiona	0,5 – 10,0	1,0000	y = 2938x + 97
Fentiona-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9999	y = 13113x + 275
Flufenaceto	0,1 – 10,0	1,0000	y = 25981x + 1200
Fluquinconazol	0,5 – 10,0	0,9996	y = 2419x - 42
Flusilazol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 9046x + 430
Flutolanil	0,1 – 10,0	0,9999	y = 27570x - 183
Flutriafol	0,25 – 10,0	1,0000	y = 5578x - 153
Fostiazato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 19811x + 426
Furatiocarbe	0,1 – 10,0	0,9998	y = 27381x - 449
Halofenozida	0,25 – 10,0	0,9998	y = 5112x + 329
Hexaconazol	0,25 – 10,0	0,9997	y = 3665x + 272
Hexitiazox	0,1 – 10,0	0,9996	y = 4563x - 252
Imazalil	0,25 – 10,0	0,9994	y = 2683x + 460
Imidacloprido	0,25 – 10,0	0,9998	y = 4114x + 198

Tabela 64. Continuação

Indoxacarbe	0,25 – 10,0	0,9998	$y = 2779x + 6$
Iprovalicarbe	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 28132x + 35$
Isoprotilano	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 46301x + 423$
Isoxafitofol	0,25 – 10,0	1,0000	$y = 4090x + 133$
Isoxationa	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 20352x + 1090$
Cresoxim-metílico	0,25 – 10,0	0,9997	$y = 3366x + 182$
Linurom	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 7343x + 379$
Malationa	0,1 – 10,0	0,9994	$y = 8846x - 40$
Mefenaceto	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 36771x - 122$
Mepanipirim	0,1 – 10,0	0,9990	$y = 6761x + 36$
Mefosfolam	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 11439x + 151$
Mepronil	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 23285x + 706$
Metalaxil	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 34006x + 769$
Metconazol	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 4101x + 68$
Metidationa	0,25 – 10,0	0,9996	$y = 6406x + 222$
Metiocarbe	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 17137x + 1930$
Metiocarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 6040x - 79$
Metiocarbe-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 14932x + 74$
Metomil	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 4452x + 150$
Tiodicarbe	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 11817x - 258$
Metobromurom	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 7886x + 304$
Metoxurom	0,1 – 10,0	0,9997	$y = 8816x - 261$
Metoxifenoazida	0,1 – 10,0	0,9996	$y = 9159x + 472$
Monocrotofós	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 3540x + 325$
Monolinurom	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 10537x + 32$
Miclobutanil	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 4497x + 850$
Nitempiram	0,1 – 10,0	0,9996	$y = 2768x + 8$
Nuarimol	0,1 – 10,0	0,9996	$y = 1896x + 283$
Oxadixil	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 9725x + 157$
Oxamil	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 7429x + 106$
Oxamil-óxima	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 7229x + 141$
Oxicarboxina	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 21262x + 405$
Paclobutrazol	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 8885x - 38$
Penconazol	0,1 – 10,0	0,9987	$y = 5907x + 435$
Pencicuro	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 44058x + 250$
Femedifam	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 39418x - 189$
Fosfamidona	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 6717x - 101$
Picoxistrobina	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 20857x + 457$
Piperonil butóxido	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 54751x + 1340$
Pirimicarbe	0,1 – 10,0	0,9996	$y = 25206x - 1195$
Pirimicarbe-desmetílico	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 11145x + 283$
Procloráz	0,1 – 10,0	0,9997	$y = 12977x - 541$
Profenofós	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 13989x + 123$
Propiconazol	0,25 – 10,0	0,9999	$y = 3109x + 126$
Propoxur	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 7099x + 282$
Propizamida	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 5381x + 256$
Pimetrozina	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 25262x + 76$
Piraclostrobina	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 22964x + 32$
Piridabem	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 7513x + 96$
Piridafentiona	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 18187x + 299$
Pirifenox	2,5 – 10,0	0,9981	$y = 7795x - 6854$
Pirimetanil	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 9018x + 99$
Piriproxifeno	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 33389x - 478$
EspinosadeA/D	0,5 – 10,0	0,9760	$y = 4413x + 3921$
Espirodiclofeno	0,25 – 10,0	0,9999	$y = 4899x + 442$
Espiroxamina	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 40905x - 191$
Tebuconazol	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 6762x - 134$
Tebufenozida	0,1 – 10,0	0,9997	$y = 19053x - 126$
Tebufempirade	0,25 – 10,0	0,9997	$y = 4932x + 87$
Tetraconazol	0,25 – 10,0	0,9997	$y = 3771x + 193$
Tiabendazol	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 20323x + 506$
Tiacloprido	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 19329x + 16$
Tiametoxam	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 6546x + 128$
Tiofanoxi-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9999	$y = 1841x - 19$
Tiofanoxi-sulfona	0,25 – 10,0	1,0000	$y = 3373x + 141$
Tiometom-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 6744x - 116$
Tiometom-sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	$y = 5451x + 9$
Tolclofós-metílico	0,5 – 10,0	1,0000	$y = 3810x + 265$
Tolilfluana	0,1 – 10,0	0,9996	$y = 12052x + 329$
Triadimefom	0,25 – 10,0	0,9998	$y = 5585x + 204$
Triadimenol	0,5 – 10,0	0,9993	$y = 1616x - 2$
Triciclazol	0,1 – 10,0	0,9997	$y = 19808x - 679$
Trifloxistrobina	0,1 – 10,0	0,9995	$y = 30892x - 1207$
Triflumizol	0,1 – 10,0	0,9992	$y = 8821x - 459$
Triforina	0,25 – 10,0	0,9995	$y = 1142x + 6$
Triticonazol	0,1 – 10,0	0,9997	$y = 4836x + 275$
Vamidotiona-sulfóxido	0,5 – 10,0	0,9985	$y = 2709x - 287$
Vamidotiona-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	$y = 31711x - 84$
Zoxamida	0,1 – 10,0	0,9998	$y = 18650x + 614$

#### 4.2.2.5 LC-MS/MS modo ESI Negativo

As equações das curvas analíticas, bem como o  $r^2$  e o intervalo linear, obtidos para os 14 pesticidas presentes nas soluções analíticas preparadas em metanol, e nos extratos 1 e 2 da soja, analisadas por LC-MS/MS modo ESI negativo, encontram-se, respectivamente nas Tabelas 7 do Apêndice 4, e Tabelas 65 e 66.

Avaliando-se a Tabela 65, vê-se que todos os pesticidas analisados sob aquelas condições, apresentaram  $r^2$  no mínimo de 0,99, sendo que cerca de 50% apresentaram esse parâmetro acima de 0,999. Cerca de 70% dos pesticidas mostraram comportamento linear de 0,1 ou 0,25 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup>.

Quando os compostos estavam no extrato 2 da soja (Tabela 66), cerca de 80% deles apresentaram  $r^2$  acima de 0,999 e o mesmo percentual de pesticidas mostrou faixa linear de análise de 0,1 ou 0,25 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup>. Nota-se que o pesticida flucicloxirom foi passível de quantificação apenas quando em presença desse extrato da matriz obtido com acetonitrila.

Analisando-se os resultados provenientes da solução preparada em metanol (Tabela 7 do Apêndice 3), constatou-se que apenas o pesticida novalurom mostrou  $r^2$  de 0,9969, e todos os demais acima de 0,999, com faixas lineares de 0,1 ou 0,25 a 10 ng mL<sup>-1</sup>, com exceção dos compostos 2,4-D e clorfluazurom, onde a referida faixa foi de 0,5 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup>.

**Tabela 44.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no **extrato 1 da soja**.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	$r^2$	Equação da Curva
2,4-D	0,5 – 10,0	0,9991	$y = 1512x - 154$
Diflubenzurom	0,1 -10,0	0,9993	$y = 3846x + 6$
Fludioxonil	0,1 -10,0	0,9997	$y = 5232x - 51$
Fipronil	0,1 -10,0	0,9992	$y = 10257x - 418$
Triflumurom	0,1 -10,0	0,9987	$y = 8610x - 575$
Flusulfamida	0,25 – 10,0	0,9964	$y = 5408x - 855$
Hexaflumurom	0,25 – 10,0	0,9956	$y = 5960x - 1104$
Fluazinam	0,5 – 10,0	0,9992	$y = 7475x - 663$
Lufenurom	0,25 – 10,0	0,9992	$y = 7797x - 515$
Flufenoxurom	2,5 – 10,0	0,9980	$y = 1079x - 282$
Teflubenzurom	0,25 – 10,0	0,9989	$y = 14333x - 882$
Flucicloxirom <sup>†</sup>			
Clorfluazurom	0,5 – 10,0	0,9992	$y = 4718x - 430$
Novalurom	0,1 – 10,0	0,9925	$y = 11017x - 2001$

<sup>†</sup> Não apresentou áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Tabela 45.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> no **extrato 2 da soja**.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
2,4-D	0,25 – 10,0	0,9953	y = 1284x + 941
Diflubenzurom	0,1 – 10,0	0,9994	y = 2208x + 1801
Fludioxonil	0,1 – 10,0	0,9990	y = 4477x + 4128
Fipronil	0,1 – 10,0	0,9995	y = 8914x + 6240
Triflumuro	0,1 – 10,0	0,9986	y = 7414x + 8999
Flusulfamida	0,1 – 10,0	0,9990	y = 4737x + 3246
Hexaflumuro	0,1 – 10,0	0,9995	y = 4786x + 3811
Fluazinam	0,1 – 10,0	0,9994	y = 5336x + 3805
Lufenuro	0,1 – 10,0	0,9994	y = 7401x + 6065
Flufenoxurom	2,5 – 10,0	1,0000	y = 1131x + 618
Teflubenzurom	0,1 – 10,0	0,9992	y = 14075x + 13263
Flucicloxiuro	2,5 – 10,0	0,9868	y = 227x - 105
Clorfluazurom	0,1 – 10,0	0,9958	y = 4504x + 3746
Novalurom	0,1 – 10,0	0,9993	y = 8801x + 7292

Na Tabela 8 do Apêndice 5 tem-se o resumo dos valores de r<sup>2</sup> e faixa linear das curvas analíticas, quando em soluções preparadas em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, e analisados pelas técnicas instrumentais estudadas. Observa-se que os parâmetros obtidos através das análises por LC-MS/MS praticamente não foram influenciados pelo fato dos pesticidas se encontrarem em solvente orgânico ou em extratos da soja, mostrando claramente a quase inexistência do efeito matriz ao empregar-se esta técnica cromatográfica, em comparação com os resultados obtidos por GC-MS e GC-MS/MS onde a variação é grande. Constata-se também, que a grande maioria dos r<sup>2</sup> das curvas analíticas obtidas por LC-MS/MS é ≥ 0,999 ao passo que naquelas obtidas pelas técnicas de GC é de ≥ 0,99.

#### **4.3 Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado)**

Ao efetuar-se o procedimento descrito no item 3.8.4, não se observou nenhuma contaminação dos solventes e reagentes utilizados para extração da soja pelo método da acetona.

#### **4.4 Análise dos Solventes e Reagentes pelo Método de Extração com Acetonitrila (Método Quechers modificado)**

Ao efetuar-se o procedimento descrito no item 3.8.5, não se observou nenhuma contaminação dos solventes e reagentes utilizados para extração da soja pelo método da acetonitrila.

#### **4.5 Ensaio de Fortificação e Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado) para Avaliação da Recuperação**

Dentre os critérios estabelecidos pela União Europeia para validação de métodos analíticos empregados para análise de resíduos de pesticidas em alimentos<sup>111</sup>, dois dos principais são com relação a faixa percentual de recuperação aceita para métodos multirresíduos onde os compostos estejam em concentrações tão baixas quanto  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , que deve ser de 70 a 120%, conectado ao valor do RSD% que não deve ser superior a 20%, para estabelecimento do real  $\text{LOQ}_m$ . Assim, esses também foram os critérios estabelecidos para esse estudo.

Os valores de recuperação foram calculados utilizando-se as curvas analíticas preparadas nos extratos da matriz, de acordo com o método de extração utilizado.

##### **4.5.1 Fortificação antes da Etapa de Extração**

###### **4.5.1.1 GC-MS modo SIM – Extração com Acetona**

A Tabela 67 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona (Luke modificado), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS modo SIM (Item 3.11.1).

Dos 52 pesticidas, 84,6% preencheram completamente os critérios de recuperação e de RSD%, sendo portanto, passíveis de serem quantificados com segurança, onde o  $\text{LOQ}_m$  foi de 10, 50 e  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente para 17,3, 59,6 e 7,7% dos pesticidas, perfazendo o total de 84,6%. Dos 15,4% dos pesticidas restantes, 3,9% não foram detectados em nenhum dos níveis de fortificação estudados, e 11,5% foram detectados, mas o percentual de recuperação e/ou o valor do RSD% não estavam de acordo com os parâmetros estipulados, para nenhum dos níveis de fortificação. Portanto, os pesticidas captafol, captana, folpete, hexaclorobenzeno e parationa-metílica, fortificados nos níveis estudados, extraídos pelo método de extração da acetona, submetidos ao procedimento de *clean-up* descrito no item 3.10 e analisados de acordo com o item 3.11.1, não foram quantificados com segurança quando presentes na soja, em concentrações de 10, 50 ou  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

**Tabela 46.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração pelo método da **acetona**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**.

Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acrinatrina	109	5,7	98	7,0	99	19,2	10
Aldrim	90	7,4	124	4,0			100
Bifentrina	102	5,0	95	2,5	120	5,9	10
Bioaletrina	98	3,6	103	1,1	77	25,8	50
Bioresmetrina	109	16,8	98	20,5			100
Captafol	113	50,4	137	34,3			n.q.
Captana	154	40,1					n.q.
Clorotalonil	93	5,0	94	6,9	72	34,7	50
Cloropirifós	90	4,4	96	1,6	69	29,7	50
Cifenotrina	100	4,4	103	2,2	92	14,8	10
Ciflutrina	101	5,8	95	9,3	105	35,7	50
Cialotrina-lambda	101	4,1	103	1,5	94	10,1	10
Cipermetrina	97	5,7	103	6,6	107	22,2	50
DDD-2,4	95	6,8	108	10,3	54	68,0	50
DDE-2,4	96	4,6	105	1,3	63	22,2	50
DDE-p,p	91	5,8	106	11,0	64	47,1	50
DDT-p,p <sup>1</sup>							
Deltametrina	113	10,4	106	5,4	57	45,5	50
Diclofluanida	111	12,1	111	21,6			100
Diclorana	89	6,5	90	4,4	72	19,0	10
Dicofol	106	13,7	105	17,1	125	16,3	50
Dieldrim	97	5,4	120	1,4			50
Endossulfam-alfa	95	4,3	110	1,6	54	52,6	50
Endossulfam-beta	94	5,2	108	1,3	55	48,2	50
Endossulfam-sulfato	97	5,2	100	4,9	76	38,8	50
Endrim	97	5,0	112	4,3			50
Fenitrotiona	104	5,6	97	5,5	94	28,9	50
Fenotrina	111	56,7					n.q.
Fempropatrina	99	4,6	105	3,3	72	12,3	10
Fenvalerato	98	4,9	100	1,3	106	11,7	10
Flucitrinato	99	3,8	98	1,7	103	12,8	10
Fluvalinato	104	5,8	93	5,5	127	13,3	50
Folpete	68	45,9					n.q.
HCH-alfa	95	5,3	97	3,7	65	31,6	50
HCH-beta	94	6,8	99	2,4	47	72,6	50
HCH-gama (Lindano)	92	4,5	96	5,0	60	43,1	50
Heptacloro	96	11,2	137	3,7			100
Heptacloroepóxido	92	6,0	116	4,4	49	56,9	50
Hexaclorobenzeno	45	49,3	104	24,4	51	42,5	n.q.
Metoxicloro <sup>1</sup>							
Mirex	95	5,6	117	1,3	58	26,7	50
Parationa-etílica	100	5,4	98	2,8	83	26,2	50
Parationa-metílica	69	116,8	48	56,4			n.q.
Permetrina	104	4,7	97	8,4	71	54,6	50
Protiofós	99	3,8	108	1,7	79	24,1	50
Quintozena	90	4,6	100	1,6	53	82,9	50
Tecnazeno	92	4,4	110	0,9	53	44,4	50
Teflutrina	96	3,7	107	1,3	75	15,8	10
Tetradifom	96	4,4	103	0,8	72	30,5	50
Tetrametrina	101	5,7	97	1,8	97	22,5	50
Tolilfluanaida	94	11,3	110	9,6	98	64,4	50
Transflutrina	96	3,8	108	0,7	63	29,8	50

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



#### 4.5.1.2 GC-MS modo SIM – Extração com Acetonitrila

A Tabela 68 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetonitrila (Quechers modificado) (Item 3.8.7.1), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS modo SIM (Item 3.11.1).

Apenas 38,5% dos pesticidas, quando extraídos com acetonitrila, apresentaram recuperações entre 70 e 120% com RSD% de até 20%. Dentro desses, 19,2, 13,5 e 5,8%, tiveram seus  $\text{LOQ}_m$  estabelecidos como 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Mas 11,5% não foram identificados, sendo eles captafol, captana, clorotalonil, DDT-p,p, folpete e metoxicloro, e 50% não demonstraram recuperações e/ou RSD% aceitáveis, para nenhum dos níveis de fortificação, não permitindo, portanto, suas quantificações de modo confiável.

Este comportamento foi bastante diferente daquele apresentado pelos pesticidas extraídos pelo método da acetona, onde 84,6% puderam ser quantificados de acordo com os parâmetros necessários.

Na Figura 28, os cromatogramas totais (GC-MS modo SIM) são mostrados para a solução analítica dos 52 pesticidas em solvente orgânico (isooctano/tolueno 9:1) e para as soluções nos extratos 1 e 2 da soja, na concentração de 1  $\text{ng mL}^{-1}$ . Mesmo observando-se os cromatogramas totais, a seletividade é clara considerando os traços similares entre a solução analítica e aquela no extrato 1 da soja, e o pronunciado aumento da resposta com o efeito matriz também é visível. Particularmente, a tardia eluição dos piretróides é praticamente imperceptível na solução analítica em solvente, mas aparece nos cromatogramas dos extratos. A seletividade e boa razão sinal/ruído podem ser claramente vistos nos cromatogramas no modo SIM da Figura 29, da solução no extrato 1 da soja para o hexaclorobenzeno ( $m/z$  284,0) e endossulfam-alfa ( $m/z$  406,0), sendo mostrada para toda a faixa de concentração estudada no experimento de linearidade, de 0,1 a 10, 0  $\text{ng mL}^{-1}$ .

Os cromatogramas totais (GC-MS modo SIM) do extrato 1 da soja, branco e fortificado com os 52 pesticidas, nos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , são mostrados na Figura 30. O que mais chama a atenção não é apenas a boa resposta nos baixos níveis de fortificação, mas também o cromatograma do branco sem qualquer pico, exceto o pico do padrão interno bromofós-metílico. Isso ilustra a alta seletividade

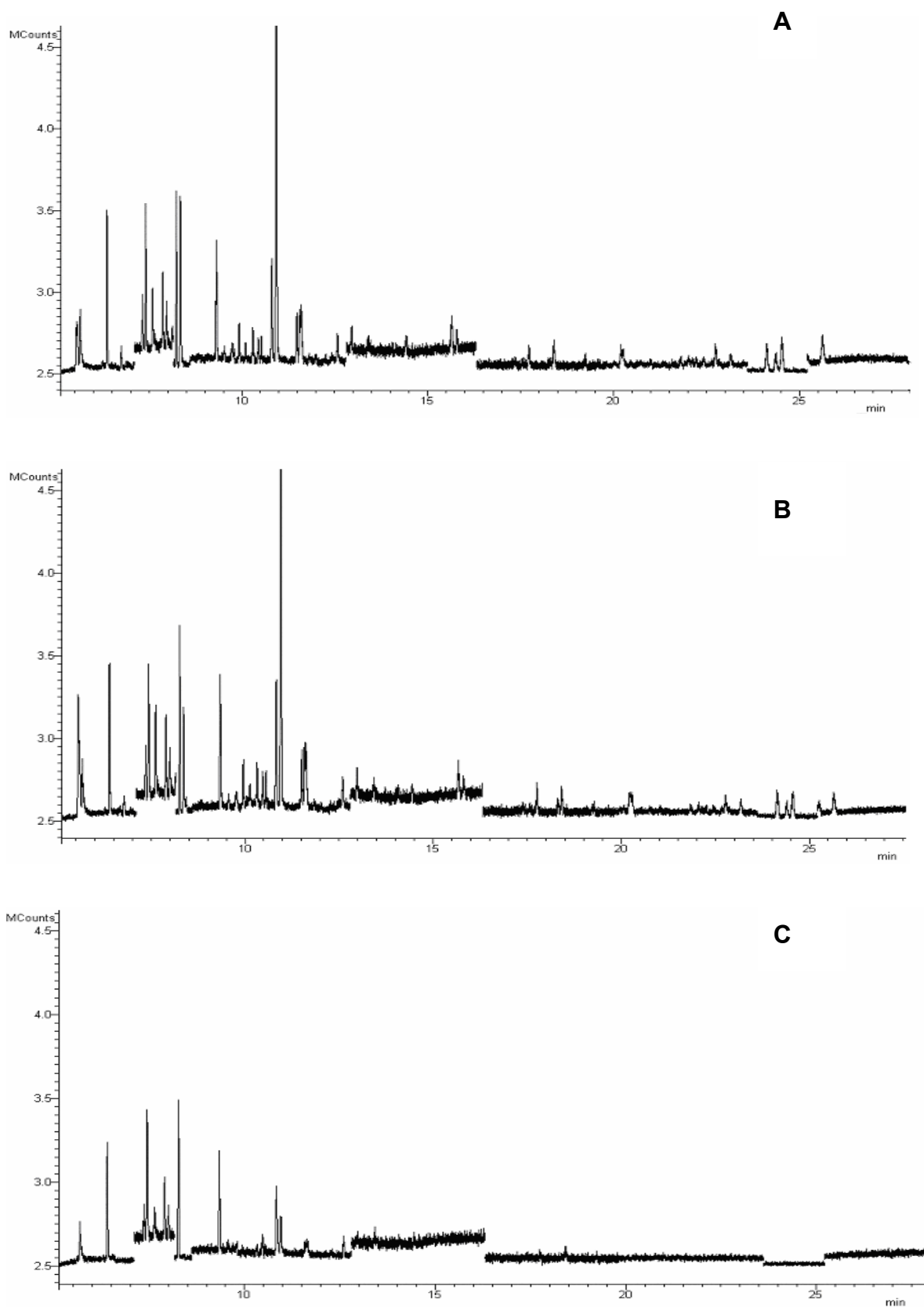
deste modo de análise, onde outra confirmação deste fato é mostrada na Figura 31 onde o cromatograma SIM dos extratos 1 e 2 da soja são comparados com o mesmo extrato branco e fortificado, nos 3 níveis, para cloropirifós.

**Tabela 47.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração com **acetonitrila**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **CG-MS modo SIM**.

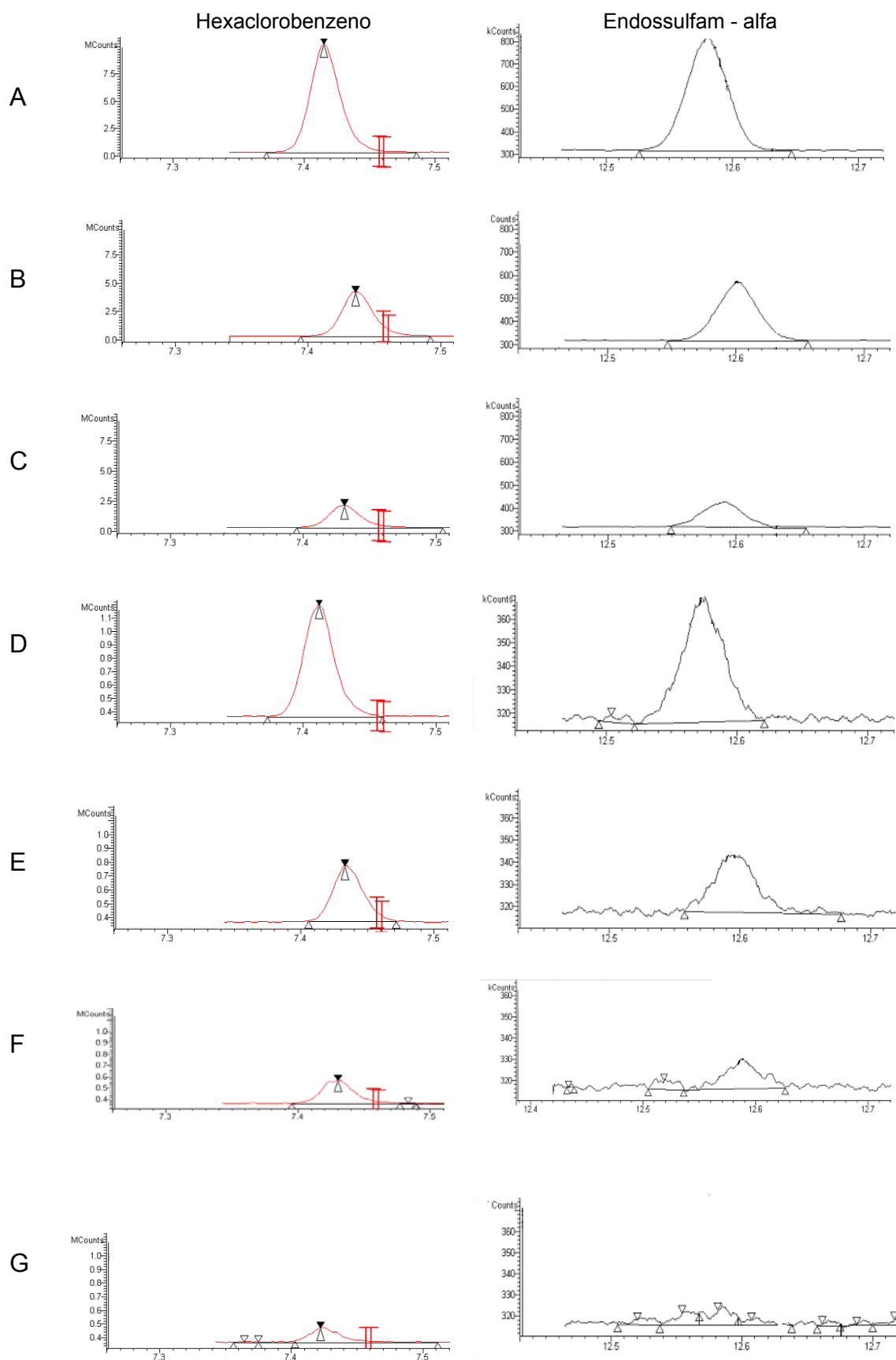
Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acrinatrina	58	9,2	81	23,2	69	71,3	n.q.
Aldrim	82	11,6	80	17,6	91	20,7	50
Bifentrina	88	7,0	110	8,2	115	18,7	10
Bioaletrina	99	12,6	100	8,4	98	15,0	10
Bioresmetrina	131	11,4	106	13,6	144	15,4	n.q.
Captafol <sup>1</sup>							
Captana <sup>1</sup>							
Clorotalonil <sup>1</sup>							
Cloropirifós	60	8,8	100	7,3	100	12,4	n.q.
Cifenoctrina	94	10,5	99	10,6	100	16,4	10
Ciflutrina	74	13,4	102	13,0	93	20,4	50
Cialotrina-lambda	46	7,9	84	9,8	76	27,8	n.q.
Cipermetrina	75	13,2	102	11,8	99	17,9	10
DDD-2,4	122	14,6	149	41,7			n.q.
DDE-2,4	99	13,8	102	12,1	121	65,5	50
DDE-p,p	43	14,0	90	11,0	77	23,7	n.q.
DDT-p,p <sup>1</sup>							
Deltametrina	54	11,4	81	10,3	85	20,1	n.q.
Diclofluanida	84	24,1	56	22,4	54	23,5	n.q.
Diclorana	65	18,7	78	10,3	71	9,6	n.q.
Dicofol	81	24,4	89	9,4			n.q.
Dieldrin	92	10,0	102	11,0	111	22,3	50
Endossulfam-alfa	54	9,2	101	8,4	86	15,8	n.q.
Endossulfam-beta	58	8,1	102	9,4	78	26,9	n.q.
Endossulfam-sulfato	60	10,0	89	11,0	51	7,9	n.q.
Endrim	53	13,6	106	9,7	85	33,3	n.q.
Fenitrotona	85	8,5	91	15,2	98	11,7	10
Fenotrina	136	49,9	107	7,4			n.q.
Fempropatrina	123	16,3	95	15,4	89	26,8	n.q.
Fenvalerato	86	17,6	103	22,7	89	21,4	100
Flucitrinato	76	10,5	97	12,0	84	10,1	10
Fluvalinato	105	6,4	130	27,3	88	22,8	100
Folpete <sup>1</sup>							
HCH-alfa	49	11,2	87	7,9	77	10,1	n.q.
HCH-beta	97	43,6	86	35,0	114	23,8	n.q.
HCH-gama (Lindano)	657	11,8	935	10,2	1060	7,4	n.q.
Heptacloro	1373	16,6	82	51,4	186	223,2	n.q.
Heptacloroepóxido	72	11,8	102	7,4	90	21,9	10
Hexaclorobenzeno	49	14,8	86	9,3	67	11,5	n.q.
Metoxicloro <sup>1</sup>							
Mirex	328	11,9	96	32,1			n.q.
Parationa-etílica	89	9,3	95	11,7	86	13,7	10
Parationa-metílica	29	17,7	101	10,3	150	34,4	n.q.
Permetrina	113	15,9	96	12,2	135	32,9	50
Protiofós	60	9,1	96	8,0	85	24,3	50
Quintozena	77	14,4	124	10,2	110	13,9	100
Tecnazeno	37	19,8	63	9,3	45	14,1	n.q.
Teflutrina	63	10,6	110	10,7	88	9,4	n.q.
Tetradifom	74	11,0	120	9,1	129	14,0	50
Tetrametrina	84	6,9	105	8,3	111	13,3	10
Tolilfluanida	178	16,4	103	18,9	80	27,6	n.q.
Translutrina	70	14,5	103	5,1	101	9,1	10

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

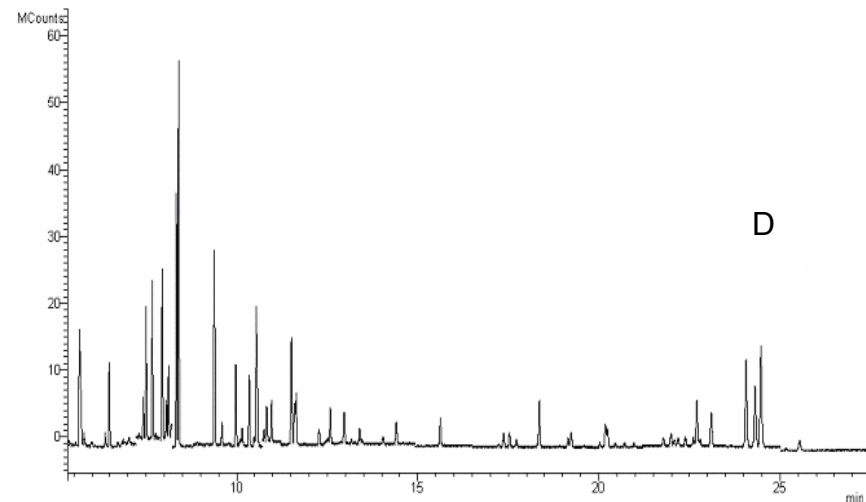
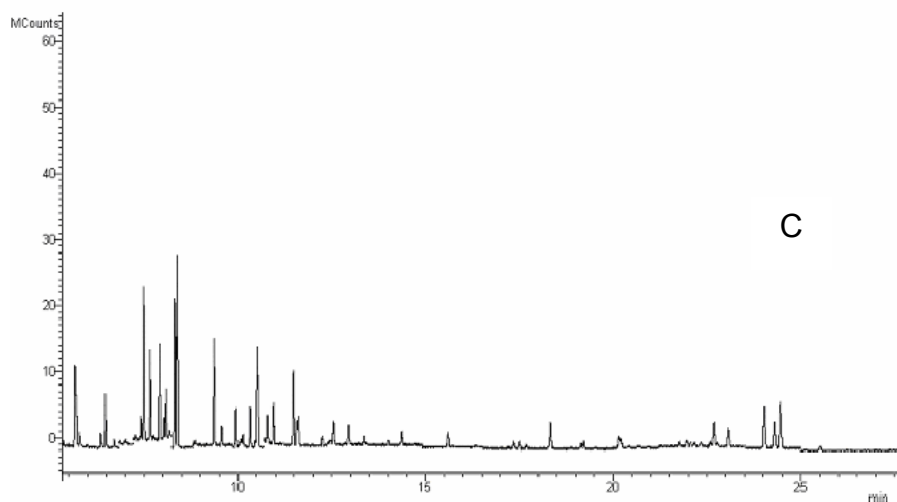
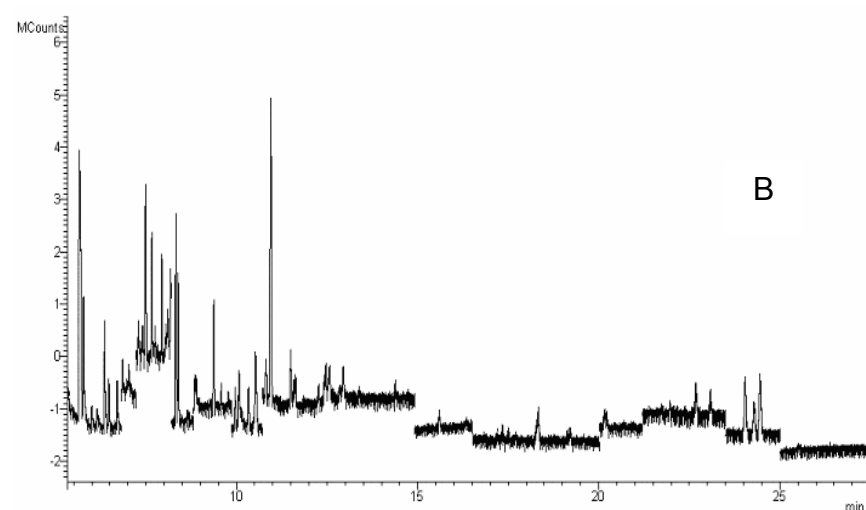
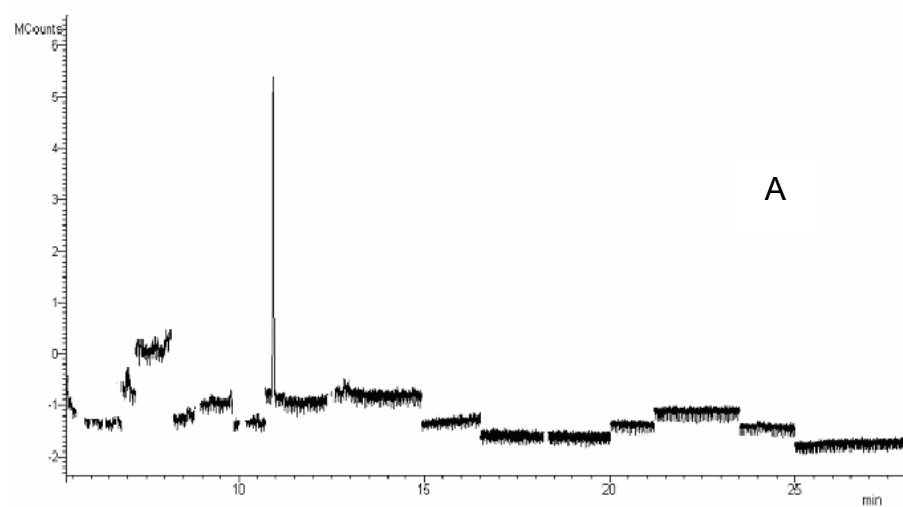
n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



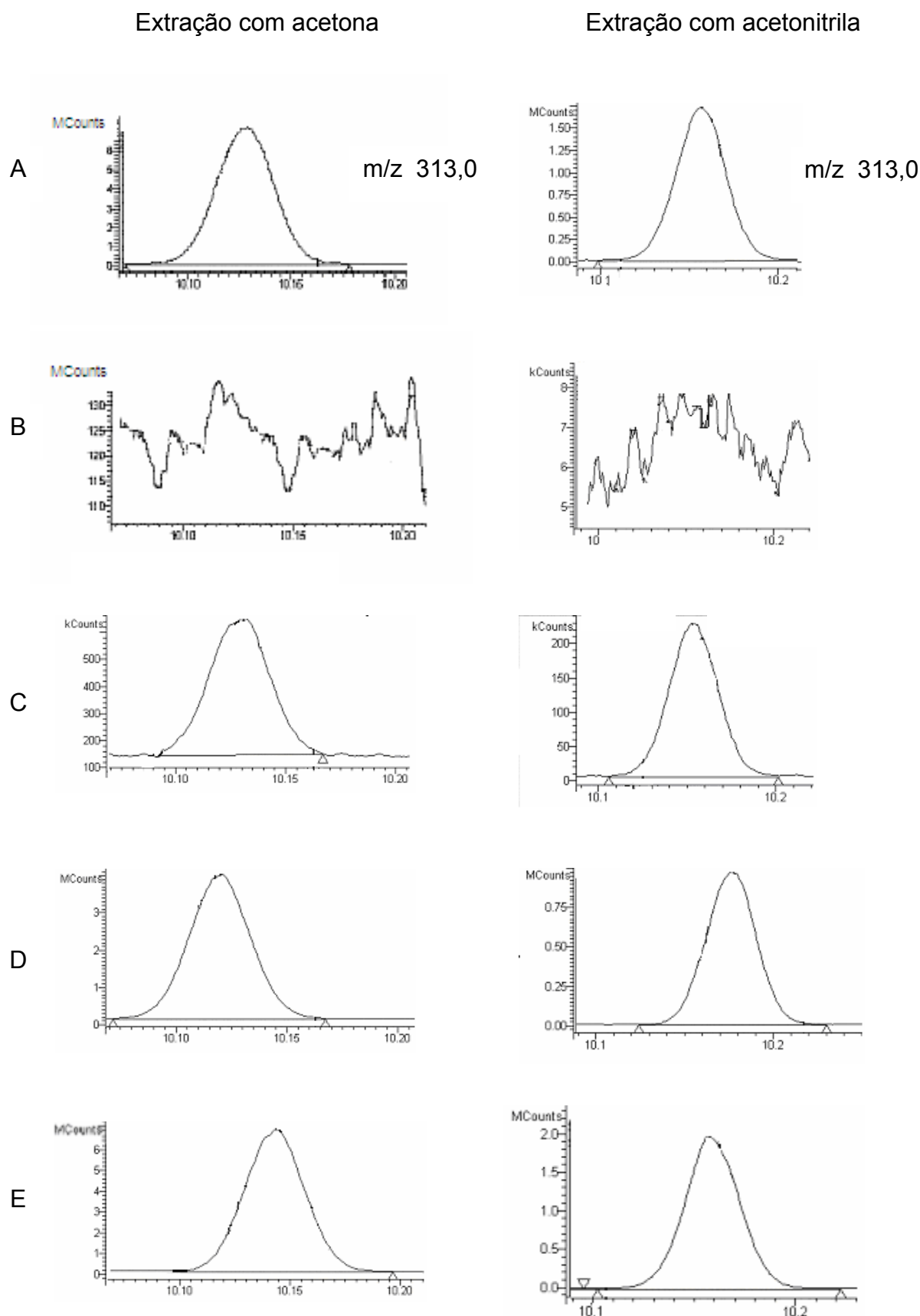
**Figura 1.** Cromatograma total dos 52 pesticidas analisados por GC-MS modo SIM, quando em soluções analíticas  $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$  preparadas em A) extrato 1 da soja; B) extrato 2 da soja e C) solvente orgânico (isooctano/tolueno 9:1).



**Figura 2.** Cromatogramas MRM dos pesticidas hexaclorobenzeno e endossulfam-alfa, analisados por GC-MS modo SIM, quando em soluções analíticas no extrato 1 da soja, nas concentrações de A) 10,0 ng mL<sup>-1</sup>; B) 5,0 ng mL<sup>-1</sup>; C) 2,5 ng mL<sup>-1</sup>; D) 1,0 ng mL<sup>-1</sup>; E) 0,5 ng mL<sup>-1</sup>; F) 0,25 ng mL<sup>-1</sup> e G) 0,1 ng mL<sup>-1</sup>.



**Figura 3.** Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo SIM para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes) e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes), extraída pelo método da acetona.



**Figura 4.** Cromatogramas MRM para clorpirifós obtidos por GC-MS modo SIM, por ambos os métodos de extração, para A) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 2 da soja; B) extrato 2 da soja “branco”; C) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; D)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e E)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### 4.5.1.3 GC-MS/MS modo CI Negativo – Extração com Acetona

A Tabela 69 apresenta os resultados das recuperações médias (n=6) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona (Luke modificado), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS/MS modo CI negativo (Item 3.11.2).

Os resultados demonstraram que 36,6% dos pesticidas não foram detectados em nenhum dos níveis de fortificação estudados, e outros 3,8% (captafol e captana) não foram quantificados, quando fortificados, extraídos, purificados e analisados, respectivamente, conforme os itens 3.8.6.1, 3.10 e 3.11.2. Isso representou 40,4% dos compostos.

Porém, 59,6% apresentaram LOQ<sub>m</sub> de 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente para 23,1, 28,8 e 7,7% dos compostos.

**Tabela 48.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração pelo método da **acetona**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **CG-MS/MS modo CI negativo**.

Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acinatrina	98	3,8	101	5,0	100	8,1	10
Aldrim <sup>1</sup>							
Bifentrina	116	3,2	115	2,4	107	11,0	10
Bioaletrina <sup>1</sup>							
Bioresmetrina <sup>1</sup>							
Captafol	187	14,9	163	19,5	117	57,5	n.q.
Captana	178	12,8	159	21,2	121	42,4	n.q.
Clorotalonil	95	8,1	88	11,5	64	51,0	50
Clorpirifós	118	2,2	116	1,6	100	22,2	50
Cifenoctrina <sup>1</sup>							
Ciflutrina	102	9,6	105	9,4			50
Cialotrina-lambda	112	3,7	113	3,4	104	10,3	10
Cipermetrina	112	8,4					100
DDD-2,4 <sup>1</sup>							
DDE-2,4 <sup>1</sup>							
DDE-p,p	100	1,8	121	12,8			100
DDT-p,p <sup>1</sup>							
Deltametrina	99	6,0	104	13,9	111	10,7	10
Diclofluanida	92	4,6	96	5,2	74	24,6	50
Diclorana	104	4,2	93	9,7			50
Dicofol <sup>1</sup>							
Dieldrim	94	13,2					100
Endossulfam-alfa	109	3,5	109	2,9	98	18,2	10
Endossulfam-beta	105	2,6	106	4,1	89	22,2	50
Endossulfam-sulfato	107	2,1	111	2,3	91	22,0	50
Endrim <sup>1</sup>							
Fenitrotona	111	1,9	105	0,8	86	27,6	50
Fenotrina <sup>1</sup>							
Fempropatrina <sup>1</sup>							
Fenvalerato	110	3,5	114	2,5	103	11,1	10
Flucitrinato	113	4,2	117	2,0	98	12,9	10
Fluvalinato	108	4,1	116	4,4	111	8,4	10
Folpete <sup>1</sup>							
HCH-alfa	107	15,0					100
HCH-beta <sup>1</sup>							
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>							
Heptacloro <sup>1</sup>							
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>							
Hexaclorobenzeno	104	2,8	116	6,7	83	14,3	10
Metoxicloro <sup>1</sup>							
Mirex	101	7,7	104	6,2			50
Parationa-etílica	115	3,4	107	1,8	91	28,2	50
Parationa-metílica	108	2,4	101	3,1	87	24,3	50
Permetrina <sup>1</sup>							
Protiofós	125	1,6	121	3,9	96	20,5	n.q.
Quintozena	102	6,1	111	9,4	94	35,3	50
Tecnazeno	105	2,8	101	5,1	81	19,5	10
Teflutrina	107	2,2	113	4,4	109	8,8	10
Tetradifom	104	3,5	109	3,5	96	18,4	10
Tetrametrina	113	3,4	112	2,7	86	20,5	50
Tolilfluanida	99	4,6	94	7,2	67	24,5	50
Transflutrina	105	1,9	111	6,6	114	20,1	50

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



#### 4.5.1.4 GC-MS/MS modo CI Negativo – Extração com Acetonitrila

A Tabela 70 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetonitrila (Quechers modificado) (Item 3.8.7.1), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS/MS modo CI negativo (Item 3.11.2).

Os números mostrados pelos pesticidas extraídos com acetonitrila, são bastante semelhantes àqueles apresentados pelos mesmos compostos quando extraídos por acetona (item 4.5.1.3), e também analisados por GC-MS/MS modo CI negativo. O mesmo número de pesticidas não foi detectado (18), e o percentual de compostos quantificados após extração com acetonitrila foi de 52% (32,7, 13,5 e 5,8%, respectivamente, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), e 59,6% com acetona.

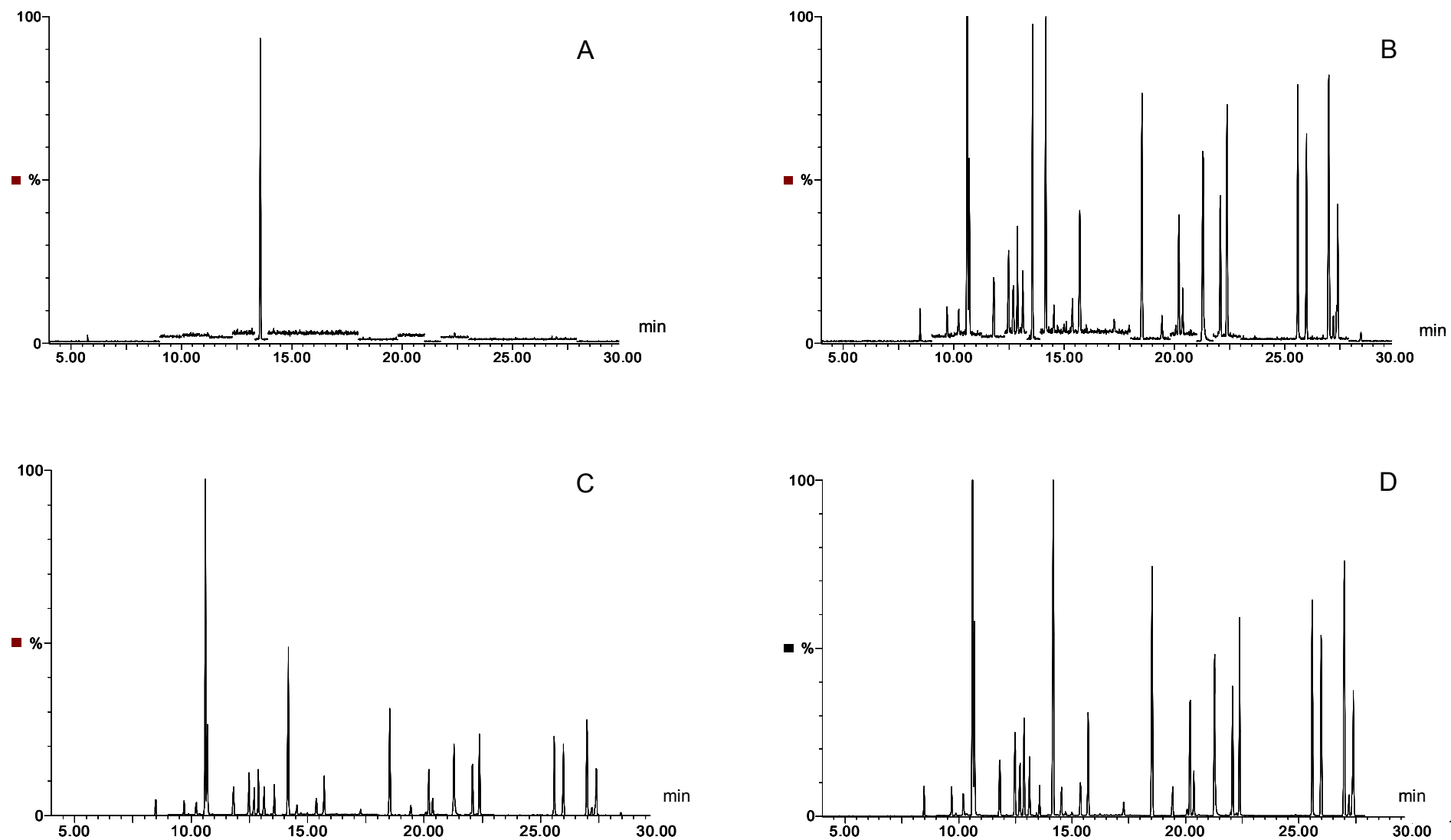
O modo GC-MS/MS CI negativo é ainda mais seletivo do que o modo SIM, como pode ser visto na Figura 32, onde os cromatogramas totais são mostrados para o extrato 2 da soja, branco e fortificado com os 52 pesticidas, nos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . As razões sinal/ruído mostraram-se muito boas, mas apenas para aqueles pesticidas detectados por este modo. Isto pode ser ilustrado na Figura 33 com o cromatograma MRM para clorpirifós, novamente mostrado pela comparação entre o extrato 2 da soja branco, o extrato fortificado nos 3 níveis e a solução analítica 5  $\text{ng mL}^{-1}$ , preparada no extrato 2 da soja. Outro exemplo é dado para o piretróide deltametrina na Figura 34.

**Tabela 49.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração com **acetonitrila**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **CG-MS/MS modo CI negativo**.

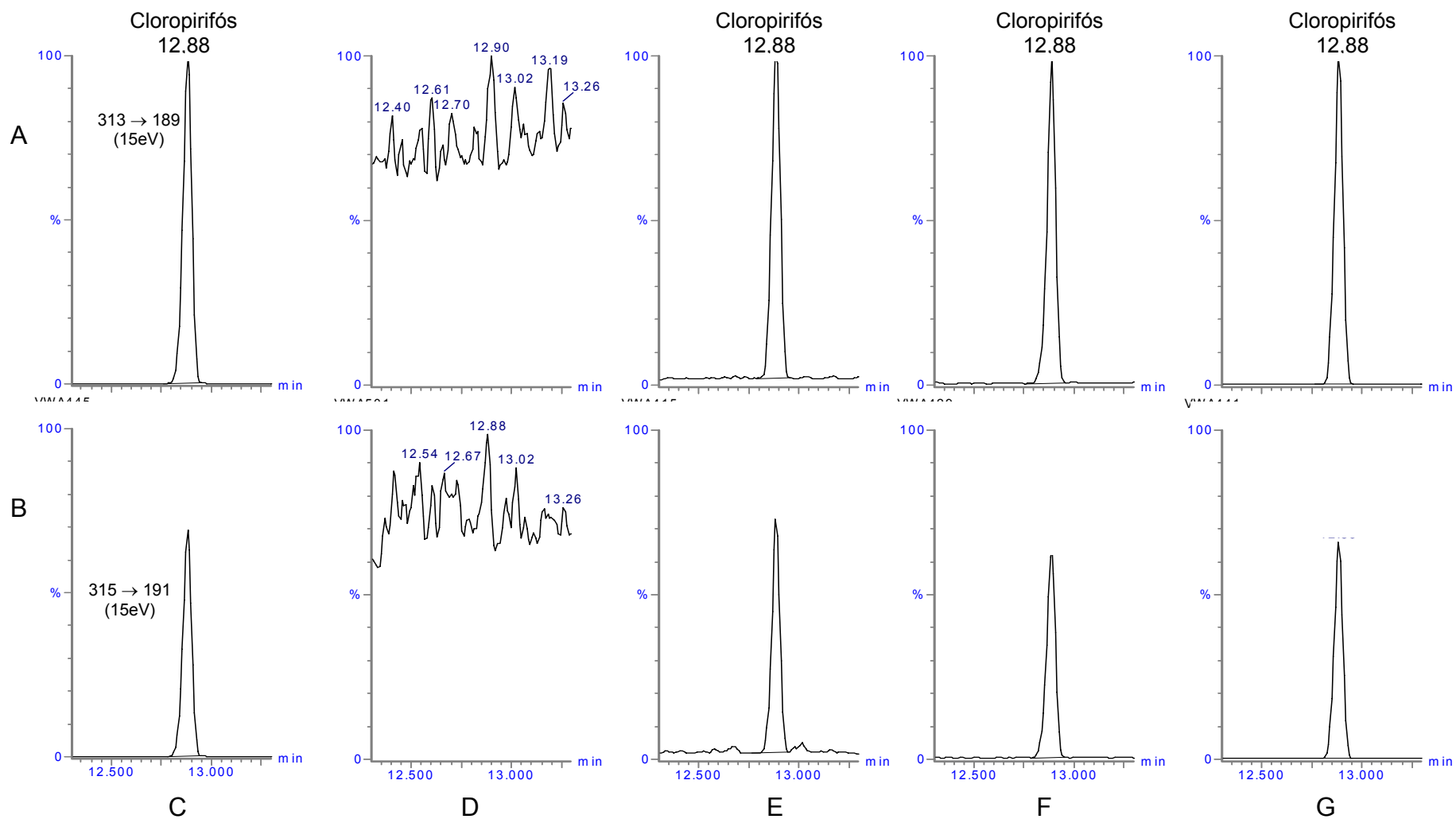
Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acrinatrina	92	18,9	108	6,8	107	5,1	10
Aldrim <sup>1</sup>							
Bifentrina	102	10,9	98	7,7	100	18,5	10
Bioaletrina <sup>1</sup>							
Bioresmetrina <sup>1</sup>							
Captafol	69	37,5	70	7,1	69	23,3	n.q.
Captana	66	26,3	68	9,7	59	19,0	n.q.
Clorotalonil	69	35,1	79	7,4	71	12,7	n.q.
Clorpirifós	89	6,8	87	6,6	93	12,7	10
Cifenotrina <sup>1</sup>							
Ciflutrina	113	20,3	98	11,7			50
Cialotrina-lambda	104	14,3	117	7,8	115	3,3	10
Cipermetrina	114	15,4					100
DDD-2,4 <sup>1</sup>							
DDE-2,4 <sup>1</sup>							
DDE-p,p	107	19,4	121	10,7	101	31,5	50
DDT-p,p <sup>1</sup>							
Deltametrina	99	21,9	114	9,9	106	13,1	10
Diclofluanida	127	10,5	62	6,2	61	11,6	n.q.
Diclorana	86	13,0	86	8,6			50
Dicofof <sup>1</sup>							
Dieldrim	102	17,6					100
Endossulfam-alfa	98	12,1	102	7,7	98	11,9	10
Endossulfam-beta	98	8,6	85	8,2	89	21,3	50
Endossulfam-sulfato	98	9,9	102	10,4	93	9,3	10
Endrim <sup>1</sup>							
Fenitrotiona	97	10,4	103	8,9	93	3,7	10
Fenotrina <sup>1</sup>							
Fempropatrina <sup>1</sup>							
Fenvalerato	106	16,4	123	10,0	104	8,8	10
Flucitrinato	106	15,4	121	8,8	113	7,5	10
Fluvalinato	102	20,0	123	9,2	113	3,6	10
Folpete <sup>1</sup>							
HCH-alfa	103	12,6					100
HCH-beta <sup>1</sup>							
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>							
Heptacloro <sup>1</sup>							
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>							
Hexaclorobenzeno	35	93,6	70	31,5	68	105,6	n.q.
Metoxicloro <sup>1</sup>							
Mirex	108	10,6	93	16,3			50
Parationa-etílica	102	12,0	110	7,1	98	6,0	10
Parationa-metílica	99	9,0	106	7,5	93	7,2	10
Permetrina <sup>1</sup>							
Protiofós	83	17,6	77	5,4	95	32,9	50
Quintozena	89	24,6	117	6,7	101	20,3	50
Tecnazeno	72	43,2	88	7,9	68	41,8	n.q.
Teflutrina	101	12,5	124	6,8	111	3,0	10
Tetradifom	103	22,8	136	8,3	132	6,2	n.q.
Tetrametrina	104	10,2	111	8,4	109	5,5	10
Tolilfluanida	82	7,1	82	6,5	74	5,2	10
Transflutrina	101	6,5	113	7,2	104	3,5	10

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

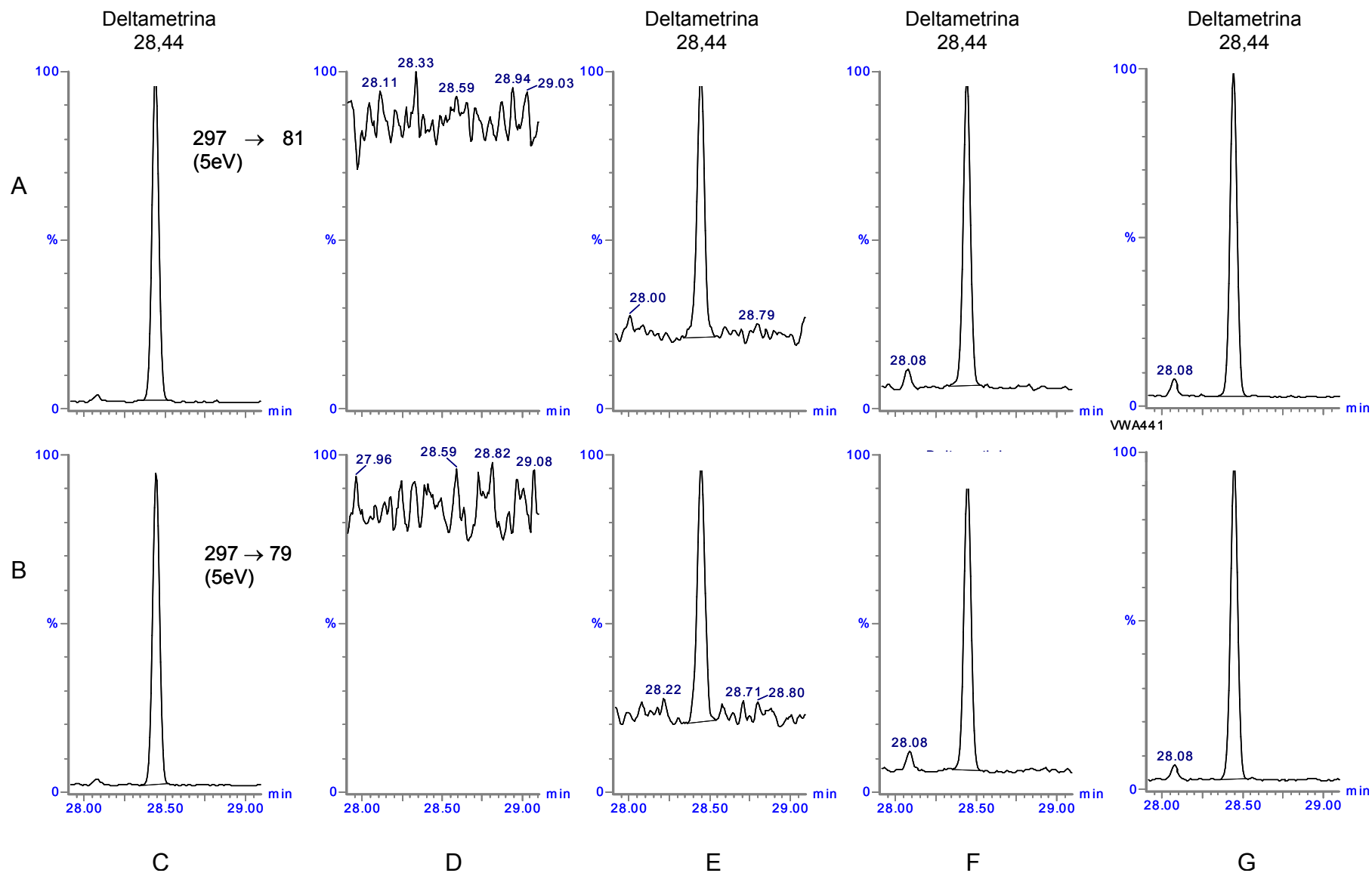
n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



**Figura 5.** Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para A) extrato 2 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes) e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes), extraídos pelo método da acetonitrila.



**Figura 6.** Cromatogramas MRM para clorpirifós A) 1<sup>a</sup> transição e B) 2<sup>a</sup> transição obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja; D) extrato 2 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetonitrila.



**Figura 7.** Cromatogramas MRM para deltametrina A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por GC-MS/MS modo CI negativo para C) solução analítica  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  no extrato 2 da soja; D) extrato 2 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de  $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ; F)  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e G)  $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraída pelo método da acetonitrila.

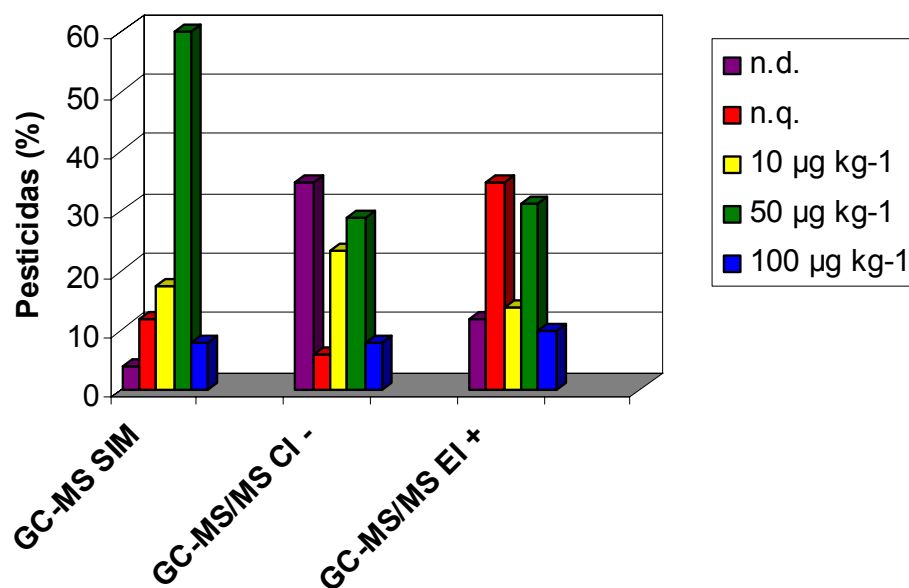
#### 4.5.1.5 GC-MS/MS modo EI Positivo – Extração com Acetona

A Tabela 71 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona (Luke modificado), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS/MS modo EI positivo (Item 3.11.2).

Comportamento semelhante verificou-se para os pesticidas analisados por este modo, em comparação com aqueles analisados por GC-MS/MS modo CI negativo, onde na ionização por EI positivo 11,5% dos compostos não foram detectados e outros 34,6% não foram quantificados, perfazendo um total de 46,1% dos compostos. Dos 53,9% identificados e quantificados, 13,5% apresentaram  $\text{LOQ}_m$  de 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , outros 30,8% de 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e 9,6% podem ser quantificados ao nível de 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sob as condições de preparo de amostra e análise cromatográfica à eles aplicadas.

A Figura 35 apresenta a comparação, entre os percentuais dos pesticidas que apresentaram  $\text{LOQ}_m$  de 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , os que não foram detectados e os que não foram quantificáveis, quando analisados por GC-MS modo SIM, GC-MS/MS modo CI negativo e GC-MS/MS modo EI positivo, após extração pelo método da acetona.

Observa-se que, os pesticidas analisados por GC-MS/MS, tanto no modo CI negativo como no modo EI positivo, apresentaram percentuais semelhantes entre aqueles onde o  $\text{LOQ}_m$  foi de 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , mas percentuais praticamente inversos entre aqueles não detectados e aqueles não quantificáveis. Na técnica de GC-MS modo SIM, vê-se claramente o grande percentual de compostos que foram quantificados a nível 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e que a quantidade de pesticidas não detectados ou não quantificados é menor, ao comparar-se com os modos por GC-MS/MS.



**Figura 8.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetona e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

**Tabela 50.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração pelo método da **acetona**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup>, com os pesticidas analisados por **CG-MS/MS modo EI positivo**.

Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acinatrina	118	10,2	122	17,8			100
Aldrim	94	8,7	108	10,9			50
Bifentrina	130	7,5	120	6,4	108	17,0	10
Bioaletrina <sup>1</sup>							
Bioresmetrina	133	6,3	114	15,7			n.q.
Captafol <sup>1</sup>							
Captana <sup>1</sup>							
Clorotalonil	81	8,2	87	16,3			50
Cloropirifós	117	8,0	116	8,1	89	36,2	50
Cifenoctrina <sup>1</sup>							
Ciflutrina	137	7,7	130	13,3			n.q.
Cialotrina-lambda	131	12,5	124	10,8	73	20,7	n.q.
Cipermetrina	129	15,4	115	11,8			n.q.
DDD-2,4	112	4,3	114	4,4	98	11,9	10
DDE-2,4	113	4,7	120	5,4	91	19,6	10
DDE-p,p	109	4,8	114	3,2	98	22,1	50
DDT-p,p	132	8,5	128	7,2	109	25,5	n.q.
Deltametrina	132	14,0	120	15,9			n.q.
Diclofluanida	86	5,3	92	4,7	94	28,5	50
Diclorana	98	5,3	100	14,8	108	24,1	50
Dicofol	139	29,8					n.q.
Dieldrim	127	17,7					n.q.
Endossulfam-alfa	119	10,1	114	15,0			50
Endossulfam-beta	103	19,9					100
Endossulfam-sulfato	119	7,8	120	9,5	102	24,6	50
Endrim <sup>1</sup>							
Fenitrotiona <sup>1</sup>							
Fenotrina	150	7,9	99	23,7			n.q.
Fempropatrina	131	13,5	117	13,6			n.q.
Fenvalerato	138	10,6	126	12,4	77	29,4	n.q.
Flucitrinato	140	12,9	127	11,9			n.q.
Fluvalinato	145	15,7	146	19,5			n.q.
Folpete	105	10,6	108	21,1			100
HCH-alfa	106	9,4	115	7,6	91	25,7	50
HCH-beta	101	6,7	109	12,7			50
HCH-gama (Lindano)	100	8,7	112	7,0	90	19,4	10
Heptacloro	110	5,5	110	7,6	93	33,4	50
Heptacloroepóxido	109	18,0	132	32,4			100
Hexaclorobenzeno	104	7,4	110	6,2	95	22,4	50
Metoxicloro	128	8,7	117	11,3	92	28,2	n.q.
Mirex	114	5,5	113	3,8	100	4,9	10
Parationa-etílica	93	10,2	97	22,2			100
Parationa-metílica	102	3,2	100	13,0			50
Permetrina	137	11,0	129	10,5	62	34,2	n.q.
Protiofós	128	7,5	123	9,0	70	12,6	n.q.
Quintozena	102	11,0	120	12,3			50
Tecnazeno	101	6,9	104	6,4			50
Teflutrina	107	7,2	111	4,7	110	7,0	10
Tetradifom	131	5,0	130	11,5			n.q.
Tetrametrina	129	6,2	126	5,6	114	18,2	n.q.
Tolilfluanida	101	3,3	109	10,7	129	29,8	50
Transflutrina	107	4,8	108	7,7	96	11,8	10

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



#### 4.5.1.6 GC-MS/MS modo EI Positivo – Extração com Acetonitrila

A Tabela 72 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 52 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetonitrila (Quechers modificado) (Item 3.8.7.1), purificados no sistema de GPC (item 3.10) e analisados por GC-MS/MS modo EI positivo (Item 3.11.2).

O percentual de pesticidas que apresentaram  $\text{LOQ}_m$  de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , foi respectivamente, 19,2, 34,6 e 19,2%, tendo-se um total de 73% dos compostos quantificados, em algum dos níveis de fortificação estudados. Sob as mesmas condições de análise, mas sendo apenas extraídos pelo método da acetona, esse percentual foi cerca de 20% menor (item 4.5.1.5), o que vêm a refletir-se na quantidade de princípios ativos não identificados e/ou não quantificados, que aqui foi de 27% e nas condições do item 4.5.1.5 foi de 46,1%.

Comparando-se os valores reais de  $\text{LOQ}_m$ , obtidos considerando-se a menor concentração do ensaio de fortificação que apresenta recuperações entre 70 e 120%, com RSD% de até 20%, com aqueles estimados através de cálculos, se verifica situações de concordância e de discordância. Pode-se exemplificar essa última situação observando-se a Tabela 26, onde acrinatrina não apresentou valores de  $\text{LOD}_i$  e  $\text{LOD}_m$ , quando preparada no extrato 1 da soja. Mas, sendo submetida ao ensaio de fortificação e recuperação, extraída pelo método da acetona e analisada por GC-MS modo SIM (Tabela 67), então apresentou 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ .

Uma situação de concordância pode ser observada, novamente com a acrinatrina (Tabela 27), porém preparada no extrato 2 da soja, onde o  $\text{LOQ}_m$  calculado foi de 666,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e ao avaliar-se os resultados de recuperação (Tabela 68), vê-se que realmente, nesse extrato, a acrinatrina não foi quantificada nos níveis de 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , que foram os níveis estudados.

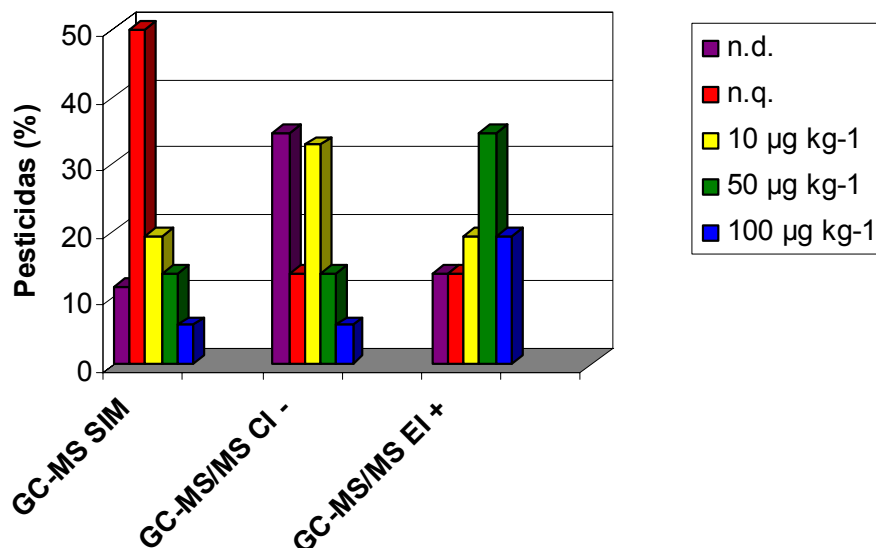
A Figura 36 demonstra o comportamento dos pesticidas analisados pelas 3 diferentes técnicas de Cromatografia Gasosa, quando extraídos pelo método Quechers modificado, onde se nota resultados relativamente diferentes, ao compararem-se as técnicas cromatográficas.

**Tabela 51.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração com **acetonitrila**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **CG-MS/MS modo EI positivo**.

Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acrinatrina	83	10,9	84	23,7			100
Aldrim	88	12,4	100	10,5			50
Bifentrina	96	9,4	97	13,5	87,0	9,0	10
Bioaletrina <sup>1</sup>							
Bioresmetrina	89	18,1	85	15,1			50
Captafol <sup>1</sup>							
Captana <sup>1</sup>							
Clorotalonil	71	35,0	77	11,7	87,7	20,4	n.q.
Clorpirifós	94	7,2	103	12,3			50
Cifenotrina	102	10,9					100
Ciflutrina	95	6,3	98	20,0			100
Cialotrina-lambda	99	8,0	95	15,8	105,0	27,9	50
Cipermetrina	100	14,7	97	19,3			50
DDD-2,4	96	7,4	103	10,1	88,0	7,2	10
DDE-2,4	94	8,0	101	10,3	90,7	9,9	10
DDE-p,p	96	4,0	106	9,6	84,5	13,4	10
DDT-p,p	95	6,1	93	13,3	88,2	8,2	10
Deltametrina	97	12,6	90	15,4			50
Diclofluanida	120	14,5	131	8,2			100
Diclorana	88	11,5	102	7,3			50
Dicofol <sup>1</sup>							
Dieldrim	83	19,1					100
Endossulfam-alfa	102	21,0	101	20,8			n.q.
Endossulfam-beta	95	16,3					100
Endossulfam-sulfato	91	8,3	87	16,0			50
Endrim <sup>1</sup>							
Fenitrotiona <sup>1</sup>							
Fenotrina	91	7,0	104	7,7			50
Fempropatrina	91	14,9	104	20,1			100
Fenvalerato	105	9,4	102	12,0			50
Flucitrinato	103	13,4	92	27,1			100
Fluvalinato	91	9,9	101	17,9			50
Folpete	84	24,5	95	21,0			n.q.
HCH-alfa	88	26,0	110	6,2	70,2	24,7	n.q.
HCH-beta	99	10,7	114	12,6			50
HCH-gama (Lindano)	90	14,7	114	6,0	89,8	34,6	50
Heptacloro	82	16,7	100	8,9	86,2	13,1	10
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>							
Hexaclorobenzeno	36	64,2	64	27,5			n.q.
Metoxicloro	97	9,6	93	14,5	89,8	9,3	10
Mirex	91	7,2	95	9,1	78,7	9,4	10
Parationa-etílica	81	26,6					n.q.
Parationa-metílica	90	7,9	95	8,3			50
Permetrina	101	11,2	99	10,2			50
Protiofós	81	16,7	90	8,3	106,8	21,3	50
Quintozena	87	21,2	108	17,7			50
Tecnazeno	70	45,5	95	3,0			n.q.
Teflutrina	97	8,4	113	6,2	88,0	15,0	10
Tetradifom	98	18,4	94	20,7			100
Tetrametrina	92	11,9	89	17,0			50
Tolilfluanida	79	11,0	173	3,7			100
Transflutrina	100	6,7	118	9,8	97,5	8,8	10

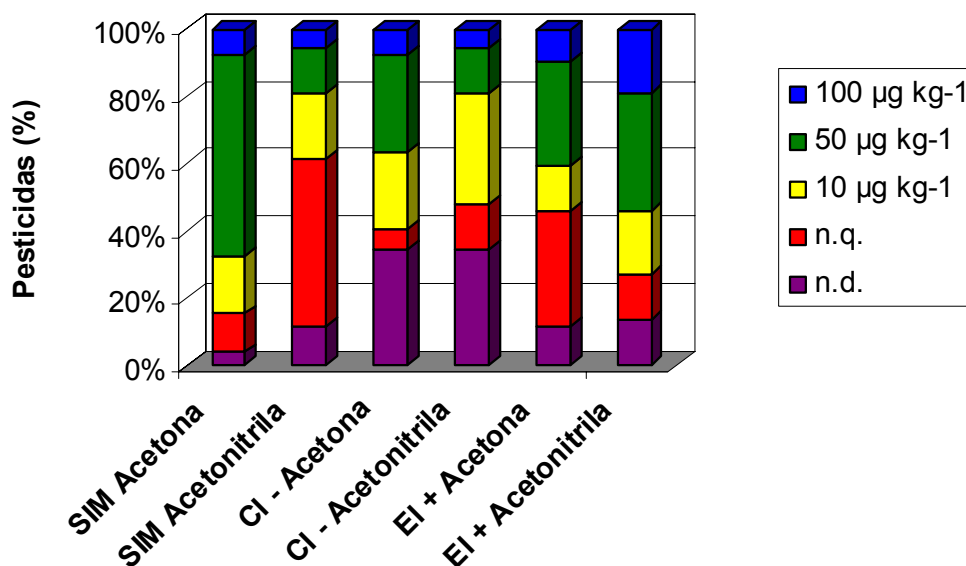
<sup>1</sup> n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



**Figura 9.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetonitrila e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

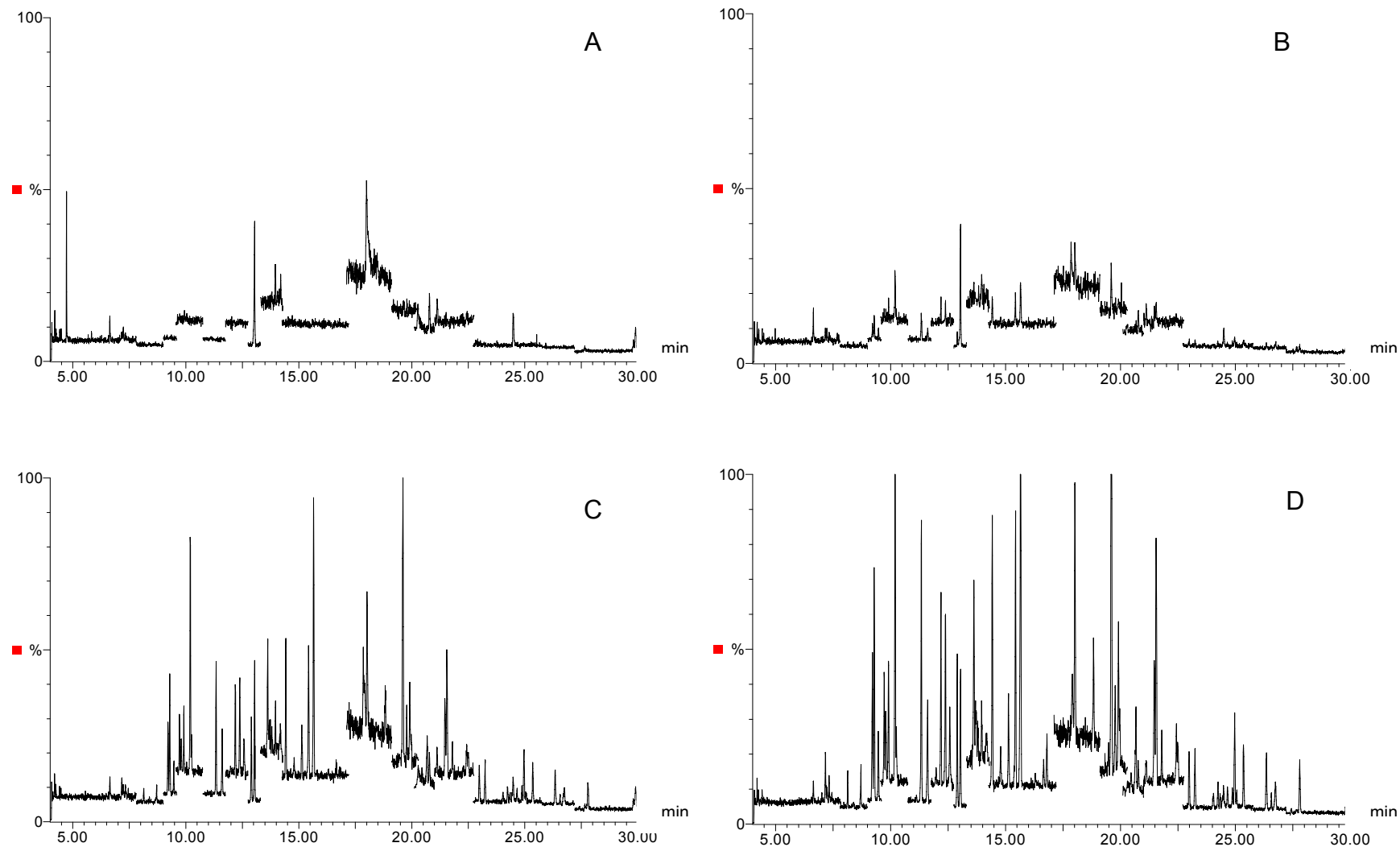
Uma visualização completa dos diferentes comportamentos apresentados pelos 52 pesticidas, analisados tanto por GC-MS modo SIM, quanto por GC-MS/MS modo CI negativo e modo EI positivo, após serem extraídos pelos 2 diferentes métodos (acetona e acetonitrila), pode ser feita através da observação da Figura 37.



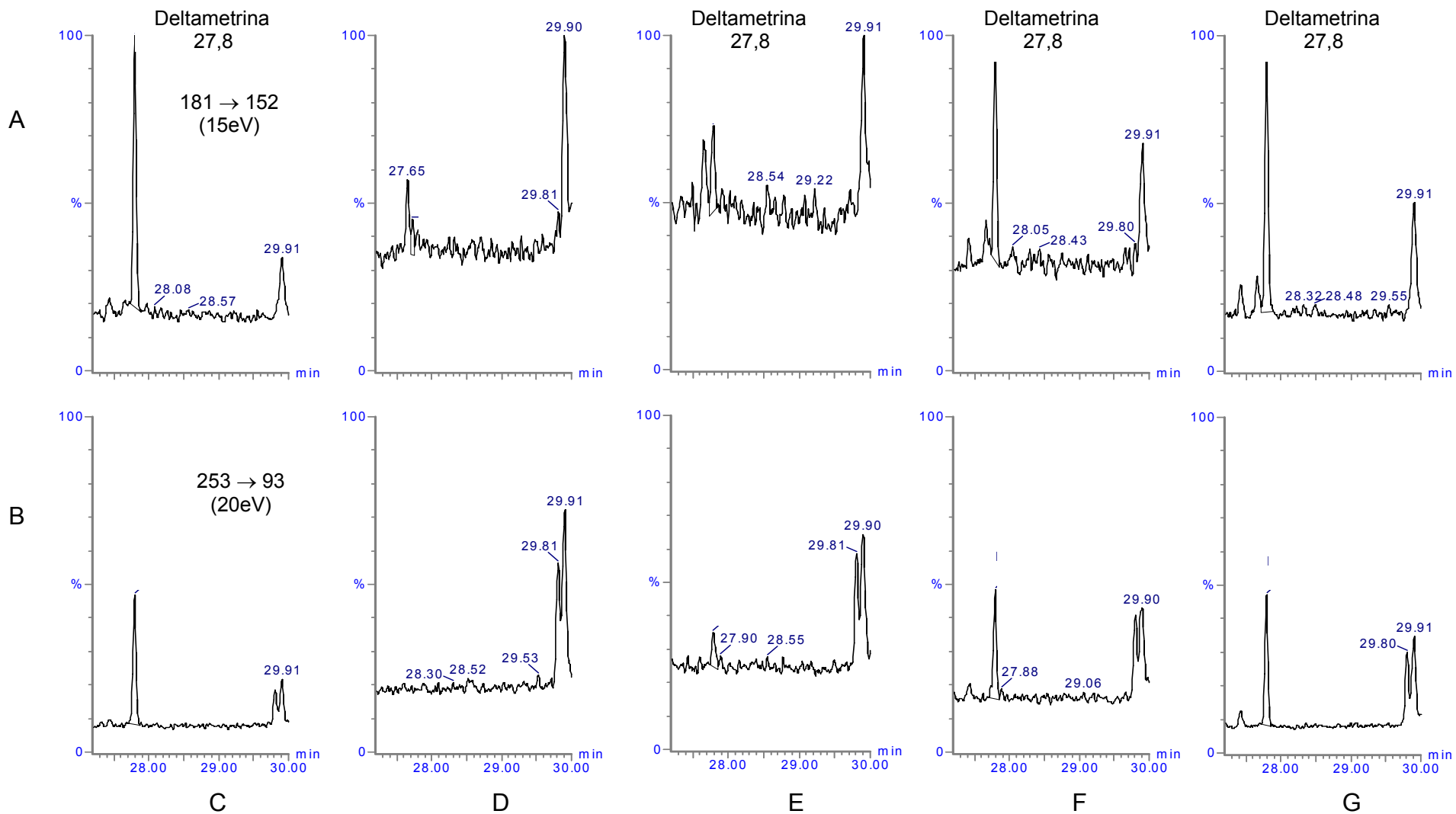
**Figura 10.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100 µg kg<sup>-1</sup> de LOQ<sub>m</sub>, dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo métodos da acetonitrila e da acetona, e analisados por GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modos CI - e EI +, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

Ao observar-se a Figura 37 nota-se que, empregando-se GC-MS/MS modo EI positivo, para as análises da soja fortificada, a maior diferença entre a utilização do método de extração da acetona e o da acetonitrila, é com relação ao número de pesticidas não quantificados, onde com o primeiro método esse número foi cerca do dobro do que com acetonitrila. Ao usar-se GC-MS/MS modo CI negativo, os resultados obtidos com ambos métodos foram bastante semelhantes, e a maior diferença ocorreu com a técnica de GC-MS modo SIM, onde com acetonitrila o percentual de pesticidas não quantificados foi cerca de 50% e menos de 10% ao efetuar-se a extração pelo método da acetona.

O modo GC-MS/MS modo EI positivo, é claramente menos sensível do que os outros 2 modos estudados, por outro lado apresenta a vantagem de poder detectar tantos pesticidas quanto no modo GC-MS SIM e ainda mais do que no modo GC-MS/MS modo CI negativo. A seletividade do modo EI positivo é melhor do que do modo SIM e menor do que para o modo CI negativo. Isto pode ser visto a partir dos exemplos dados nas Figuras 38 e 39. A Figura 38 mostra o extrato 1 da soja branco e os extratos fortificados nos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e a Figura 39 mostra as duas transições MRM 181  $\rightarrow$  152 e 253  $\rightarrow$  93, onde os outros picos detectados em um valor de  $t_R$  diferente daquele da deltametrina, indica uma seletividade relativamente menor do que aquela mostrada nos cromatogramas MRM “limpos”, obtidos a partir da análise da deltametrina por GC-MS/MS modo CI negativo (Figura 34). A ausência de qualquer outro pico no mesmo valor de  $t_R$  da deltametrina, observado no cromatograma MRM do extrato “branco” da soja (Figura 39), mostra a seletividade suficiente do modo EI positivo.



**Figura 11.** Cromatogramas totais obtidos por GC-MS/MS modo EI positivo para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona.



**Figura 12.** Cromatogramas MRM para deltametrina A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por GC-MS/MS modo EI positivo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetona.

#### 4.5.1.7 LC-MS/MS modo ESI Negativo – Extração com Acetona

A Tabela 73 apresenta os resultados das recuperações médias (n=6) percentuais e o RSD%, para os 14 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona (Luke modificado), e analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo.

Um total de 71,5% dos pesticidas foram quantificados satisfatoriamente, sendo que 64,4% a nível de 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e outros 7,1% a nível de 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Ainda verificou-se que um dos pesticidas (flusulfamida) (7,1%) não foi identificado em nenhum dos níveis de fortificação, e que 3 deles (21,4%) não preencheram totalmente os critérios estabelecidos para uma quantificação segura, sendo eles 2,4-D, flucicloxirom e clorfluazurom, quando analisados sob as condições citadas nos itens 3.8.6.1, 3.10 e 3.11.3.

**Tabela 52.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração pelo método da **acetona**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  com os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**.

Pesticida	Níveis de Fortificação ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )						LOQ <sub>m</sub> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
2,4-D	53	16,1	64	11,9			n.q.
Diflubenzurom	80	15,3	92	9,5	67	12,8	50
Fludioxonil	86	4,1	98	9,3	73	23,5	50
Fipronil	80	9,9	92	6,7	61	33,9	50
Triflumurom	74	11,6	91	5,7	72	15,0	10
Flusulfamida <sup>1</sup>							
Hexaflumurom	80	10,6	97	9,8	72	29,5	50
Fluazinam	82	11,2	99	11,0	58	19,2	50
Lufenurom	78	10,4	88	8,3	72	34,2	50
Flufenoxurom	76	10,3	90	12,4			50
Teflubenzurom	79	9,7	89	7,1	66	29,6	50
Flucicloxirom	77	27,1					n.q.
Clorfluazurom	65	8,1	66	13,0	59	28,4	n.q.
Novalurom	77	9,6	95	5,3	68	21,4	50

<sup>1</sup>n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados

#### 4.5.1.8 LC-MS/MS modo ESI Negativo – Extração com Acetonitrila

A Tabela 74 apresenta os resultados das recuperações médias (n=6) percentuais e o RSD%, para os 14 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetonitrila (Quechers modificado) e analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo.

Observa-se que 2 (14,3%) compostos não foram detectados e 3 (21,4%) não foram passíveis de quantificação com segurança, sendo que esta mesma situação ocorreu ao empregar-se extração pelo método de Luke modificado (item 3.8.6.1), que utiliza a acetona como um dos solventes de extração. Porém, 42,9% mostraram LOQ<sub>m</sub> de 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e outros 21,4% apresentaram 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  como limite de quantificação do método, sendo que ao nível de 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  nenhum pesticida foi quantificado.

**Tabela 53.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração com **acetonitrila**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  com os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**.

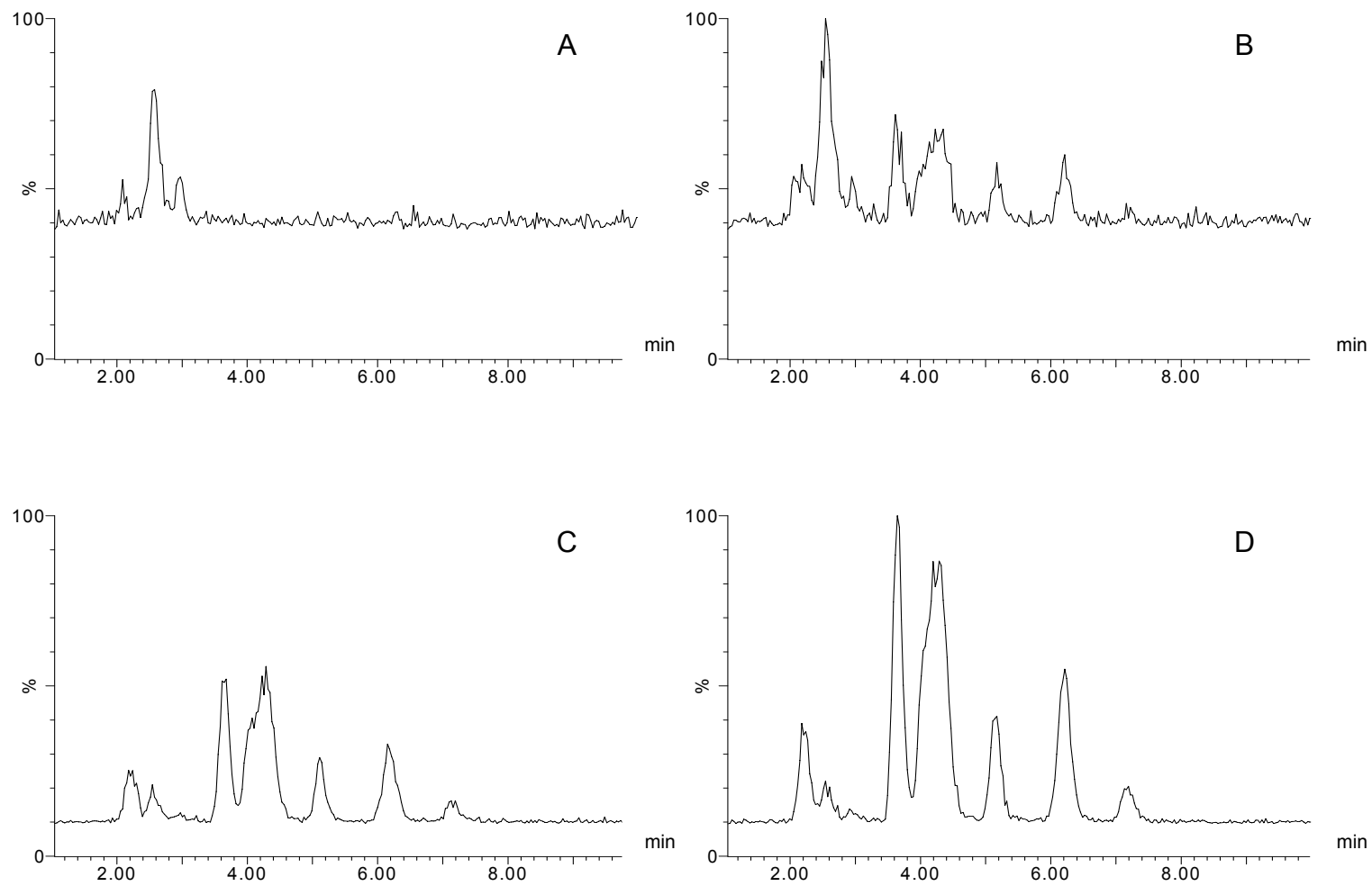
Pesticida	Níveis de Fortificação ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )						LOQ <sub>m</sub> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
2,4-D <sup>1</sup>							
Diflubenzurom	124	25,6	82	9,5	122	20,6	n.q.
Fludioxonil	93	12,6	88	12,8	102	5,6	10
Fipronil	80	11,4	86	10,2	95	16,7	10
Triflumurom	122	27,4	81	4,4	98	9,0	n.q.
Flusulfamida <sup>1</sup>							
Hexaflumurom	90	2,9	91	7,6	109	20,6	50
Fluazinam	79	8,1	91	7,5	101	7,0	10
Lufenurom	82	3,9	88	9,5	91	10,4	10
Flufenoxurom	103	11,7	104	12,1			50
Teflubenzurom	83	6,5	94	5,6	97	6,8	10
Flucicloxurom	164	36,9					n.q.
Clorfluazurom	92	11,6	87	12,9	107	20,1	50
Novalurom	92	4,9	88	7,1	106	5,0	10

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

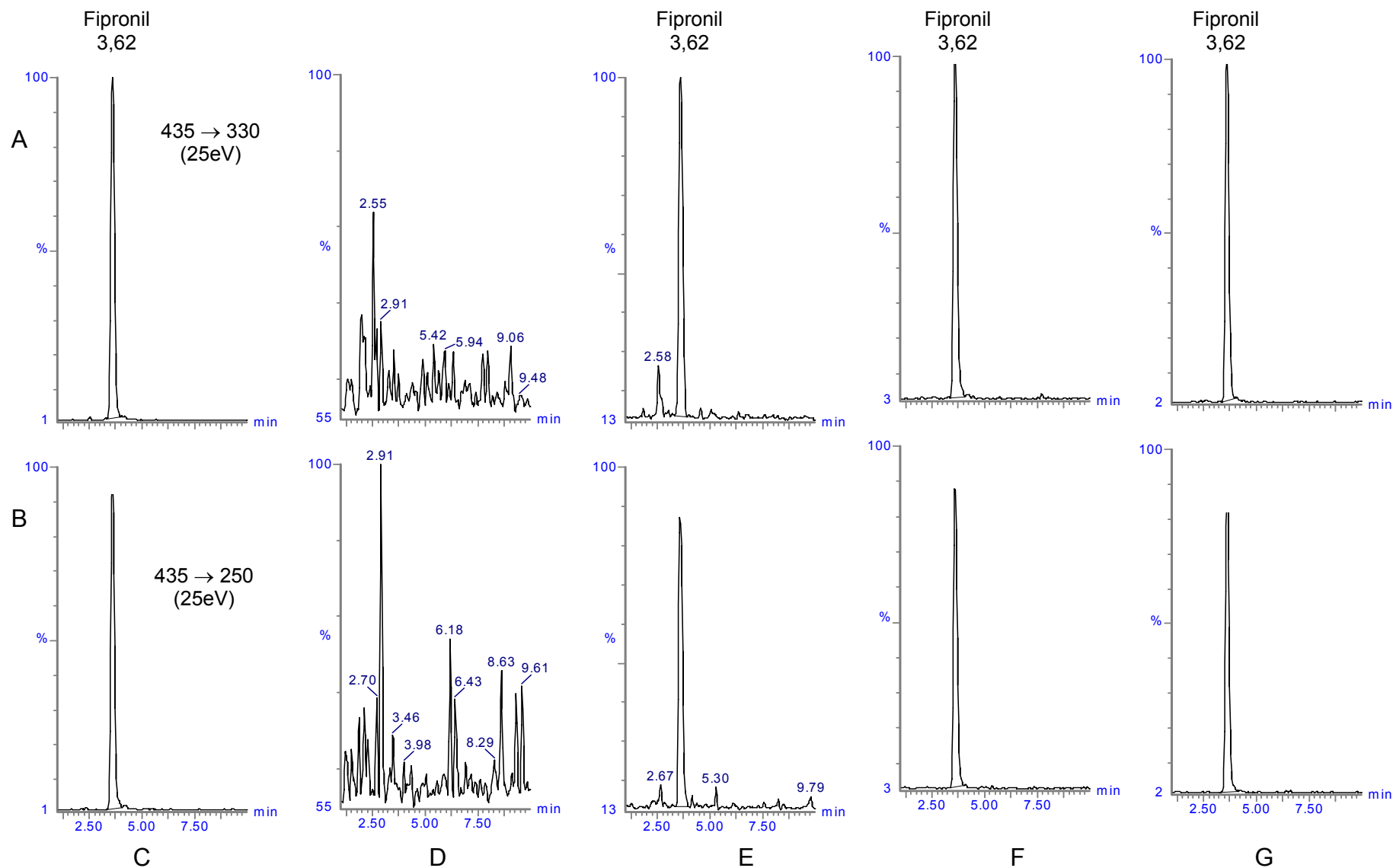
n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



Na Figura 40, os cromatogramas totais (LC-MS/MS modo ESI negativo) são mostrados para o extrato 1 da soja, branco e fortificado com 14 pesticidas, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . O tempo total de corrida no modo negativo foi de 10 min, sob condições isocráticas. As razões sinal/ruído dos 14 pesticidas estudados não são tão boas quando comparadas as dos pesticidas analisados no modo positivo. Juntamente com a menor sensibilidade absoluta do modo negativo, isso também pode ter sido causado pela grande proximidade dos componentes da matriz aos pesticidas durante a eluição, em um curto tempo de eluição. Observando novamente o cromatograma MRM individual, para o mesmo extrato, por exemplo na Figura 41, para as duas transições do fipronil (435  $\rightarrow$  330 e 435  $\rightarrow$  250), também há uma boa razão sinal/ruído e a mesma razão de íons para a solução analítica e extratos, são claramente visíveis em todos os níveis.



**Figura 13.** Cromatogramas totais obtidos por LC-MS/MS modo ESI negativo, para A) extrato 1 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona.

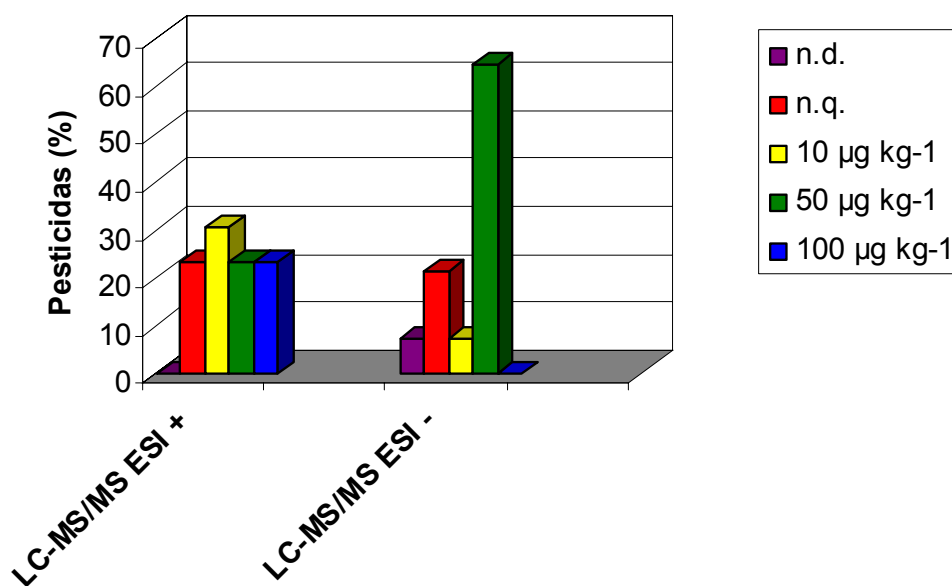


**Figura 14.** Cromatogramas MRM para fipronil A) 1ª transição e B) 2ª transição obtidos por LC-MS/MS modo ESI negativo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 1 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetona.

#### 4.5.1.9 LC-MS/MS modo ESI Positivo – Extração com Acetona

A Tabela 75 apresenta os resultados das recuperações médias (n=6) percentuais e o RSD%, para os 155 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetona (Luke modificado), e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Verificou-se um comportamento semelhante dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, em comparação com aqueles analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, em termos de que 76,8% foram quantificados, nos níveis estudados. Os  $\text{LOQ}_m$  de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  foram mostrados, respectivamente, por 30,4, 23,2 e 23,2% dos pesticidas. Números similares também foram apresentados em relação aos pesticidas não quantificados, que no modo negativo foram 21,4% e no modo positivo foram 23,2% dos compostos. Isso pode ser comprovado através da observação da Figura 42.



**Figura 15.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetona e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

**Tabela 54.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração pelo método da **acetona**, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI positivo**.

Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acefato	76	7.0	76	3.8	74	7.7	10
Metamidofós	73	6.5	73	4.6	71	8.7	10
Acetamiprido	83	4.8	79	6.3	76	7.2	10
Aldicarbe-sulfóxido	71	7.5	69	11.4	66	8.5	100
Aldicarbe-sulfona	85	5.1	80	3.0	80	4.0	10
Azaconazol	78	6.3	71	2.8	64	9.7	50
Azametifós	86	3.8	84	3.1	78	3.4	10
Azinfós-metílico	76	9.2	65	11.4	56	22.3	100
Azoxistrobina	68	4.4	60	7.9	46	21.4	n.q.
Bitertanol	72	9.4	62	9.3	48	30.2	100
Boscalida	70	6.6	68	8.5	55	12.8	100
Bromuconazol	70	3.0	68	6.2	57	17.1	100
Bupirimato	68	3.3	68	11.2	46	22.0	n.q.
Etirimol	66	6.3	63	3.2	62	8.2	n.q.
Buprofezina	70	4.7	67	14.9	44	21.7	100
Butocarboxim-sulfóxido	71	6.5	68	3.5	56	6.1	100
Butocarboxim-sulfona	80	6.2	75	4.1	74	10.0	10
Carbaril	81	3.2	75	5.5	70	7.5	10
Carbendazim	78	6.5	76	6.9	82	4.3	10
Carbofurano	85	5.5	78	6.9	70	8.6	10
Carbofurano-3-hidroxi	83	5.7	74	7.6	80	7.9	10
Carpropamido	69	6.3	61	13.3	48	24.4	n.q.
Clorbromurom	72	5.8	71	12.2	60	22.5	50
Clofentezina	79	9.9	70	6.2	53	19.9	50
Clotianidina	82	5.1	79	4.9	77	8.7	10
Ciazofamida	117	4.7	109	8.7	80	35.4	50
Cimoxanil	83	8.8	91	7.3	85	10.7	10
Ciproconazol	77	4.0	72	8.1	72	14.2	10
Ciprodinil	71	4.8	67	11.4	54	19.3	100
Demetom-O-sulfóxido	88	5.2	81	3.7	75	11.1	10
Oxidemetom-metílico	82	5.8	79	5.0	72	6.2	10
Demetom-S-metil. -sulfona	87	5.1	84	4.3	86	6.4	10
Desmedifam	66	5.3	56	10.2	48	22.2	n.q.
Diclofluanida	104	5.9	104	6.1	82	23.3	50
Diclorvós	85	7.6	93	2.9	84	4.5	10
Triclorfom	82	7.8	85	5.1	86	6.6	10
Dicrotofós	88	8.6	81	8.1	77	11.0	10
Dietofencarbe	73	8.7	67	8.0	50	20.1	100
Difenoconazol	70	6.3	64	11.6	48	20.4	100
Dimetoato	87	5.2	85	6.9	84	8.5	10
Ometoato	83	4.8	79	6.8	80	6.0	10
Dimetomorfe	61	7.4	57	13.2	51	20.6	n.q.
Dimoxistrobina	70	4.0	65	11.3	49	26.3	100
Diniconazol	72	7.2	71	13.0	51	42.5	50
Diuron	72	8.3	65	5.8	70	13.6	100
Dodemorfe	82	16.4	59	19.9	54	21.1	100
Epoxiconazol	72	2.4	65	6.6	55	20.5	100
Etiofencarbe-sulfóxido	82	4.9	78	4.3	77	5.3	10
Etiofencarbe-sulfona	84	5.9	78	6.8	78	3.9	10
Etiprole	74	6.3	60	16.8	56	39.2	100
Etofemproxi	57	12.8	53	18.2	35	18.2	n.q.
Famoxadona	78	10.2	75	10.3			50
Fenamidona	69	5.4	61	10.7	31	26.9	n.q.
Fenamifós	74	4.7	70	7.6	56	17.1	50
Fenarimol	70	4.3	68	16.0	51	31.6	100
Fenazaquim	70	7.9	68	14.4	47	25.8	100
Fembuconazol	66	4.8	59	9.3	48	20.8	n.q.
Fenexamido	67	6.5	62	11.6			n.q.
Fenoxicarbe	69	3.2	78	5.3	63	18.5	n.q.
Fempropidina	69	8.4	77	7.4			n.q.
Fempropomorfe	72	10.9	63	14.1	46	18.1	100
Fempiroximato	73	6.8	71	17.5	47	18.0	50
Fentiona	67	5.0	77	10.1	52	21.7	n.q.
Fentiona-sulfóxido	82	4.8	77	4.1	74	5.6	10
Flufenaceto	73	5.1	69	8.6	52	24.6	100
Fluquinconazol	62	8.8	70	12.3	54	23.5	n.q.
Flusilazol	66	12.1	64	7.8	48	15.0	n.q.
Flutolanil	69	4.3	62	9.8	50	21.4	n.q.
Flutriafol	78	6.1	71	6.7	71	12.4	10
Fostiazato	81	5.5	75	4.6	65	9.1	50
Furatiocarbe	73	4.1	70	11.7	52	19.8	50
Halofenozida	74	3.5	63	10.1	48	14.3	50
Hexaconazol	67	12.1	60	11.0	65	21.3	n.q.
Hexitiazox	72	8.3	72	17.6	48	23.0	50

Tabela 75. Continuação

Imazalil	77	3,3	65	10,9	67	20,8	100
Imidacloprido	83	6,1	79	2,9	71	10,0	10
Indoxacarbe	73	10,8	70	15,1	53	28,2	50
Iprovalicarbe	71	4,4	61	9,8	48	16,4	100
Isoprotiolano	76	2,1	72	6,9	54	22,9	50
Isoxaflutol	74	3,9	66	11,7	54	27,2	100
Isoxationa	70	9,0	72	11,0	54	20,1	50
Cresoxim-metílico	68	8,4	69	19,7	47	24,6	n.q.
Linurom	72	7,0	70	4,7	61	21,3	50
Malationa	75	9,9	77	8,6	49	27,4	50
Mefenaceto	75	3,7	70	6,5	55	16,2	50
Mepanipirim	71	7,5	70	8,6	59	23,7	50
Mefosfolam	87	4,2	80	3,8	78	3,2	10
Mepronil	70	4,6	62	9,4	53	25,4	100
Metalaxil	82	4,1	75	3,5	68	6,2	50
Metconazol	68	6,3	63	9,3	57	31,6	n.q.
Metidationa	78	6,2	74	9,4	57	18,5	50
Metiocarbe	79	3,7	72	4,3	63	16,4	50
Metiocarbe-sulfóxido	83	5,5	77	5,2	81	7,3	10
Metiocarbe-sulfona	83	4,2	76	6,4	75	7,1	10
Metomil	102	10,8	89	9,3	107	4,7	10
Tiodicarbe	55	14,0	57	17,0	33	11,7	n.q.
Metobromurom	79	4,2	74	2,1	62	11,5	50
Metoxurom	63	7,3	60	4,5	60	11,7	n.q.
Metoxifenoazida	68	5,9	57	5,2	46	27,4	n.q.
Monocrotofós	86	4,3	78	9,9	86	10,8	10
Monolinurom	82	2,9	79	5,9	70	7,3	10
Miclobutanil	66	10,5	61	15,2	55	33,5	n.q.
Nitempiram	82	6,1	81	7,5	86	14,7	10
Nuarimol	74	5,6	70	4,8	63	15,3	50
Oxadixil	78	18,6	70	16,4	70	8,5	10
Oxamil	79	7,4	70	5,6	76	12,9	10
Oxamil-óxima	76	8,1	70	6,1	82	8,8	10
Oxicarboxina	82	4,3	82	5,7	81	5,7	10
Paclobutrazol	72	10,1	63	21,6			100
Penconazol	75	2,2	69	12,3	56	29,2	100
Pencicuro	8	9,6	8	13,6			n.q.
Femedifam	67	3,7	58	9,8	50	21,3	n.q.
Fosfamidona	88	4,8	83	6,0	84	5,2	10
Picoxistrobina	71	4,2	66	9,9	45	17,8	100
Piperonil butóxido	75	5,3	71	13,0	51	22,7	50
Pirimicarbe	86	5,0	75	4,1	69	5,7	50
Pirimicarbe-desmetílico	84	5,1	78	4,0	78	7,3	10
Procloráz	72	4,8	64	8,6	48	21,3	100
Profenofós	73	4,5	72	11,1	51	24,9	50
Propiconazol	75	3,8	70	8,4			50
Propoxur	88	3,7	84	4,3	83	3,2	10
Propizamida	72	5,4	68	7,3	51	17,5	100
Pimetozina	65	6,3	63	4,3	63	12,9	n.q.
Piraclostrobina	69	4,9	64	12,8	49	17,0	n.q.
Piridabem	73	7,6	66	19,9	46	20,1	100
Piridafentiona	75	5,9	71	6,0	52	24,8	100
Pirifenox	75	4,3	77	6,2	163	30,9	50
Pirimetanil	77	3,8	73	5,4	60	10,7	50
Piriproxifeno	68	6,7	67	14,6	50	15,4	n.q.
EspinosadeA/D	64	11,9	75	10,9			n.q.
Espirodiclofeno	73	6,6	72	15,4	55	14,9	50
Espiroxamina	56	12,3	62	7,7			n.q.
Tebuconazol	71	5,4	65	6,4	53	28,9	100
Tebufenozida	58	13,2	49	13,8	39	16,9	n.q.
Tebufempirade	71	5,1	66	11,5	48	27,8	100
Tetraconazol	65	10,0	82	5,9	169	8,4	n.q.
Tiabendazol	86	5,3	82	2,7	75	8,0	10
Tiacloprido	81	6,5	79	6,5	76	5,6	10
Tiametoxam	81	6,3	83	6,2	81	5,5	10
Tiofanoxi-sulfóxido	82	5,0	75	6,6	74	24,8	50
Tiofanoxi-sulfona	94	5,8	63	14,5			100
Tiometom-sulfóxido	85	5,0	80	2,6	81	5,2	10
Tiometom-sulfona	82	4,9	79	4,0	69	11,8	10
Tolclofós-metílico	64	6,5	72	15,4	58	18,0	n.q.
Tolilfluanida	85	4,1	86	5,0	129	20,1	50
Triadimefom	75	4,5	67	7,9	56	16,5	100
Triadimenol	66	15,7	55	22,2			n.q.
Triciclazol	85	6,5	81	5,6	78	3,0	10
Trifloxistrobina	68	6,0	66	11,5	52	16,6	n.q.
Triflumizol	74	4,5	64	7,9	42	26,5	50
Triforina	60	6,8	56	8,6			n.q.
Triticonazol	71	10,8	63	11,1	58	22,7	100
Vamidotiona-sulfóxido	73	7,4	73	2,6	68	10,8	50
Vamidotiona-sulfona	80	6,6	78	6,2	79	6,3	10
Zoxamida	74	12,3	64	9,9	50	24,1	100

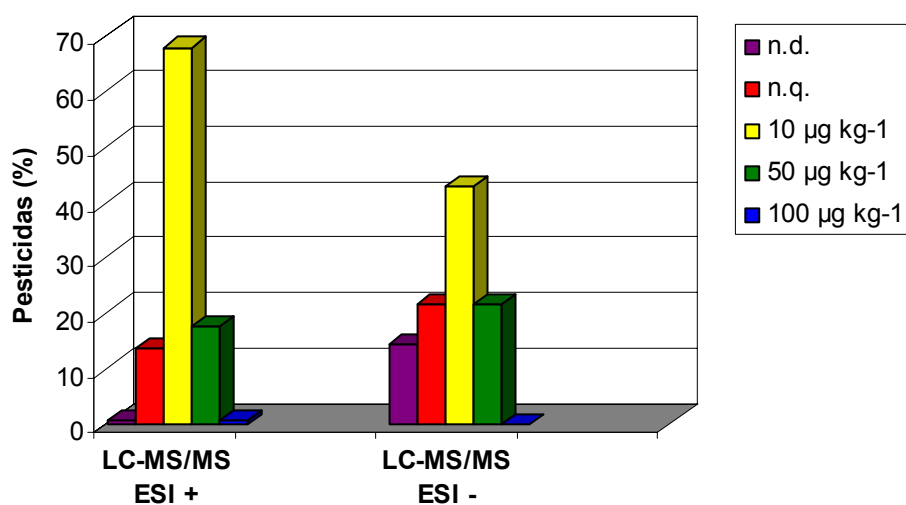
n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados

#### 4.5.1.10 LC-MS/MS modo ESI Positivo – Extração com Acetonitrila

A Tabela 76 apresenta os resultados das recuperações médias ( $n=6$ ) percentuais e o RSD%, para os 155 pesticidas que foram fortificados na soja, aos níveis de 10, 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos pelo método da acetonitrila (Quechers modificado) e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Cerca de 10% a mais no número de compostos foram quantificados, quando empregou-se o método de extração Quechers, em comparação com a utilização do método da acetona, sendo que 67,8% (105) dos compostos apresentaram  $\text{LOQ}_m$  de 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 17,5% (27) mostraram 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  como  $\text{LOQ}_m$ , e apenas 0,6% (1) foi quantificado ao nível de 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

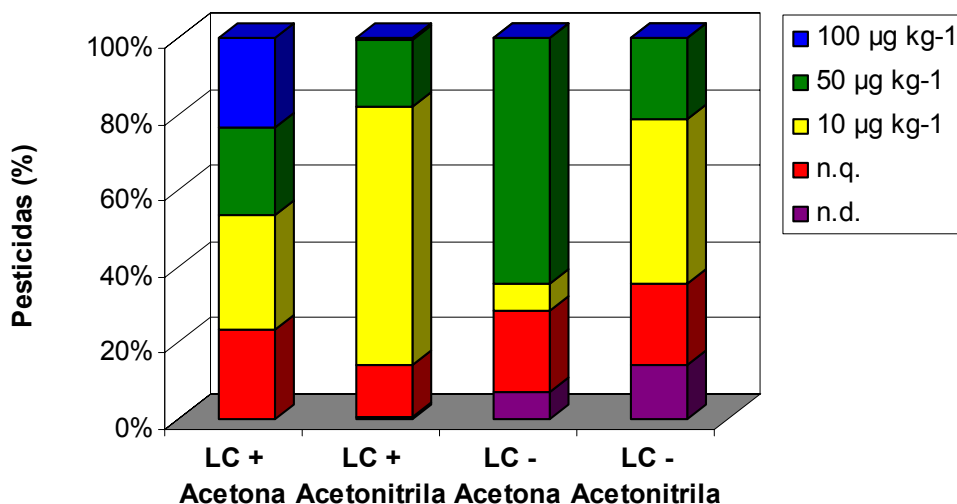
A Figura 43 demonstra o comportamento dos pesticidas analisados pelas 2 diferentes técnicas de Cromatografia Líquida, quando extraídos pelo método Quechers modificado, onde principalmente os percentuais dos pesticidas quantificados ao nível de 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e daqueles não detectados, foram bastante diferentes ao utilizar-se as 2 técnicas citadas.



**Figura 16.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelo método da acetonitrila e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

A visualização dos comportamentos apresentados pelos 155 pesticidas, analisados por LC-MS/MS ESI+ e pelos 14 analisados pelo modo negativo, após serem extraídos pelos métodos da acetona e da acetonitrila, pode ser feita através da Figura 44. No modo negativo vê-se que alguns pesticidas não foram detectados e em ambos os modos houveram pesticidas não quantificados, mas em % muito

menores do que quando as análises se deram por GC-MS e GC-MS/MS. Ambos os métodos de extração promoveram a quantificação média de  $\approx 75\%$  dos pesticidas, independente da ionização ser por ESI + ou -, mas o método da acetonitrila promoveu o maior percentual de pesticidas quantificados ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ .



**Figura 17.** Percentual de pesticidas, que após os ensaios de fortificação e recuperação, apresentaram 10, 50 ou  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  de  $\text{LOQ}_m$ , dos não detectados e dos não quantificados, quando extraídos pelos métodos da acetonitrila e da acetona, e analisados por LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, onde n.d.: não detectado e n.q.: não quantificado.

Na Figura 45, os cromatogramas totais (LC-MS/MS modo ESI positivo) são mostrados para os extratos 2 da soja, branco e fortificados com os 155 pesticidas aos níveis de 10, 50 e  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ . A boa sensibilidade é vista a partir das boas respostas de todos os pesticidas nas 8 funções de *scan* sobrepostas, mesmo ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . A seletividade é observada a partir do cromatograma bastante limpo do extrato branco da soja, onde somente há poucos picos interferentes e também pelo cromatogramas (MRM) da Figura 46, para as duas transições do metomil,  $163 \rightarrow 88$  e  $163 \rightarrow 106$ , onde há uma razão S/N muito boa para todos os níveis, para a 1ª e 2ª transições. O outro pico presente no 2º cromatograma MRM ( $t_R \approx 9,22$  min) é, possivelmente, um componente da matriz, mas é bem separado e portanto, não há interferência. A confirmação do metomil é obtida pelo mesmo  $t_R$  ( $\approx 8$  min) e a razão do íon (cerca de 1) nos cromatogramas da sol. analítica e dos extratos. Os cromatogramas totais e os MRM, do extrato 1 da soja, são bastante semelhantes aos anteriores. Somente pequenas diferenças em algumas respostas dos co-extrativos da matriz são observados, mas não interferiram na quantificação. Ambos os métodos de extração mostraram, então, a mesma seletividade.



**Tabela 55.** Média dos percentuais de recuperação, RSD% e LOQ<sub>m</sub>, obtidos a partir da extração com acetonitrila, da soja fortificada aos níveis de 10, 50 e 100 µg kg<sup>-1</sup> com os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

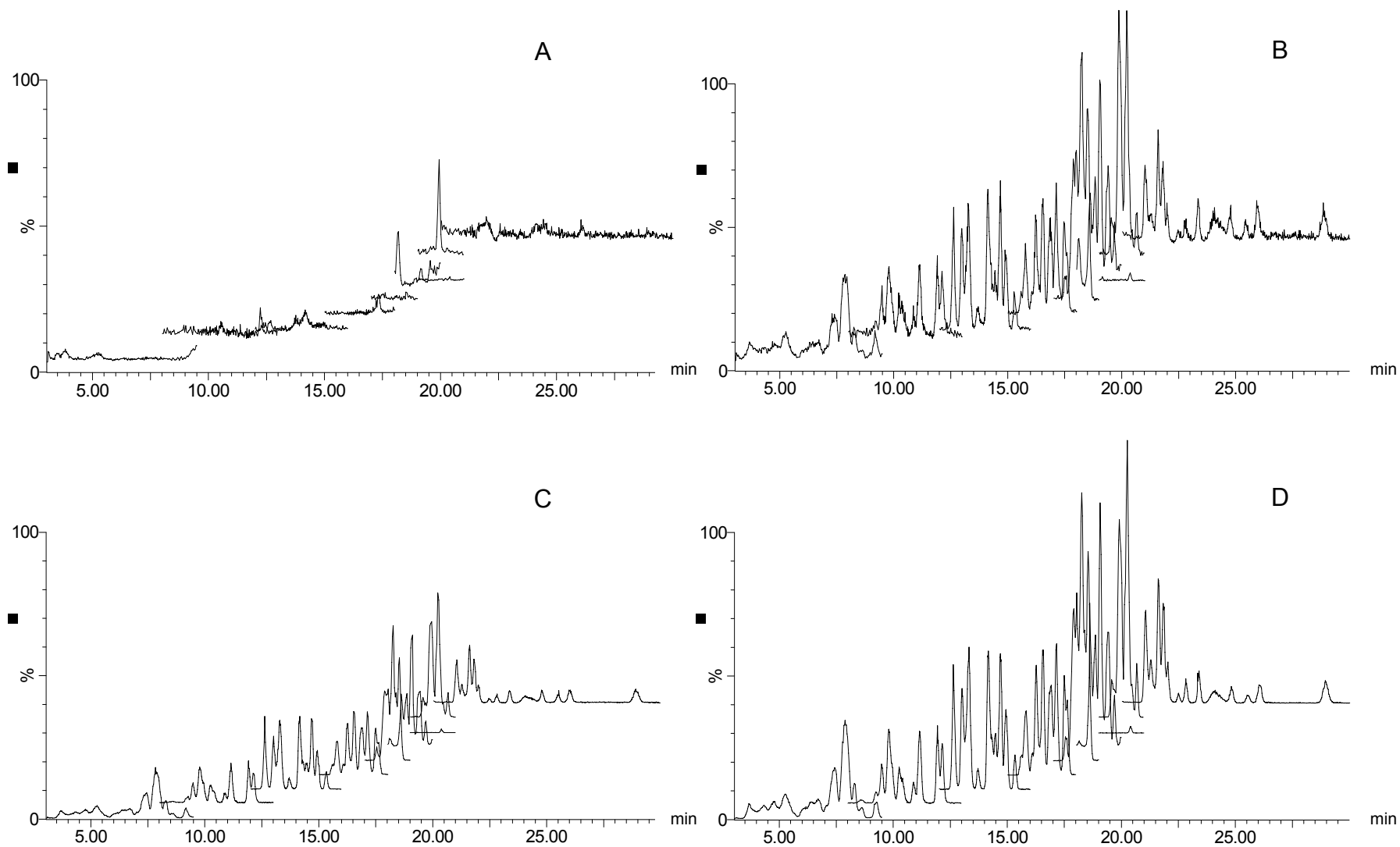
Pesticida	Níveis de Fortificação (µg kg <sup>-1</sup> )						LOQ <sub>m</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
	100		50		10		
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%	
Acefato	78	6.0	84	11.8	66	9.3	50
Metamidofós	73	8.4	67	8.4	64	14.8	100
Acetamiprido	92	3.0	88	5.3	81	6.0	10
Aldicarbe-sulfóxido	79	8.3	75	2.4	69	11.6	50
Aldicarbe-sulfona	92	4.6	88	5.2	81	6.0	10
Azaconazol	101	1.1	96	2.9	81	8.9	10
Azametifós	93	2.4	93	7.0	83	2.6	10
Azinfós-metilico	89	7.0	81	12.0	91	12.7	10
Azoxistrobina	95	3.1	89	5.1	77	5.6	10
Bitertanol	99	6.9	93	7.9	88	27.1	50
Boscalida	94	4.1	89	1.7	84	10.1	10
Bromuconazol	95	4.9	94	1.0	87	17.1	10
Bupirinato	86	5.8	88	9.8	81	5.4	10
Etirimol	61	2.7	49	19.1	50	12.4	n.q.
Buprofezina	88	4.4	84	4.8	68	11.0	50
Butocarboxim-sulfóxido	76	5.8	75	9.9	79	22.0	50
Butocarboxim-sulfona	88	2.5	80	3.0	80	3.0	10
Carbaril	92	5.4	89	7.9	85	6.7	10
Carbendazim	84	3.1	80	7.9	77	5.4	10
Carbofurano	95	1.9	93	4.6	82	2.3	10
Carbofurano-3-hidroxi	92	3.8	83	4.0	86	3.9	10
Carpropamido	94	3.8	93	0.9	88	6.8	10
Clorbromurom	85	5.9	89	6.1	69	20.2	50
Clofentezina	90	10.3	88	3.6	69	18.2	50
Clotianidina	88	2.9	85	5.3	80	3.4	10
Ciazofamida	76	6.2	81	5.7	76	5.8	10
Cimoxanil	80	0.9	82	7.0	70	17.5	10
Ciproconazol	102	4.6	102	2.5	77	21.3	50
Ciprodinil	95	1.6	93	2.1	85	5.1	10
Demetom-O-sulfóxido	96	2.0	88	5.7	81	4.6	10
Oxidemetom-metilico	90	2.0	86	3.3	77	5.2	10
Demetom-S-metil.-sulfona	88	2.7	86	3.7	80	3.8	10
Desmedifam	45	9.2	57	13.0	48	12.4	n.q.
Diclofluanida	24	14.2	34	20.1	25	29.4	n.q.
Diclorvós	83	4.2	98	8.1	79	3.2	10
Triclorfom	11	33.0	26	38.5	14	48.0	n.q.
Dicrotofós	90	4.0	91	9.9	78	18.0	10
Dietofencarbe	94	2.1	90	5.0	84	3.7	10
Difenoconazol	153	7.4	153	1.2	148	9.5	n.q.
Dimetoato	95	2.3	91	5.8	79	9.0	10
Ometoato	69	6.7	75	6.5	72	12.3	n.q.
Dimetomorfe	97	2.2	94	4.0	87	8.0	10
Dimoxistrobina	100	3.5	91	4.5	70	5.8	10
Diniconazol	98	9.7	98	4.7	90	23.4	50
Diuron	88	4.5	83	6.8	80	7.7	10
Dodemorfe	69	4.7	88	5.9	70	6.9	n.q.
Epoconazol	103	3.6	94	6.2	89	7.0	10
Etiofencarbe-sulfóxido	78	4.3	78	5.5	75	4.7	10
Etiofencarbe-sulfona	68	6.6	69	4.9	65	7.5	n.q.
Etiprole	83	4.2	85	3.6	92	35.0	50
Etofemproxi	60	35.0	109	8.2	66	12.5	n.q.
Famoxadona	95	9.0	94	12.1	91	33.7	50
Fenamidona	98	4.7	95	6.1	78	9.0	10
Fenamifós	76	3.2	83	17.1	75	8.9	10
Fenarimol	95	3.9	92	8.2	67	9.2	50
Fenazaquim	66	28.2	99	11.0	86	5.6	n.q.
Fembuconazol	97	4.0	90	10.1	83	8.1	10
Fenexamido	94	7.2	83	4.7	67	9.8	50
Fenoxicarbe	99	4.3	95	4.5	79	4.8	10
Fempropidina	80	9.2	76	4.2	63	10.6	50
Fempropimorfe	77	15.9	109	7.7	85	8.0	10
Fempiroximato	79	16.5	74	27.0	75	15.2	10
Fentiona	108	9.6	112	11.6	127	12.6	50
Fentiona-sulfóxido	91	2.8	91	4.5	82	6.4	10
Flufenaceto	101	8.7	91	9.5	89	17.0	10
Fluquinconazol	97	6.8	97	6.7	102	23.5	50
Flusilazol	95	8.5	92	5.4	80	13.2	10
Flutolanil	104	2.8	98	4.4	85	3.2	10
Flutriafol	97	2.2	94	2.9	79	3.7	10
Fostiazato	93	2.6	89	6.0	83	5.9	10
Furatiocarbe	89	7.6	88	2.5	73	11.6	10
Halofenozida	100	5.8	92	9.9	76	11.5	10
Hexaconazol	105	4.3	101	4.9	48	33.3	50
Hexitiazox	81	8.3	84	12.9	68	17.3	50
Imazalil	80	6.0	84	7.1	75	19.1	10

Tabela 76. Continuação

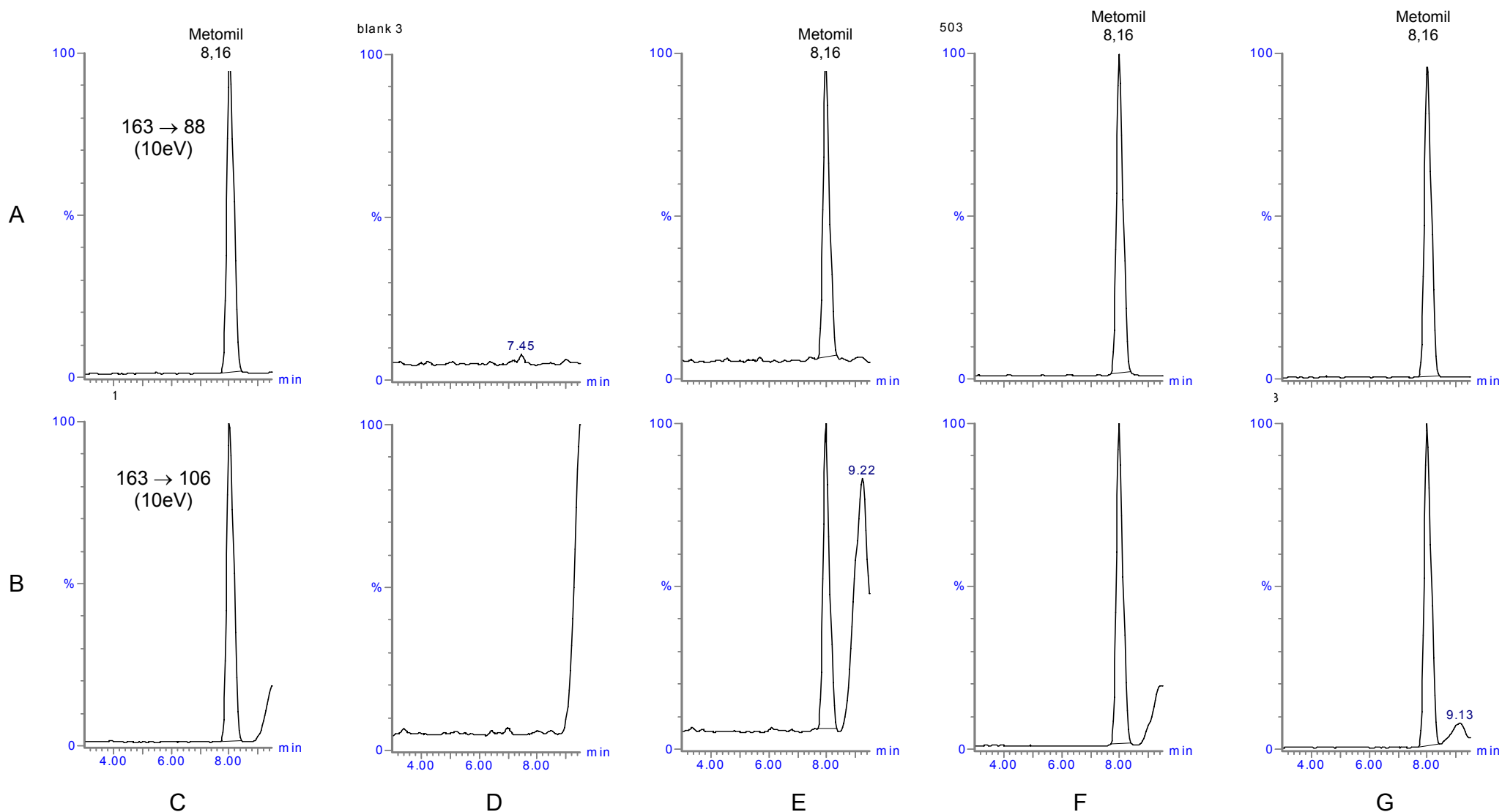
Imidacloprido	91	2,0	87	9,4	74	10,6	10
Indoxacarbe	88	4,0	86	5,0	85	12,6	10
Iprovalicarbe	98	4,1	93	2,6	78	3,3	10
Isoprotilolano	98	3,7	96	3,6	83	4,1	10
Isoxafluto <sup>1</sup>							
Isoxationa	97	4,1	95	2,2	85	10,0	10
Cresoxim-metilico	99	17,4	91	5,8	56	25,6	50
Linurom	91	6,7	86	6,2	69	8,8	50
Malationa	92	5,0	92	9,2	80	11,1	10
Mefenaceto	95	3,7	91	3,9	83	7,3	10
Mepanipirim	99	3,7	90	2,5	81	10,3	10
Mefosfolam	97	2,4	94	5,4	83	5,1	10
Mepronil	93	2,8	89	4,5	80	4,0	10
Metalaxil	93	3,1	88	4,6	80	4,8	10
Metconazol	89	6,9	88	6,1	86	6,9	10
Metidationa	95	6,1	91	6,0	89	12,5	10
Metiocarbe	97	3,3	94	3,1	80	4,3	10
Metiocarbe-sulfóxido	59	8,9	68	7,9	65	16,3	n.q.
Metiocarbe-sulfona	1	43,3	10	86,1	6	105,8	n.q.
Metomil	112	6,9	112	5,3	92	10,4	10
Tiodicarbe	67	9,1	47	28,9	50	15,6	n.q.
Metobromurom	90	3,7	87	4,7	76	10,2	10
Metoxurom	80	2,6	76	6,4	68	4,8	50
Metoxifenozida	98	9,9	90	12,2	71	6,0	10
Monocrotofós	96	4,4	82	5,6	83	8,0	10
Monolinurom	85	2,8	86	4,5	75	6,8	10
Miclobutanil	92	6,3	90	4,6	86	8,6	10
Nitempiram	68	7,6	63	7,2	58	14,8	n.q.
Nuarimol	102	3,4	94	8,9	73	5,4	10
Oxadixil	93	2,2	84	7,3	76	8,9	10
Oxamil	92	2,8	85	5,7	89	3,2	10
Oxamil-óxima	87	5,2	80	4,1	78	3,7	10
Oxicarboxina	89	2,2	89	6,0	82	2,4	10
Paclobutrazol	98	2,8	93	5,9	83	11,8	10
Penconazol	91	2,4	87	3,9	79	15,1	10
Pencicurom	12	4,4	10	8,5	1	37,3	n.q.
Femedifam	50	8,3	62	10,3	56	9,7	n.q.
Fosfamidona	93	1,9	87	5,0	76	8,9	10
Picoxistrobina	89	3,8	86	4,3	84	5,1	10
Piperonil butóxido	89	8,4	87	6,2	68	13,8	10
Pirimicarbe	97	2,7	89	3,5	83	3,8	10
Pirimicarbe,-desmetilico	94	2,7	84	6,3	83	3,7	10
Procloráz	89	9,1	94	3,1	89	12,5	10
Profenofós	83	5,5	90	3,7	67	8,5	50
Propiconazol	91	4,9	88	3,4	62	17,1	50
Propoxur	93	2,5	87	4,3	84	4,8	10
Propizamida	94	3,6	97	2,0	79	9,6	10
Pimetrozina	82	2,4	76	3,4	67	4,5	50
Piraclostrobina	87	1,9	84	4,9	83	5,4	10
Piridabem	72	20,0	81	23,7	96	12,1	10
Piridafentiona	99	8,0	96	5,8	84	4,9	10
Pirifenox	104	3,5	97	4,1	67	8,2	50
Pirimetanil	94	1,9	93	5,3	86	2,5	10
Piriproxifeno	85	10,8	82	7,8	71	11,1	10
EspinosadeA/D	47	18,5	86	16,1	80	15,4	n.q.
Espirodiclofeno	76	13,4	76	18,1	77	11,0	10
Espiroxamina	57	23,0	66	16,5	72	5,0	n.q.
Tebuconazol	95	4,2	90	3,4	70	10,4	10
Tebufenozida	96	7,1	76	9,1	79	6,9	50
Tebufempirade	92	6,2	92	8,6	68	15,6	n.q.
Tetraconazol	66	2,9	67	5,4	45	28,2	50
Tiabendazol	95	0,9	92	5,9	78	2,5	10
Tiacloprido	93	2,3	88	8,9	84	5,8	10
Tiametoxam	85	1,4	88	7,4	85	6,2	10
Tiofanoxi-sulfóxido	87	3,2	82	7,9	74	9,5	10
Tiofanoxi-sulfona	89	7,2	82	6,6	87	10,0	10
Tiometom-sulfóxido	88	4,7	84	6,7	82	6,9	10
Tiometom-sulfona	86	2,2	85	6,9	80	5,1	10
Tolclofós-metilico	99	6,5	108	3,1	80	7,1	10
Tolilfluanaida	36	9,0	47	3,4	44	15,7	n.q.
Triadimefom	96	3,4	93	6,2	87	10,0	10
Triadimenol	99	6,8	93	9,9	74	17,4	10
Triciclazol	91	5,6	84	6,4	79	3,8	10
Trifloxistrobina	97	3,7	97	1,7	80	5,7	10
Triflumizol	91	5,1	88	3,3	76	8,1	10
Triforina	50	9,1	44	4,4	30	14,0	10
Triticonazol	99	7,9	88	11,0	81	13,3	10
Vamidotiona-sulfóxido	82	4,3	80	15,9	48	32,8	n.q.
Vamidotiona-sulfona	84	3,9	81	5,9	75	3,9	10
Zoxamida	85	3,8	83	4,6	70	3,8	10

<sup>1</sup> n.d.: não detectado

n.q.: não quantificado com confiança nos níveis de fortificação estudados



**Figura 18.** Cromatogramas totais obtidos por LC-MS/MS modo ESI positivo, para A) extrato 2 da soja “branco”; B) soja fortificada ao nível de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; C)  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes) e D)  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (atenuado 10 vezes), extraídos pelo método da acetonitrila.



**Figura 19.** Cromatogramas MRM para metomil A) 1<sup>a</sup> transição e B) 2<sup>a</sup> transição obtidos por LC-MS/MS modo ESI positivo para C) solução analítica 5 ng mL<sup>-1</sup> no extrato 2 da soja; D) extrato 1 da soja “branco”; E) soja fortificada ao nível de 10 µg kg<sup>-1</sup>; F) 50 µg kg<sup>-1</sup> e G) 100 µg kg<sup>-1</sup>, extraída pelo método da acetonitrila.

## 4.5.2 Fortificação após a Etapa de Extração

### 4.5.2.1 GC-MS modo SIM

A média dos percentuais de recuperação e os RSD%, dos 52 pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, conforme descrito nos itens 3.8.6.2 e 3.8.7.2, e analisados por GC-MS modo SIM, encontram-se na Tabela 77.

**Tabela 56.** Média dos percentuais de recuperação e RSD%, dos pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, ao nível de 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , submetidos à etapa de purificação, e analisados por **GC-MS modo SIM**.

Pesticida	Extração com Acetona		Extração com Acetonitrila	
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%
Acinatrina <sup>1</sup>				
Aldrim	108	23,3	97	15,4
Bifentrina	107	15,8	113	2,5
Bioaletrina	109	3,1	157	48,3
Bioresmetrina	294	2,7		
Captafol <sup>1</sup>				
Captana	123	14,1	185	22,0
Clorotalonil	99	6,4	122	8,0
Cloropirifós	103	5,9	107	7,4
Cifotrina	111	6,0	105	9,4
Ciflutrina	106	20,5	92	12,1
Cialotrina-lambda	107	12,2	104	13,1
Cipermetrina	105	15,4	86	11,7
DDD-2,4	184	1,0	94	15,1
DDE-2,4	112	11,7	86	15,6
DDE-p,p	208	23,2		
DDT-p,p	107	13,1	117	11,3
Deltametrina	111	12,0	101	14,8
Diclofluanida	107	6,7	105	23,0
Diclorana	99	8,1	117	15,3
Dicofol	175	19,1		
Dieldrim	103	15,8	101	17,2
Endossulfam-alfa	106	10,3	90	7,3
Endossulfam-beta	106	18,7	98	9,4
Endossulfam-sulfato	108	5,3	106	7,6
Endrim	313	45,1	60	27,1
Fenitrotona	103	6,4	117	13,0
Fenotrina	258	8,6	111	11,8
Fempropatrina	106	11,6	125	42,1
Fenvalerato	111	11,0	113	9,8
Flucitrinato	108	7,6	113	16,6
Fluvalinato	109	10,4	113	11,0
Folpete	106	12,3	224	8,2
HCH-alfa	105	11,5	102	2,8
HCH-beta	102	6,6	100	9,0
HCH-gama (Lindano)	102	9,0	171	37,4
Heptacloro	102	14,7	78	10,2
Heptacloroepóxido	108	11,5	101	43,6
Hexaclorobenzeno	101	7,8	88	4,5
Metoxicloro <sup>1</sup>				
Mirex	156	7,2		
Parationa-etílica	103	6,5	100	6,4
Parationa-metílica	104	6,0	123	2,9
Permetrina	146	16,2	76	8,2
Protiofós	106	19,9	103	8,3
Quintozena	101	11,3	94	5,8
Tecnazeno	103	7,0	83	9,6
Teflutrina	104	6,3	97	6,5
Tetradifom	109	6,9	118	11,1
Tetrametrina	141	16,3	98	21,9
Tolilfluanida	104	1,7	86	36,1
Transflutrina	106	6,1	100	6,9

<sup>1</sup>n.d.: não detectado

Avaliando-se os percentuais de recuperação e o RSD% (Tabela 67), obtidos através do procedimento normal de fortificação (antes da etapa de extração) ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (mesmo nível utilizado para a fortificação após extração), e posterior extração com o método da acetona, observa-se que os pesticidas captafol, captana, DDD-p,p, fenotrina, folpete, hexaclorobenzeno, parationa-metílica, apresentaram esses parâmetros fora dos critérios adotados nesse estudo, ou seja, ou apresentaram recuperação fora da faixa de 70 a 120% e/ou RSD% superior a 20% ou ainda não foram detectados. Ao comparar-se o comportamento desses pesticidas, quando submetidos apenas à etapa de purificação por GPC, sem influência da etapa da extração (fortificação após extração), apenas os pesticidas captafol, captana e fenotrina apresentaram os parâmetros de recuperação e/ou RSD% insatisfatórios (Tabela 77).

Todos os demais compostos, apresentaram recuperações e valores de RSD% aceitáveis, quando apenas submetidos ao processo de GPC, significando que a etapa de purificação não deve ser a responsável pelo desempenho não satisfatório dos pesticidas DDD-p,p, folpete, hexaclorobenzeno, parationa-metílica, quando submetidos a todas as etapas de análise.

Observando-se os resultados provenientes da extração com acetonitrila, constata-se que um número maior de pesticidas exibiram seus parâmetros de exatidão (% de recuperação) e de precisão (RSD%) fora daqueles estipulados, tanto quando fortificados antes (Tabela 68) como após extração (Tabela 77).

Porém, é importante destacar que pesticidas como captafol, captana, clorotalonil, diclofluanida, dicofol, endrim, folpete, tolifluanida, são bem conhecidos por se degradarem muito facilmente, além dessas degradações não serem reprodutíveis, o que gera resultados bastante variáveis. Assim, esses pesticidas pode não terem sido perdidos no processo de GPC, mas sim durante a injeção e análise no sistema cromatográfico, após o GPC.

#### 4.5.2.2 LC-MS/MS modo ESI Positivo

A média dos percentuais de recuperação e os RSD%, dos pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, conforme descrito nos itens 3.8.6.2 e 3.8.7.2, respectivamente, e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, encontram-se na Tabela 78.

Dos 155 pesticidas analisados, 35 deles (cerca de 22%) não apresentaram recuperações entre 70 e 120%, ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 78), quando extraídos com o método da acetona, porém 30 deles mostraram recuperações entre 60 e 120%, com excelentes RSD%, o que é aceitável considerando-se as excelentes precisões demonstradas, que é medida pelos valores de RSD%, e por se tratar de método multirresíduo.

Observando-se os dados da Tabela 76, onde os pesticidas foram fortificados ao nível de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ , extraídos com acetonitrila e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, constata-se que 22 compostos não foram quantificados com segurança, de acordo com os resultados demonstrados. Porém, 9 destes, possuem faixa de recuperação de 60 a 120%, com bons RSD%, o que faz com que esses resultados sejam aceitos. Ao avaliar-se o desempenho dos outros 13 pesticidas (desmedifam, difenoconazol, diclofluanida, tricloρφom, metiocarbe-sulfóxido, metiocarbe-sulfona, pencicuron, fenmedifam, espinosade A/D, espiroxamina, tolifluanida, triforina), quando apenas submetidos à etapa de purificação (Tabela 78), verifica-se que apenas 4 deles (diclofluanida, etofenproxi, pencicuro e espiroxamina) mostraram resultados insatisfatórios, sugerindo que as suas próprias estruturas e características dos demais pesticidas sejam responsáveis pelas suas baixas recuperações e/ou inadequadas precisões.

Mas é de extrema importância lembrar que, nesse estudo, decidiu-se pela não aplicação da etapa de purificação aos extratos de soja analisados por LC e assim, a realização desse estudo dos itens 3.8.6.2 e 3.8.7.2 foi apenas para avaliar o comportamento dos 155 pesticidas analisados por LC, quando submetidos ao GPC, para uma futura aplicação desse sistema de purificação a outras matrizes mais complexas que a soja, onde mesmo para as análises por LC, talvez seja necessário a utilização de uma etapa de purificação.

**Tabela 57.** Média dos percentuais de recuperação e RSD%, dos pesticidas fortificados após extração da soja com acetona e com acetonitrila, ao nível de 100 µg kg<sup>-1</sup>, submetidos à etapa de purificação, e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo.

Pesticida	Extração com Acetona		Extração com Acetonitrila	
	Rec Média (%)	RSD%	Rec Média (%)	RSD%
Acefato	95	2,1	98	6,2
Metamidofós	72	4,3	82	8,5
Acetamiprido	102	3,9	103	4,6
Aldicarbe-sulfóxido	92	3,0	92	7,1
Aldicarbe-sulfona	103	2,1	109	4,2
Azaconazol	84	6,0	84	5,6
Azametifós	98	7,1	100	7,0
Azinfós-metílico	86	7,5	95	13,9
Azoxistrobina	79	5,7	77	9,5
Bitertanol	81	11,6	76	6,5
Boscalida	76	7,8	78	8,3
Bromuconazol	92	4,5	81	6,0
Bupirimato	82	8,0	83	6,4
Etimol	4	54,6	24	9,2
Buprofezina	91	12,2	80	11,7
Butocarboxim-sulfóxido	95	3,9	102	6,7
Butocarboxim-sulfona	99	3,1	107	5,7
Carbaril	103	5,5	88	21,6
Carbendazim	28	58,0	48	33,6
Carbofurano	98	5,9	105	10,2
Carbofurano-3-hidroxi	101	4,4	104	3,3
Carpropamido	78	14,3	89	9,8
Clorbromurom	85	12,9	87	9,0
Clofentezina	87	13,8	65	7,9
Clotianidina	101	4,1	97	4,9
Ciazofamida	138	4,7	132	10,7
Cimoxanil	97	7,1	104	10,6
Ciproconazol	91	6,4	71	6,4
Ciprodinil	92	7,0	87	10,8
Demetom-O-sulfóxido	104	4,4	102	5,6
Oxidemetom-metílico	99	3,0	101	5,2
Demetom-S-metíl. -sulfona	106	4,1	105	5,6
Desmedifam	87	6,0	78	13,4
Diclofluanida	127	6,2	145	8,0
Diclorvós	101	8,8	88	14,1
Triclorfom	102	5,7	92	8,5
Dicrotofós	109	3,9	106	8,2
Dietofencarbe	90	5,5	87	11,2
Difenoconazol	86	9,4	74	7,2
Dimetoato	102	4,4	107	8,4
Ometoato	96	3,1	103	5,9
Dimetomorfe	88	4,8	76	6,1
Dimoxistrobina	84	6,9	81	7,9
Diniconazol	85	10,9	70	12,7
Diuron	85	5,6	82	5,0
Dodemorfe	n.d.		n.d.	
Epoxiconazol	84	6,7	81	5,6
Etiofencarbe-sulfóxido	99	2,7	101	6,6
Etiofencarbe-sulfona	103	3,1	107	6,2
Etiprole	81	5,3	85	13,0
Etofemproxi	136	31,1	57	22,4
Famoxadona	71	7,1	62	7,9
Fenamidona	87	7,6	72	7,4
Fenamifós	80	9,8	79	10,9
Fenarimol	81	8,2	74	11,6
Fenazaquim	116	21,4	67	13,6
Fembuconazol	82	6,1	70	12,9
Fenexamido	81	8,6	69	13,7
Fenoxicarbe	81	6,8	84	12,3
Fempropidina	82	6,0	77	7,8
Fempropimorfe	115	24,8	71	16,9
Fempiroximato	112	23,8	56	16,7
Fentiona	78	11,6	73	9,9
Fentiona-sulfóxido	110	4,4	105	4,2
Flufenaceto	92	6,8	95	8,9
Fluquinconazol	103	10,6	82	8,7
Flusilazol	65	8,0	79	10,1
Flutolanil	90	6,7	84	10,4
Flutriafol	92	3,5	76	3,0
Fostiazato	106	7,2	110	4,7
Furatiocarbe	96	13,3	77	10,5
Halofenozida	82	9,9	71	8,9
Hexaconazol	92	7,4	83	8,7
Hexitiazox	125	21,4	63	16,9



Tabela 78. Continuação

Imazalil	37	15,2	34	32,2
Imidacloprido	104	2,8	103	6,0
Indoxacarbe	67	16,6	65	20,7
lprovalicarbe	87	6,5	91	8,9
Isoprotiolano	95	9,7	92	8,2
Isoxaflutol	87	7,4	69	8,5
Isoxationa	88	8,6	77	16,7
Cresoxim-metílico	93	21,2	81	7,5
Linurom	88	9,0	84	14,0
Malationa	94	15,3	94	12,4
Mefenaceto	93	9,8	99	8,6
Mepanipirim	70	9,5	95	10,0
Mefosfolam	104	4,5	103	8,4
Mepronil	88	3,1	77	7,6
Metalaxil	102	4,8	98	8,2
Metconazol	88	14,4	78	3,9
Metidationa	94	8,6	98	10,0
Metiocarbe	91	6,6	90	9,4
Metiocarbe-sulfóxido	106	4,5	103	5,5
Metiocarbe-sulfona	99	3,1	98	5,3
Metomil	114	6,4	118	8,7
Tiodicarbe	69	20,1	77	18,1
Metobromurom	95	4,0	96	9,1
Metoxurom	80	3,9	85	5,8
Metoxifenoazida	84	6,0	81	9,9
Monocrotofós	100	3,5	110	7,1
Monolinurom	99	6,3	98	11,0
Miclobutanil	93	7,2	72	5,9
Nitempiram	65	6,3	62	11,1
Nuarimol	94	6,6	63	3,8
Oxadixil	100	3,5	107	3,3
Oxamil	101	3,8	106	3,8
Oxamil-óxima	88	3,1	76	9,1
Oxicarboxina	104	3,0	100	6,3
Paclobutrazol	78	10,6	80	8,6
Penconazol	97	8,0	77	14,3
Pencicurorom	9	8,6	9	8,4
Femedifam	87	6,1	80	12,7
Fosfamidona	105	3,5	102	5,4
Picoxistrobina	64	4,3	97	9,4
Piperonil butóxido	101	14,0	74	11,7
Pirimicarbe	103	3,8	105	7,1
Pirimicarbe-desmetílico	92	4,0	96	6,3
Procloráz	86	10,2	74	9,8
Profenofós	98	13,5	75	13,8
Propiconazol	95	14,0	73	8,1
Propoxur	97	4,6	100	8,5
Propizamida	88	6,3	85	9,9
Pimetrozina	72	3,1	69	8,0
Piraclostrobina	85	6,3	85	7,6
Piridabem	122	20,5	64	17,3
Piridafentiona	94	11,2	86	10,0
Pirifenox	88	6,7	70	16,9
Pirimetanil	90	6,3	98	7,2
Piriproxifeno	107	16,1	68	14,6
EspinosadeA/D	82	6,0	77	7,8
Espirodiclofeno	110	16,7	68	10,5
Espiroxamina	48	55,4	35	51,7
Tebuconazol	85	9,4	78	7,4
Tebufenozida	39	10,8	82	11,5
Tebufempirade	105	14,2	67	12,7
Tetraconazol	83	10,1	113	4,6
Tiabendazol	41	17,3	57	17,3
Tiacloprido	105	2,7	113	4,1
Tiametoxam	103	5,0	102	5,5
Tiofanoxi-sulfóxido	101	11,8	100	16,4
Tiofanoxi-sulfona	99	4,1	106	4,8
Tiometom-sulfóxido	104	4,0	106	4,3
Tiometom-sulfona	101	7,0	110	8,1
Tolclofós-metílico	88	11,0	87	10,4
Tolilfluanida	102	7,7	66	12,5
Triadimefom	96	5,4	82	7,9
Triadimenol	88	6,5	84	14,0
Triciclazol	97	2,3	103	4,9
Trifloxistrobina	89	10,4	80	10,7
Triflumizol	53	14,2	56	9,9
Triforina	81	5,2	69	9,6
Triticonazol	90	6,9	75	8,5
Vamidotiona-sulfóxido	99	4,0	97	6,7
Vamidotiona-sulfona	102	3,8	109	6,2
Zoxamida	85	9,9	71	9,0

## **4.6 Efeito Matriz dos Extratos de Soja nas Análises por GC e LC**

Os resultados dos cálculos do efeito matriz (item 3.8.3), para as análises realizadas por GC-MS modo SIM, GC-MS/MS modos EI positivo e CI negativo, LC-MS/MS modos ESI positivo e negativo, encontram-se respectivamente, nas Tabelas 79 a 83.

Efeito matriz é o efeito observado pelo aumento ou decréscimo na resposta do detector, para um determinado analito, presente no extrato da matriz, comparado com a resposta do detector para o analito em solvente orgânico. As causas desse efeito são normalmente diferentes para GC e para LC.

Por outro lado, deve-se perceber que o efeito matriz pode facilmente tornar-se maior, em baixas concentrações do analito, pois haveria decréscimo na razão de concentração do analito/concentração da matriz.

O efeito matriz sempre sofre variações ao longo do tempo e também varia dependendo da condição do instrumento utilizado, devendo, por isso, ser constantemente avaliado, tanto na etapa de desenvolvimento do método quanto na aplicação deste método nas análises de rotina.

### **4.6.1 GC-MS (/MS)**

Em GC-MS, o efeito matriz positivo é usualmente causado pelos componentes da matriz que evitam a suscetibilidade de certos analitos de serem adsorvidos nos sítios ativos do sistema de GC, principalmente no insensor do injetor. Isso resulta numa maior resposta do detector para os analitos provenientes de extratos em matriz (como os extratos das amostras reais) do que a resposta fornecida para os analitos provenientes de solução analítica preparada em solvente orgânico, isso causa o efeito matriz positivo, ou seja, um aumento de sinal. O efeito matriz negativo também pode ocorrer em GC, apesar de mais raramente, quando os componentes da matriz de alguma forma degradam ou reagem com o analito, neste caso o efeito matriz será negativo.

#### **4.6.1.1 GC-MS modo SIM**

Nesse modo de análise, a maioria dos pesticidas mostrou considerável efeito matriz, tanto para os extratos obtidos pelo método de extração com acetona como para aqueles obtidos pelo método de extração com acetonitrila. Observa-se efeito matriz positivo bem como negativo.

Os pesticidas bem conhecidos por serem facilmente degradáveis no sistema de injeção do cromatógrafo, captafol, captana, clorotalonil, diclofluanida, dicofol, folpete e tolifluanida, mostraram efeito matriz que podem não ser causados apenas pelo diferente grau de adsorção, mas causados também pela ocorrência do processo variável de degradação, o que pode acontecer tanto quando o pesticida está em extrato da matriz como em solvente orgânico. Esse fato torna a interpretação do efeito matriz em GC ainda mais difícil.

De maneira geral, pode-se dizer que, soluções analíticas preparadas em extratos da matriz devem ser utilizadas para a quantificação dos resíduos de pesticidas em extratos de soja, analisados por GC-MS modo SIM.

#### **4.6.1.2 GC-MS/MS modos EI Positivo e CI Negativo**

Nesses 2 modos de análise, praticamente não se verifica efeito matriz, para todos os pesticidas, quando no extrato 1 da soja, mas exatamente o oposto foi verificado, para quase todos os pesticidas, quando no extrato 2 de soja, especialmente quando analisados por GC-MS modo CI negativo. Isto poderia ser explicado pela co-extração de componentes mais polares da matriz, pelo emprego do método da acetonitrila do que com o emprego do método da acetona. Exatamente esses componentes mais polares é que são adsorvidos nos sítios ativos do insersor do injetor, causando esse maior efeito matriz ao utilizar-se acetonitrila.

Torna-se difícil a comparação entre o efeito matriz obtido nesse modo de análise com aquele por GC-MS modo SIM, uma vez que naquele modo de análise o modo de injeção foi por PTV e o insersor continha carbofrita, e nas análises por GC-MS/MS as injeções foram feitas no modo splitless com insersor aberto, sem o uso de carbofrita. Esses fatores atuam diretamente sobre o tempo de permanência do analito no sistema de injeção e conseqüentemente nos efeitos de adsorção e degradação dos mesmos, gerando um maior ou menor efeito matriz.

#### **4.6.2 LC-MS/MS**

Em LC-MS/MS, o efeito matriz é normalmente causado pela interferência dos componentes da matriz que eluem no mesmo  $t_R$  que o analito e por isso, competem com o analito durante o processo de ionização. O número de íons do analito pode ser diminuído pela interação com os íons da matriz, o que é chamado de “*ion suppression*”, ou aumentar (pela presença dos íons da matriz), resultando num efeito matriz negativo ou positivo, respectivamente.

#### 4.6.2.1 LC-MS/MS modo ESI Positivo

A partir dos dados apresentados na Tabela 82, pode-se concluir que o efeito matriz para os 155 pesticidas estudados e analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, pode ser considerado negligenciável, na maioria dos casos, principalmente considerando que os extratos não passaram pela etapa de purificação por GPC. Isso ilustra a elevada tolerância da interface do cromatógrafo a líquido a extratos relativamente “sujos”.

Para aqueles pesticidas que mostram algum efeito matriz, observa-se diferenças ao empregar-se o método de extração com acetona e o método de extração com acetonitrila. Para os pesticidas mais polares, que são aqueles que eluem primeiro nas análises por LC-MS (normalmente na faixa de 4 a 7 min), o efeito matriz negativo é maior para os pesticidas no extrato 2 da soja do que quando no extrato 1 da soja, por exemplo, para metamidofós, acefato, butocarboxim-sulfóxido, ometoato e aldicabe-sulfóxido. Uma possibilidade que pode justificar esse fato é que a utilização da acetonitrila para extração pode ter extraído mais componentes polares da soja, em comparação com o método da acetona, causando maior supressão dos íons.

Situação contrária é observada para os pesticidas mais apolares, que eluem mais tardiamente do que os polares, o efeito matriz negativo é maior para os pesticidas no extrato 1 da soja do que quando no extrato 2, por exemplo, para paclobutazol (17,89 min), flusilazol (18,89 min), tebufenozida (18,93 min), mepanipirim (19,01 min), fenoxicarbe (19,09 min) e espinosade A/D (26,06/27,40 min). Isso mostra, que possivelmente o método da acetona está extraíndo mais componentes apolares da matriz do que o método da acetonitrila, causando maior supressão do íon do analito, para pesticidas apolares.

#### 4.6.2.2 LC-MS/MS modo ESI Negativo

Observando-se a Tabela 83, nota-se que praticamente não há efeito matriz para os 14 compostos analisados por LC-MS/MS modo ESI negativo, ao empregar-se os 2 métodos de extração.

**Tabela 58.** Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir de soluções preparadas em **isooctano/tolueno 9:1** e nos extratos 1 e 2 da soja.

Pesticida	Efeito Matriz (%)					
	Solução em extrato 1 da soja (ng mL <sup>-1</sup> )			Solução em extrato 2 da soja (ng mL <sup>-1</sup> )		
	5,0	2,5	0,5	5,0	2,5	0,5
Acrinatrina	80	607		66	96	103
Aldrim	2	5	4	-27	-20	-40
Bifentrina	13	26	25	8	-28	-29
Bioaletrina	13	36	66	-10	-20	-34
Bioresmetrina	32	107		92	-34	-36
Captafol	26	13	72			
Captana	18					
Clorotalonil	114	305	986	-41	6	-1
Clorpirifós	49	122	222	-46	-9	-27
Cifenotrina	26	90	183	12	-7	-28
Ciflutrina	45	190	383	0	12	37
Cialotrina-lambda	53	298	575	-4	23	-13
Cipermetrina	43	155	333	-3	7	-1
DDD-2,4	8	16	48	-27	-17	
DDE-2,4	0	2	3	-12	-37	-14
DDE-p,p	995	11	14	-58	-13	-5
DDT-p,p	113	19				
Deltametrina	67	777		38	64	43
Diclofluanida	227	352		85	47	46
Diclorana	14	20	35	-37	-16	-23
Dicofol	19	11		55	-11	
Dieldrim	4	7	16	-27	-30	-24
Endossulfam-alfa	7	6	10	-49	-12	-24
Endossulfam-beta	19	20	35	-49	-6	-16
Endossulfam-sulfato	89	220	447	-14	20	13
Endrim	9	7	31	-52	-20	-15
Fenitrotiona	308	600	1049	-17	0	-22
Fenotrina	28	57			-55	
Fempropatrina	16	49	85	63	-16	-26
Fenvalerato	68	344	1000	31	42	45
Flucitrinato	90	480	1038	59	67	111
Fluvalinato	575	3452	2298	745	1061	951
Folpete	118	383	56			
HCH-alfa	7	12	25	-55	-16	-36
HCH-beta	39	35	61	-71	-18	-1
HCH-gama (Lindano)	40	28	44	-30	-12	-11
Heptacloro	336	393	517	826	-15	47
Heptacloroepóxido	13	8	16	-39	-16	-44
Hexaclorobenzeno	3	1	4	-60	-14	-23
Metoxicloro <sup>†</sup>						
Mirex	61	52	156	223	-15	106
Parationa-etílica	85	188	225	-29	-8	-20
Parationa-metílica	-45	-42	4	-78	-49	-48
Permetrina	27	44	102	29	-18	-15
Protiofós	64	126	174	-42	-8	-23
Quintozena	8	10	13	-50	-16	-15
Tecnazeno	4	2	-4	-54	-15	-16
Teflutrina	4	3	7	-51	-18	-26
Tetradifom	13	21	35	-23	-7	-20
Tetrametrina	39	126	216	-5	-13	-17
Tolilfluanida	509	800	1892	156	27	90
Transflutrina	5	5	10	-45	-18	-27

<sup>†</sup> n.d.: não detectado

**Tabela 59.** Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir de soluções preparadas em **isooctano/tolueno 9:1** e nos extratos **1 e 2 da soja**.

Pesticida	Efeito Matriz (%)					
	Solução em extrato de acetona (ng mL <sup>-1</sup> )			Solução em extrato de acetonitrila (ng mL <sup>-1</sup> )		
	5,0	2,5	0,5	5,0	2,5	0,5
Acrinatrina	5	-2	-1	41	16	12
Aldrim <sup>1</sup>						
Bifentrina	-8	-7	7	55	20	25
Bioaletrina <sup>1</sup>						
Bioresmetrina <sup>1</sup>						
Captafol			593	274	225	193
Captana			339	174	138	147
Clortalonil	139	204	78	90	54	35
Clorpirifós	-6	-2	7	80	34	15
Cifenotrina <sup>1</sup>						
Ciflutrina	25			47	26	
Cialotrina-lambda	1	-3	-1	43	14	11
Cipermetrina	5			40		
DDD-2,4 <sup>1</sup>						
DDE-2,4 <sup>1</sup>						
DDE-p,p	-1	-13		38	21	-24
DDT-p,p <sup>1</sup>						
Deltametrina	30	11	9	48	13	5
Diclofluanida	18	27	21	94	43	29
Diclorana	26	8		68	33	
Dicofol <sup>1</sup>						
Dieldrim	-14			59		
Endossulfam-alfa	-12	-17	-16	56	30	21
Endossulfam-beta	-9	-9	-8	59	32	36
Endossulfam-sulfato	9	8	5	63	27	24
Endrim <sup>1</sup>						
Fenitrotiona	-2	-4	-3	63	29	13
Fenotrina <sup>1</sup>						
Fempropatrina <sup>1</sup>						
Fenvalerato	12	7	8	47	23	51
Flucitrinato	1	-2	-2	40	14	20
Fluvalinato	24	17	5	50	18	27
Folpete <sup>1</sup>						
HCH-alfa	-18			41		
HCH-beta <sup>1</sup>						
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>						
Heptacloro <sup>1</sup>						
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>						
Hexaclorobenzeno	-16	-27	-14	49	20	1
Metoxicloro <sup>1</sup>						
Mirex	1	-13		37	16	
Parationa-etílica	-4	-2	0	51	22	8
Parationa-metílica	1	-1	-6	59	27	11
Permetrina <sup>1</sup>						
Protiofós	-2	17	36	111	42	39
Quintozena	-18	-11	14	43	26	2
Tecnazeno	-16	-20	-17	55	23	3
Teflutrina	-17	-19	-14	41	18	5
Tetradifom	-12	-18	-15	35	8	0
Tetrametrina	3	-3	2	50	16	11
Tolilfluanida	19	21	15	66	29	20
Transflutrina	-14	-17	0	43	20	2

<sup>1</sup>n.d.: não detectado

**Tabela 60.** Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo El positivo**, a partir de soluções preparadas em **isooctano/tolueno 9:1** e nos extratos **1 e 2 da soja**.

Pesticida	Efeito Matriz (%)					
	Solução em extrato de acetona (ng mL <sup>-1</sup> )			Solução em extrato de acetonitrila (ng mL <sup>-1</sup> )		
	5,0	2,5	0,5	5,0	2,5	0,5
Acrinatrina	3	20	-21	8	29	
Aldrim	13	-6		6	21	
Bifentrina	5	-2	13	18	44	20
Bioaletrina <sup>†</sup>						
Bioresmetrina	11	-17		34	20	67
Captafol <sup>†</sup>						
Captana <sup>†</sup>						
Clorotalonil	18	0		13	21	18
Clorpirifós	2	-4	30	23	15	
Cifenoctrina <sup>†</sup>						
Ciflutrina	12	40	45	20	102	
Cialotrina-lambda	0	10	-3	22	34	33
Cipermetrina	22	-2	42	16	69	
DDD-2,4	4	0	14	15	36	6
DDE-2,4	-1	-12	7	14	27	13
DDE-p,p	-5	-14	-21	1	23	-4
DDT-p,p	16	12	26	26	47	21
Deltametrina	2	20	17	8	60	
Diclofluanida	11	3	35	38	16	
Diclorana	10	-5	18	-2	42	
Dicofol	577	-23				
Dieldrim	-27			7		
Endossulfam-alfa	3	1		33	22	
Endossulfam-beta	12	8		-7	27	
Endossulfam-sulfato	12	-5		18	34	
Endrim <sup>†</sup>						
Fenitrotiona <sup>†</sup>						
Fenotrina	9	3	203	14	25	
Fempropratrina	-6	11	50	5	69	
Fenvalerato	14	12	82	20	73	
Flucitrinato	3	31	4	18	50	
Fluvalinato	33	-4	133	18	26	
Folpete	81	58		22	46	
HCH-alfa	-8	-10	-12	-1	13	11
HCH-beta	-4	-13		2	34	
HCH-gama (Lindano)	4	-17	-2	-1	14	13
Heptacloro	5	-10	12	13	20	1
Heptacloroepóxido	-4	-28				
Hexaclorobenzeno	-4	-17	13	3	18	
Metoxicloro	22	10	30	24	42	0
Mirex	2	1	-8	11	28	14
Parationa-etílica	41	24		-16		
Parationa-metílica	-2	10		20	12	
Permetrina	10	24	-6	16	43	
Protiofós	18	10	115	22	46	-9
Quintozena	-24	-6		8	17	
Tecnazeno	-5	-22		9	14	-19
Teflutrina	-6	-16	-15	5	19	0
Tetradifom	2	4		6	32	
Tetrametrina	9	19	-20	15	53	36
Tolilfluanida	10	-10		7	35	16
Transflutrina	-5	-17	-15	7	8	-8

<sup>†</sup>n.d.: não detectado

**Tabela 61.** Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir de soluções preparadas em metanol e nos extratos 1 e 2 da soja.

Pesticida	Efeito Matriz (%)					
	Solução em extrato de acetona (ng mL <sup>-1</sup> )			Solução em extrato de acetonitrila (ng mL <sup>-1</sup> )		
	5,0	2,5	0,5	5,0	2,5	0,5
Acefato	-2	4	9	-74	-70	-62
Metamidofós	-22	-18	-27	-77	-75	-69
Acetamiprido	9	7	10	5	9	36
Aldicarbe-sulfóxido	28	14	7	-70	-76	-60
Aldicarbe-sulfona	-1	-2	-7	10	3	26
Azaconazol	-1	-3	0	-6	0	18
Azametifós	-23	-12	-13	0	13	43
Azinfós-metílico	-12	-11	14	-3	24	21
Azoxistrobina	1	2	5	0	20	37
Bitertanol	-4	-20	15	-3	0	-41
Boscalida	-25	-10	-21	1	-6	1
Bromuconazol	-9	10	-7	-1	-18	29
Bupirinato	-4	-2	-1	-15	-18	21
Etirimol	7	14	4	-4	3	-4
Buprofezina	-7	-13	-18	-6	15	34
Butocarboxim-sulfóxido	7	2	10	-52	-52	-60
Butocarboxim-sulfona	6	2	21	2	6	14
Carbaril	-11	-1	-9	8	24	41
Carbendazim	9	11	26	11	24	30
Carbofurano	7	9	20	0	12	32
Carbofurano-3-hidroxi	2	1	14	-1	9	16
Carpropamido	2	4	7	6	2	28
Clorbromurom	2	9	7	12	-5	71
Clofentezina	-21	-4	12	-2	13	16
Clotianidina	1	7	10	0	5	5
Ciazofamida	0	-4	-7	1	-5	25
Cimoxanil	3	30	4	14	22	13
Ciproconazol	-17	-4	4	-14	-4	3
Ciprodinil	0	-9	-4	-3	-4	21
Demetom-O-sulfóxido	0	1	-4	7	12	47
Oxidemetom-metílico	2	1	1	-2	15	33
Demetom-S-metil. -sulfona	2	1	-4	5	4	23
Desmedifam	7	12	17	4	12	39
Diclofluanida	1	-24	3	0	-6	16
Diclorvós	33	47	36	30	37	65
Triclorfom	1	12	14	5	6	26
Dicrotofós	2	27	3	9	6	25
Dietofencarbe	-8	10	14	8	2	22
Difenoconazol	-3	-3	3	-14	11	-35
Dimetoato	7	-2	27	17	20	80
Ometoato	-5	-1	-2	-75	-75	-74
Dimetomorfe	6	8	-3	0	-15	18
Dimoxistrobina	-4	-3	2	-13	-4	29
Diniconazol	1	-36	-23	-13	-4	-20
Diuron	5	0	-11	5	12	37
Dodemorfe	-7	0	-13	-14	9	12
Epoxiconazol	-5	-2	-8	-10	5	24
Etiofencarbe-sulfóxido	5	8	10	8	13	33
Etiofencarbe-sulfona	7	-1	8	3	-2	24
Etiprole	-11	-10	-16	-11	0	12
Etofemproxi	-14	-2	-11	-18	-1	29
Famoxadona	-19	-15	-17	-3	14	-27
Fenamidona	7	-6	-4	-7	2	30
Fenamifós	-12	-10	-10	-3	-12	27
Fenarimol	4	11	-1	-11	-6	24
Fenazaquim	-12	-8	-14	-15	0	14
Fembuconazol	0	1	13	-7	-1	23
Fenexamido	-12	-2	-12	-1	-9	25
Fenoxicarbe	-36	-29	-27	-36	-41	-20
Fempropidina	-15	-17		-10	-6	23
Fempropimorfe	-13	0	-8	-20	-11	17
Fempirproximato	-25	-13	-14	-21	-10	11
Fentiona	5	19	-15	6	6	-38
Fentiona-sulfóxido	2	15	-3	10	15	49
Flufenaceto	-3	2	10	-12	23	-15
Fluquinconazol	-2	15	14	-10	-5	-17
Flusilazol	-26	-22	-42	-12	-8	25
Flutolanil	0	7	4	-7	9	33
Flutriafol	-7	-5	15	-11	-6	9
Fostiazato	21	11	41	13	6	45
Furatiocarbe	-10	-13	-7	-15	-2	8
Halofenozida	-16	6	29	-8	23	28
Hexaconazol	-7	-15	-9	-15	-2	140
Hexitiazox	-20	-12	-5	-19	1	3



Tabela 82. Continuação

Imazail	5	-9	-15	1	-1	62
Imidacloprido	2	2	20	10	16	60
Indoxacarbe	-11	-11	-15	17	-2	103
Iprovalicarbe	0	-2	-2	-1	-1	29
Isoprotiolano	-1	5	-3	0	6	33
Isoxaflutol	1	8	-9	-1		-11
Isoxationa	-6	-2	-6	-3	-2	13
Cresoxim-metilico	1	-6	15	15	-13	105
Linurom	2	13	10	-9	1	38
Malationa	-5	-1	18	3	-5	37
Mefenaceto	-4	0	-7	2	8	28
Mepanipirim	-42	-35	-25	-17	-24	15
Mefosfolam	8	16	4	9	9	41
Mepronil	5	2	-13	-2	6	42
Metalaxil	4	8	8	5	14	26
Metconazol	-5	-10	-10	-11	-7	-8
Metidationa	11	1	24	14	-7	34
Metiocarbe	-3	8	6	4	12	31
Metiocarbe-sulfóxido	3	5	7	8	15	55
Metiocarbe-sulfona	4	9	20	8	20	52
Metomil	2	-3	25	-5	8	18
Tiodicarbe	6	-1	13	10	17	43
Metobromurom	10	19	19	8	15	25
Metoxurom	5	17	5	8	12	30
Metoxifenoazida	-6	0	-3	-3	13	20
Monocrotofós	-3	-11	7	-5	18	11
Monolinurom	15	23	9	12	32	31
Miclobutanil	-3	-3	28	-1	9	19
Nitempiram	2	-6	0	29	3	17
Nuarimol	7	-2	-7	-4	-10	4
Oxadixil	5	-3	-3	-3	0	31
Oxamil	5	3	7	9	2	17
Oxamil-óxima	-11	-20	-19	-1	10	16
Oxicarboxina	6	7	7	1	1	17
Paclobutrazol	-39	-41	-6	-16	-14	29
Penconazol	-5	-8	-1	2	14	44
Pencicuum	-8	-4	-7	-2	1	15
Femedifam	3	9	9	4	16	28
Fosfamidona	2	5	7	6	0	40
Picoxistrobina	-13	-18	-25	-2	2	19
Piperonil butóxido	-15	-14	-9	-17	-8	21
Pirimicarbe	15	14	9	2	8	36
Pirimicarbe-desmetílico	6	15	3	0	13	31
Procloráz	-3	-7	2	-4	5	-19
Profenofós	-8	-10	-4	-9	-9	36
Propiconazol	-11	-10	-25	-9	7	20
Propoxur	-8	2	15	4	16	48
Propizamida	-1	12	6	-3	22	46
Pimetozina	5	-1	9	-3	-1	38
Piraclostrobina	-1	-4	-15	-6	6	10
Piridabem	-14	-19	-13	-19	-9	1
Piridafentiona	3	4	-5	6	-1	27
Pirifenox	10	18	84	-15	-6	26
Pirimetanil	0	4	3	5	11	33
Piriproxifeno	-12	-13	-9	-10	-2	25
EspinosadeA/D	-26	-22		-25	-5	5
Espirodiclofeno	-10	-17	-10	-11	-6	23
Espiroxamina	-10	-4	-11	-17	8	19
Tebuconazol	-11	-12	6	-8	-2	26
Tebufenozida	-36	-47	-60	-22	-23	8
Tebufempirade	-10	-10	-7	-17	-8	-4
Tetraconazol	-14	10	-21	-12	7	49
Tiabendazol	1	4	14	3	20	56
Tiacloprido	2	8	0	2	14	18
Tiametoxam	-1	6	-2	9	4	1
Tiofanoxi-sulfóxido	10	-3	-10	3	17	8
Tiofanoxi-sulfona	8	33	-17	6	8	5
Tiometom-sulfóxido	3	9	9	14	10	20
Tiometom-sulfona	-1	8	17	13	10	15
Tolclofós-metilico	-4	12	8	-6	3	14
Tolilfluanida	-6	-4	-1	-7	-17	18
Triadimefom	0	9	-3	-5	10	-4
Triadimenol	13	-4	13	-9	13	50
Triciclazol	8	13	21	6	10	31
Trifloxistrobina	-6	3	-3	-5	-8	14
Triflumizol	-6	2	-18	0	-7	27
Triforina	6	-8	-1	5	17	68
Triticonazol	-5	3	-14	-6	5	18
Vamidotiona-sulfóxido	0	1	12	-76	-66	-53
Vamidotiona-sulfona	0	1	5	-1	5	16
Zoxamida	-7	-5	18	-11	8	-2

**Tabela 62.** Efeito matriz percentual dos pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir de soluções preparadas em **metanol e nos extratos 1 e 2 da soja**.

Pesticida	Efeito Matriz (%)					
	Solução em extrato de acetona (ng mL <sup>-1</sup> )			Solução em extrato de acetonitrila (ng mL <sup>-1</sup> )		
	5,0	2,5	0,5	5,0	2,5	0,5
2,4-D	3	1				
Diflubenzurom	1	-5	-19	12	0	-10
Fludioxonil	-2	1	9	8	-16	-17
Fipronil	7	-3	-12	9	9	13
Triflumurom	2	6	19	17	7	7
Flusulfamida <sup>†</sup>						
Hexaflumurom	1	-3	-1	6	-2	0
Fluazinam	12	-12	-19	8	8	23
Lufenurom	4	-2	-19	7	10	15
Flufenoxurom	12	-23		2	45	
Teflubenzurom	0	4	2	9	0	4
Flucicloxurom	-10			4		
Clorfluazurom	-5	3	4	15	8	-10
Novalurom	3	-8	-8	-4	-2	-2

<sup>†</sup> n.d.: não detectado

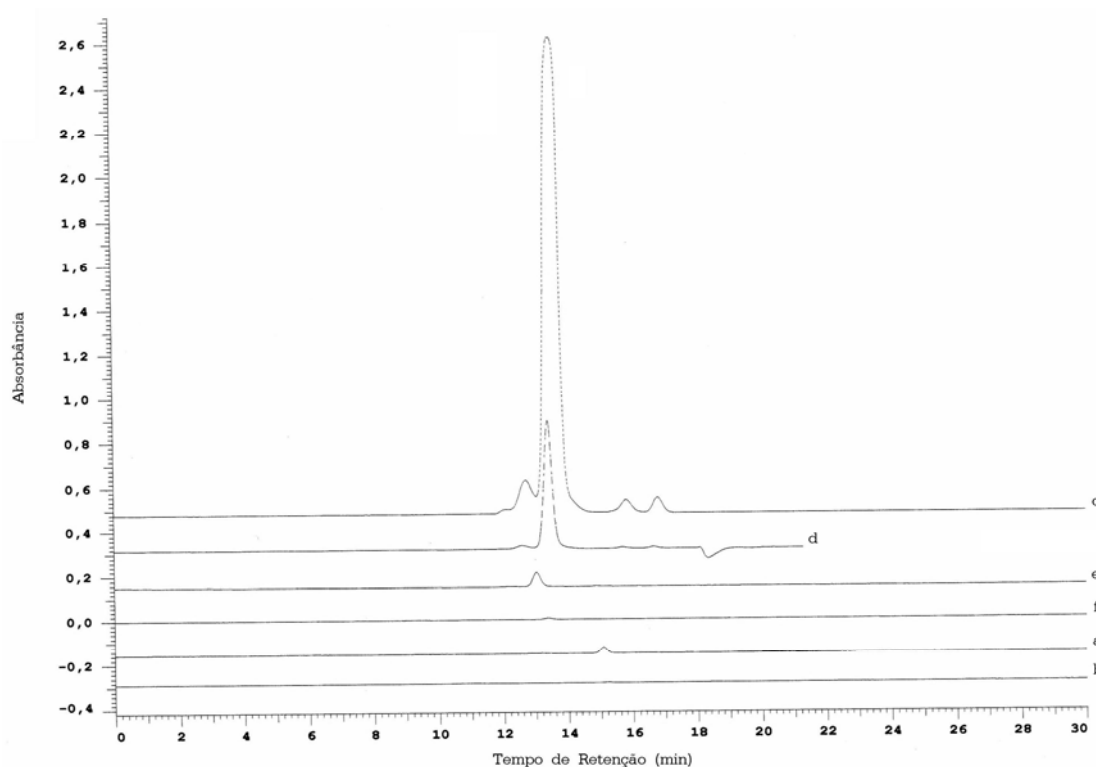
#### 4.7 Desenvolvimento do Procedimento de Purificação por GPC

A  $R_s$  entre acetona e tolueno na coluna PLgel foi de 2,5, e a eficiência para acetona foi de aproximadamente 13.400 pratos (exemplos de cálculos no Apêndice 6), observando-se que os valores de  $t_R$  foram 17,07 e 18,67 min, respectivamente, para acetona e tolueno. A resolução entre os picos foi melhor quando comparada à coluna Phenogel anteriormente avaliada ( $R_s = 1,4$ ).

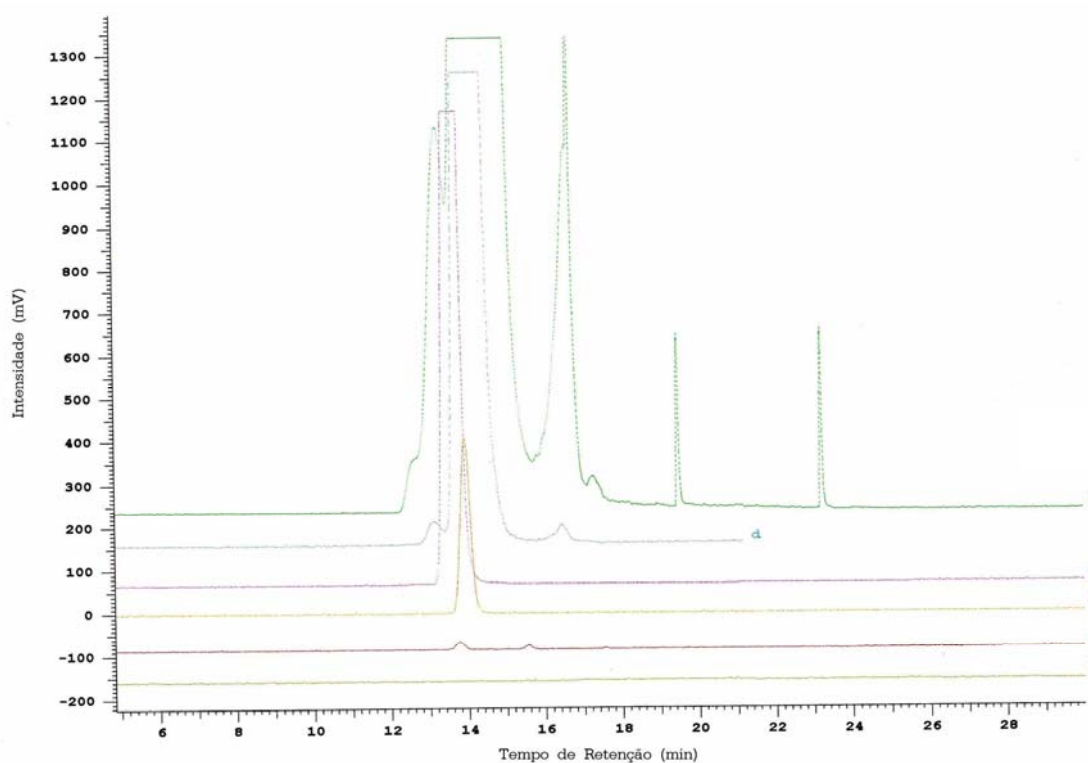
Com relação à avaliação da sensibilidade do ELSD em comparação com o DAD, observou-se através dos cromatogramas obtidos pelo DAD (Figura 47) e pelo ELSD (Figura 48), que esse último mostra-se mais sensível para a gordura (macromolécula), sendo determinante para o estabelecimento do *cut off*.

##### 4.7.1 Ensaio nº 1

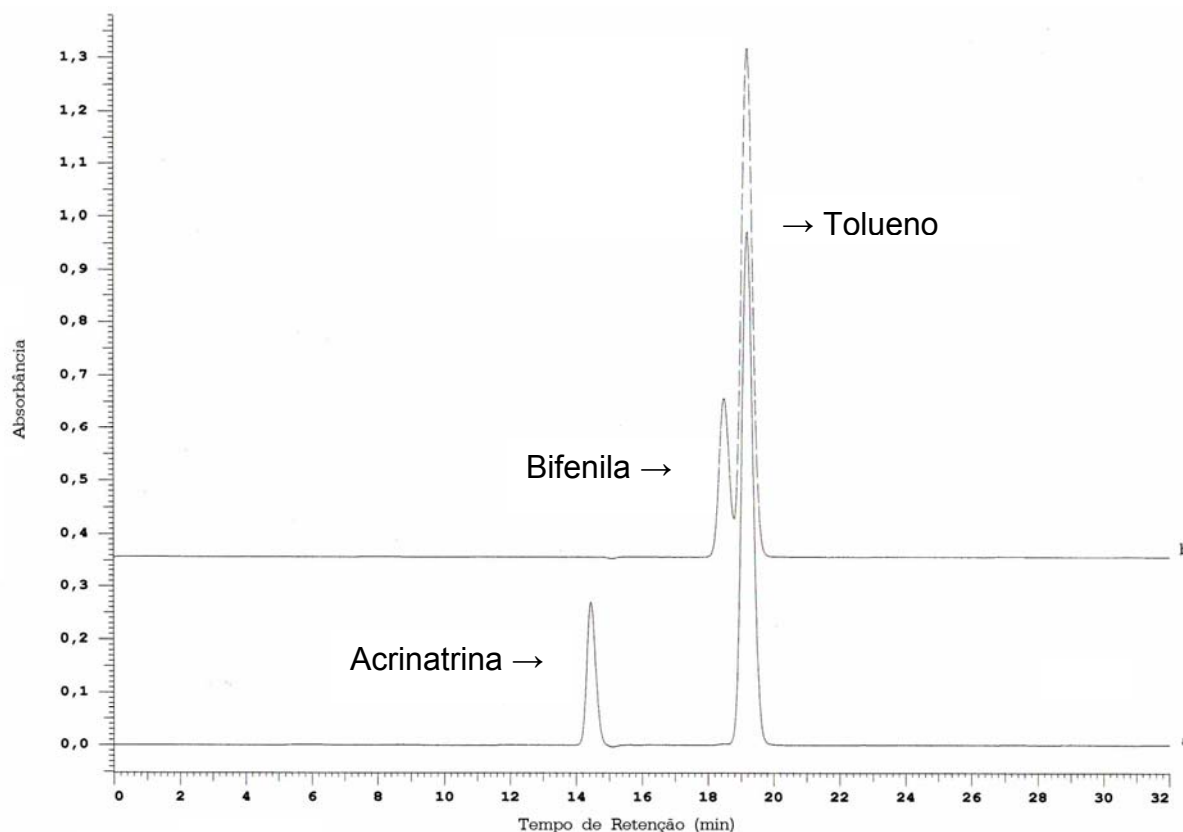
Os valores dos  $t_R$  obtidos pelo DAD  $\lambda = 230$  nm, para acrinatrina e bifenila, na coluna PLgel, foram de 14,45 e 18,51 min, respectivamente (Figura 49). O  $\lambda$  de 230 nm foi o  $\lambda$  selecionado para a grande maioria das medidas do DAD, por ser o de máxima absorção da gordura. Assim, utilizando-se esse  $\lambda$  foi possível avaliar os valores de  $t_R$  da acrinatrina e da bifenila, bem como suas possíveis sobreposições ao pico da gordura. O pico eluído em 19,20 min, refere-se ao tolueno, solvente no qual a solução estoque de cada pesticida foi preparada.



**Figura 20.** Quantidades absolutas de gordura injetada a) 100 ng, b) 10 ng, c) 1 mg, d) 100  $\mu\text{g}$ , e) 10  $\mu\text{g}$  e f) 1  $\mu\text{g}$ , no sistema de GPC com coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).



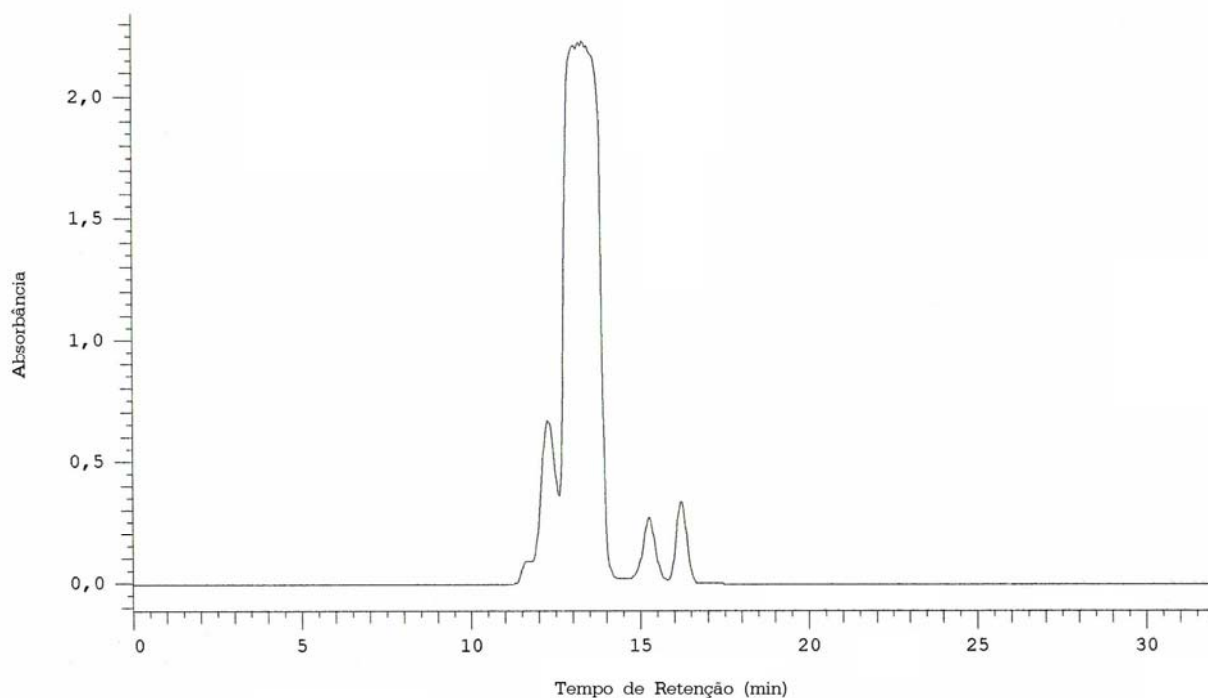
**Figura 21.** Quantidades absolutas de gordura injetada a) 100 ng, b) 10 ng, c) 1 mg, d) 100  $\mu\text{g}$ , e) 10  $\mu\text{g}$  e f) 1  $\mu\text{g}$ , no sistema de GPC com coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$  de diclorometano e detector ELSD.



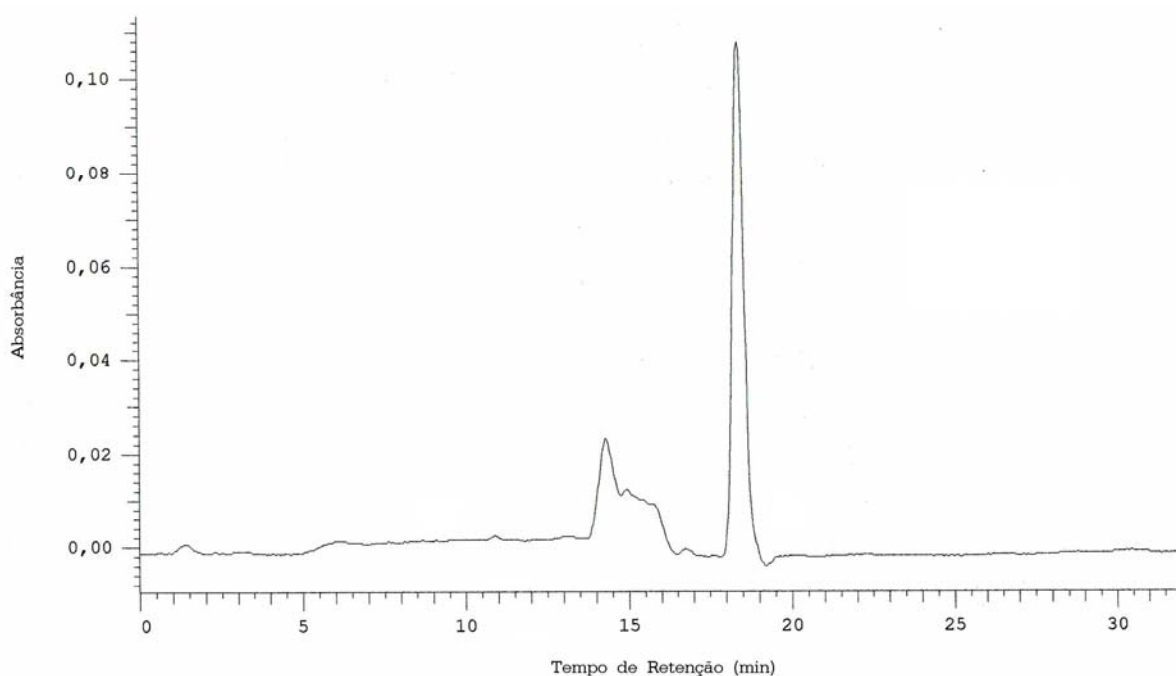
**Figura 22.** Tempos de retenção obtidos para a) acrinatrina e b) bifenila, ao injetar-se 100  $\mu\text{L}$  de solução 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cada composto e análise em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em 0,5  $\text{mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230$  nm).

O teste para verificação do *cut off*, mostrou que os pesticidas presentes na solução analítica de 40  $\text{ng mL}^{-1}$ , saíram entre 14 e 20 min, avaliados tanto pelo DAD ( $\lambda = 230$  nm) quanto pelo ELSD. Em relação a gordura, observando-se os cromatogramas obtidos, notou-se que essa foi eluída da coluna de GPC entre 11 até cerca de 17 min. Assim, evidenciou-se a co-eluição de parte dos pesticidas com a gordura, o que pode ser observado através dos cromatogramas obtidos pelo DAD, Figuras 50 e 51. A mesma situação ocorreu ao avaliarem-se os cromatogramas obtidos pelo ELSD, Figuras 52 e 53.

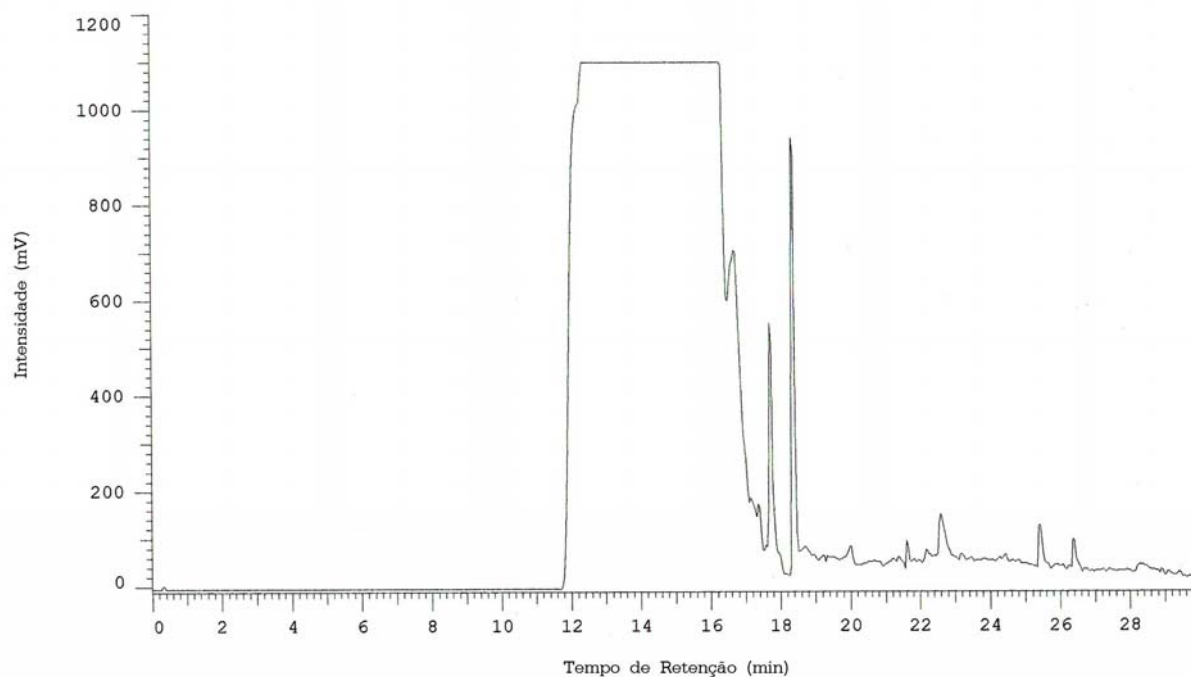
Além disso, observou-se a maior sensibilidade do ELSD para a detecção de gordura, pois este mostrou um único e intenso pico para essa substância (Figura 52), muito maior do que aquele obtido pelo DAD (Figura 50), fornecendo, assim, melhores informações sobre a quantidade de gordura presente na coluna de GPC, o que influencia na determinação do *cut off*.



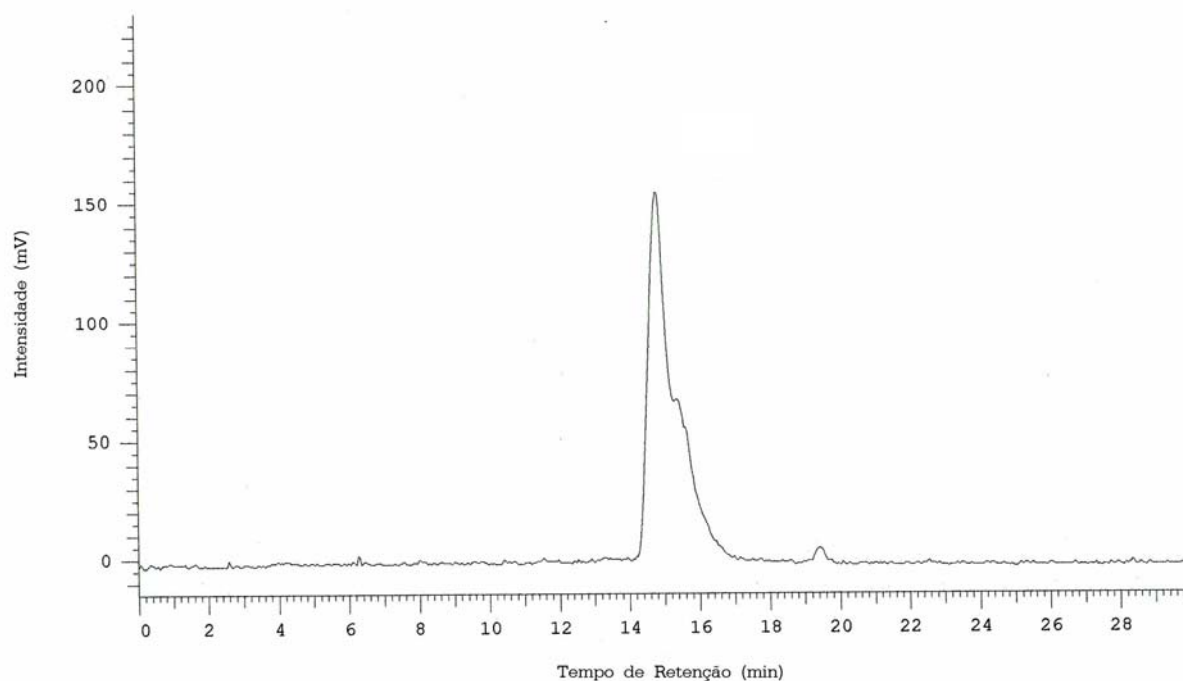
**Figura 23.** Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução de óleo de soja  $50 \text{ mg mL}^{-1}$ , quando analisada em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e  $5 \mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).



**Figura 24.** Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução analítica  $40 \text{ ng mL}^{-1}$  de 36 pesticidas quando analisados em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e  $5 \mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).



**Figura 25.** Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução de óleo de soja  $50 \text{ mg mL}^{-1}$ , quando analisada em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e  $5 \mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector ELSD.



**Figura 26.** Cromatograma obtido a partir da análise de uma solução analítica  $40 \text{ ng mL}^{-1}$  de 36 pesticidas quando analisados em sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e  $5 \mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector ELSD.

A Tabela 84 apresenta os percentuais de recuperação comparativos entre as colunas Phenogel e PLgel, onde se constatou a melhor repetitividade dos resultados dessa última, bem como a ausência de pesticidas nas primeiras frações (onde se encontra a gordura) ao utilizar-se à coluna PLgel. As únicas exceções foram para carbendazim, diclosulam, metolaclo, tebuconazol e triclorfom (cerca de 15% do total dos compostos), que apresentaram pesticidas nas duas frações, ao passo que, utilizando-se a coluna Phenogel, praticamente 40% dos compostos apresentaram pesticidas nas duas frações, ou seja, partes desses pesticidas foram co-eluídos juntamente com a gordura.

#### **4.7.2 Ensaio nº 2**

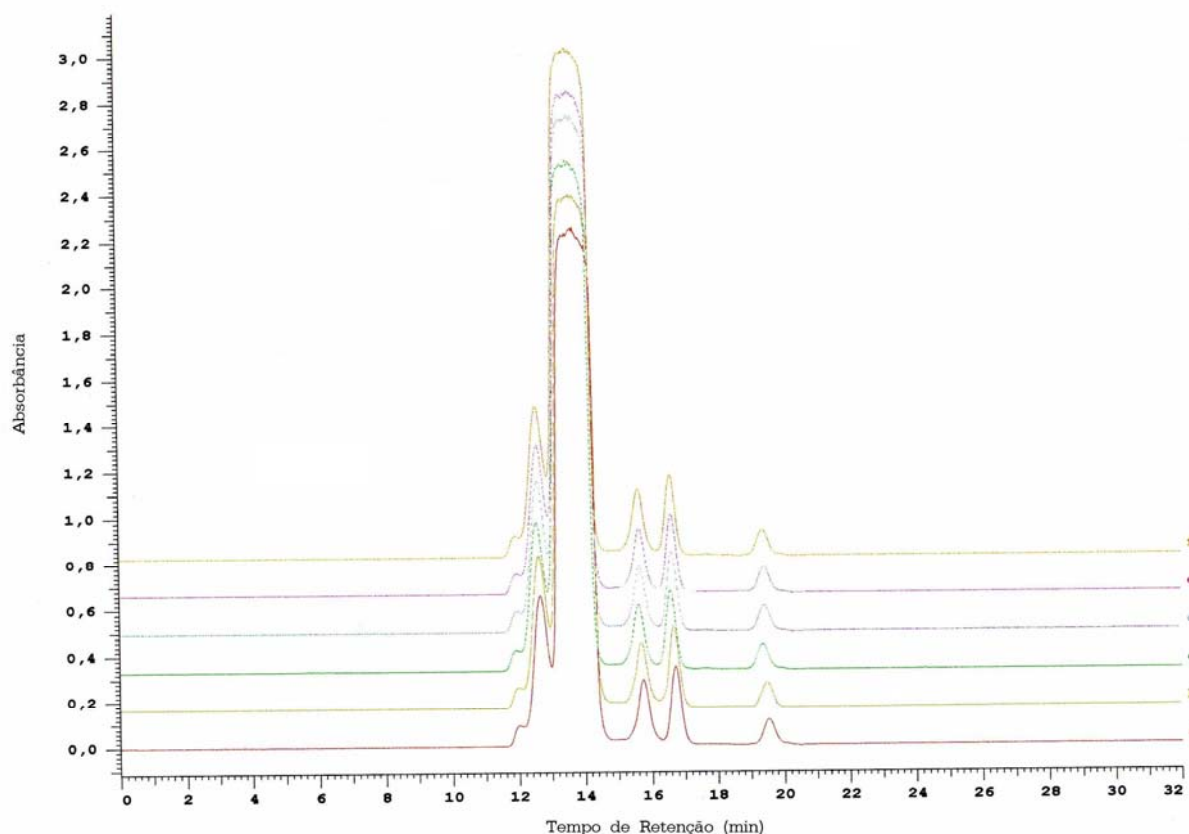
O procedimento realizado (6 injeções da solução contendo óleo de soja + 36 pesticidas) para avaliar-se a repetitividade, tanto do sistema de GPC quanto do LC-MS/MS, para a análise dos pesticidas em gordura, mostrou que, em termos de repetitividade do sistema de GPC, os tempos de retenção e a intensidade dos sinais do DAD mantiveram-se muito constantes, tanto para os picos da gordura (eluídos até cerca de 17 min) quanto para aquele dos pesticidas (eluído até cerca de 20 min), conforme pode ser observado na Figura 54. Salienta-se que não se utilizou o ELSD para este teste por esse ser destrutivo, o que inviabilizaria a análise no LC-MS/MS.

Avaliando-se a repetitividade em termos dos percentuais de recuperação dos pesticidas, em ambas frações coletadas, a partir da solução mistura, observa-se através da Tabela 85 a concordância entre esses resultados e aqueles obtidos no ensaio 1 (comparação entre as colunas), ou seja, não se identificou a presença de pesticidas nas primeiras frações, de cada injeção, com exceção para aqueles pesticidas já citados no ensaio 1 (comparação entre as colunas). Além disso, pôde-se observar também, que os compostos carbendazim, diclosulam, lactofem, setoxidim, tiabendazol, tiodicarbe, tiofanato-metílico, tolilfluanida, triazofós e triclorfom, que apresentaram problemas de baixa recuperação no ensaio 1, continuaram se comportando dessa maneira (Tabela 84).

**Tabela 63.** Comparação entre os percentuais médios de recuperação e RSD%, apresentados pelas colunas PLgel e Phenogel, para 36 pesticidas em óleo de soja, submetidos à purificação por GPC e analisados por LC-MS/MS modo ESI +.

Pesticida	Percentual de Recuperação							
	PLgel				Phenogel			
	Média		RSD%		Média		RSD%	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2
Acefato	0	75,0	0	4,3	8,9	81,7	26,0	15,5
Alacloro	0	83,4	0	9,1	0	87,7	0	5,2
Azoxistrobina	0	75,0	0	3,1	0	81,0	0	7,0
Bromuconazol	0	83,1	0	5,1	13,7	59,7	16,6	11,8
Carbendazim	0,6	20,1	200	3,6	7,1	17,7	15,7	10,1
Clotianidina	0	93,2	0	3,1	1,1	103,1	136,9	14,0
Diclosulam	10,7	46,3	58,2	17,5	0	82,1	0	11,6
Difenoconazol	0	85,1	0	3,9	18,1	61,4	13,6	6,8
Epoxiconazol	0	85,0	0	2,4	15,5	62,5	21,0	4,9
Fluazifope-p-butílico	0	85,6	0	1,5	0	91,3	0	9,9
Fluquinconazol	0	59,8	0	32,1	1,1	62,9	137,5	35,1
Flutriafol	0	87,1	0	7,2	15,4	57,4	23,6	12,1
Lactofeno	0	0	0	0	0	0	0	0
Metalaxil	0	85,6	0	3,5	0	91,4	0	5,1
Metamidofós	0	71,3	0	18,1	25,2	28,0	96,9	35,7
Metomil	0	32,7	0	16,0	0	31,4	0	53,3
Metolacloro	33,7	83,7	10,9	6,7	4,1	102,6	223,6	10,1
Monocrotofós	0	82,5	0	13,1	3,4	89,6	95,8	9,9
Pendimetalina	0	74,7	0	13,5	0	90,1	0	10,3
Profenofós	0	106,9	0	7,2	0	83,7	0	10,2
Propiconazol	0	78,6	0	3,3	16,0	70,9	24,0	5,3
Piraclostrobina	0	80,8	0	7,9	0	85,0	0	7,2
Setoxidim	0	0	0	0	0	0	0	0
Tebuconazol	2,5	77,7	81,7	4,2	13,2	50,5	24,5	19,6
Tebufenozida	0	85,6	0	1,3	0	90,4	0	4,8
Tepraloxidim	0	123,7	0	13,7	0	129,2	0	11,7
Tetraconazol	0	87,6	0	6,0	18,2	64,8	35,9	2,1
Tiabendazol	0	1,2	0	0	1,0	0	223,6	0
Tiacloprido	0	77,9	0	9,0	0	79,5	0	5,9
Tiametoxam	0	94,6	0	19,0	0	97,1	0	19,9
Tiodicarbe	0	21,6	0	88,9	0	8,2	0	173,2
Tiofanato-metilico	0	0	0	0	0	0	0	0
Tolilfluanida	0	59,4	0	11,0	0	57,7	0	10,8
Triazofós	0	50,6	0	9,3	0	77,9	0	3,9
Triclorfom	0,6	47,3	200	30,9	4,1	43,1		43,8
Trifloxistrobina	0	85,0	0	8,5	0	85,0	0	8,8





**Figura 27.** Cromatograma obtido ao injetar-se 6 vezes um volume de 100  $\mu\text{L}$ , de uma solução contendo 50  $\text{mg mL}^{-1}$  de óleo de soja e 36 pesticidas na concentração de 40  $\text{ng mL}^{-1}$ , no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em 0,5  $\text{mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).

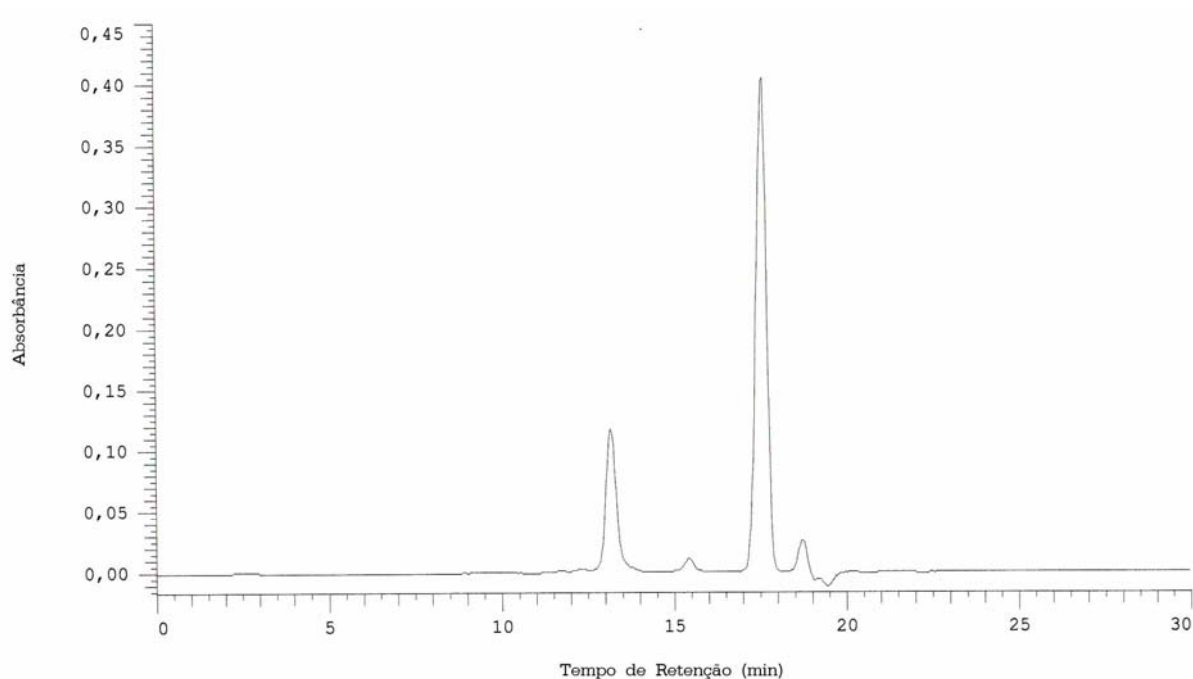
Além disso, ao se comparar os resultados de recuperação da solução mistura com os resultados da solução contendo apenas os pesticidas (Tabela 85), constata-se que a presença do óleo de soja (gordura) praticamente não afetou os referidos percentuais, o que mostra que a separação entre a gordura e os pesticidas ocorreu de forma satisfatória, mesmo com uma quantidade absoluta de gordura injetada de 5 mg (100  $\mu\text{L}$  da solução mistura 50  $\text{mg mL}^{-1}$ ).

#### 4.7.3 Ensaio nº 3

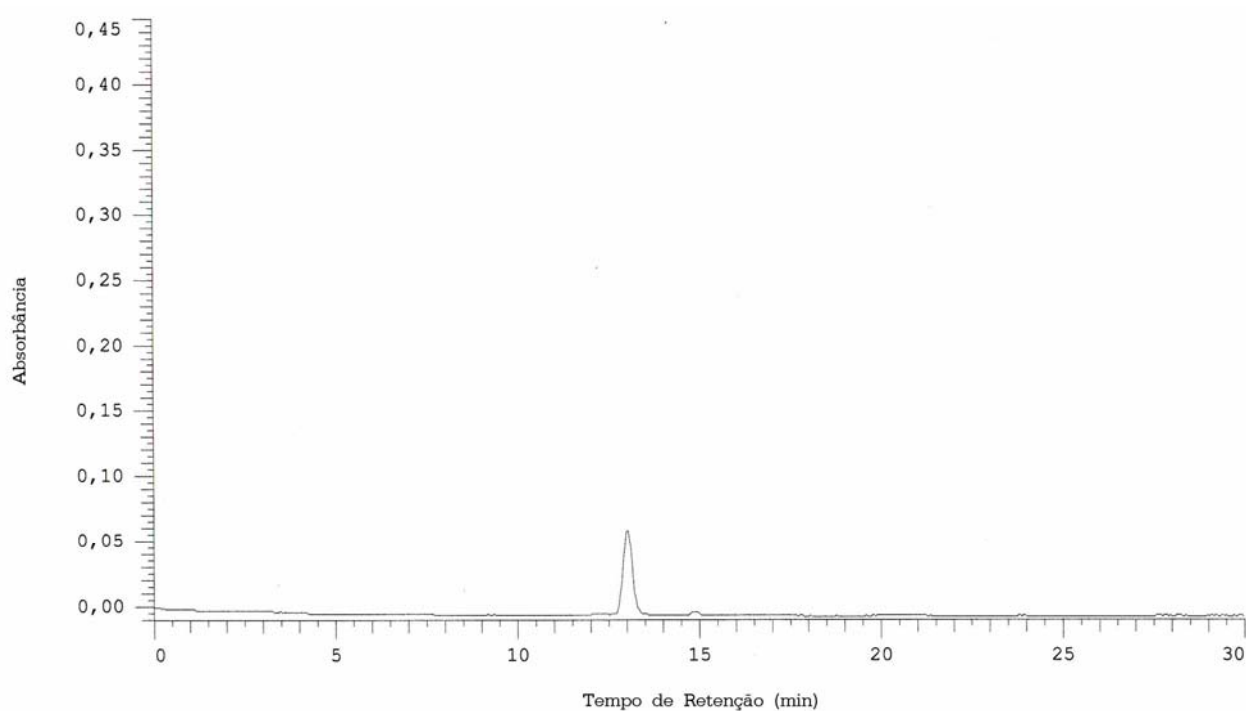
Na avaliação da quantidade de gordura presente no extrato do grão de soja, extraído inicialmente pelo método de Luke, obteve-se o cromatograma mostrado na Figura 55, onde se vê dois picos nos valores de  $t_R$  de 13,20 e 15,44 min, correspondentes a gordura, o que foi confirmado pelo cromatograma da solução de óleo de soja (Figura 56). Os outros dois picos presentes no cromatograma do extrato

**Tabela 64.** Percentuais de recuperação, média e RSD%, da solução analítica 40 ng mL<sup>-1</sup> dos 36 pesticidas (n=6) e da solução de óleo de soja contendo os 36 pesticidas (n=6), ao serem submetidos à purificação por GPC com coluna PLgel.

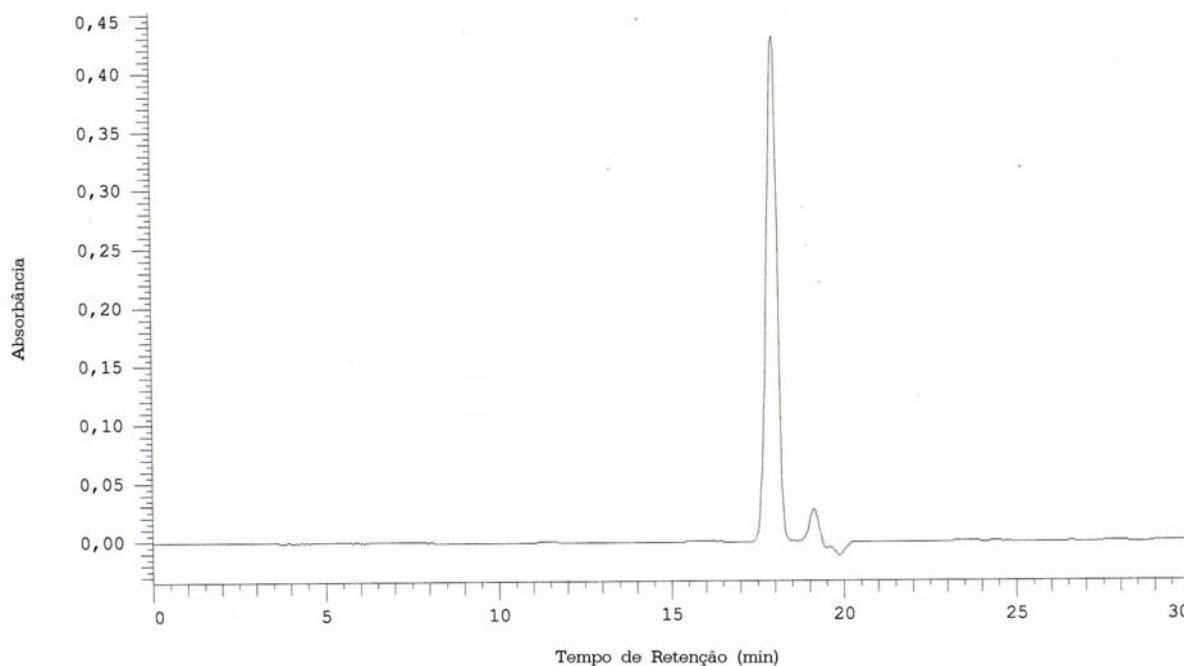
Pesticida	Percentual de Recuperação							
	Solução analítica de pesticidas (40 ng mL <sup>-1</sup> )				Solução de óleo de soja e pesticidas (50 mg mL <sup>-1</sup> )			
	Média		RSD%		Média		RSD%	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 1	Fr. 2
Acefato	1	76	245	10	0	84	245	9
Alacloro	3	102	80	7	4	80	69	10
Azoxistrobina	0	79	0	3	0	78	245	5
Bromuconazol	7	79	58	6	3	78	103	4
Carbendazim	0	21	0	13	2	12	54	16
Clotianidina	0	77	0	9	0	81	0	17
Diclosulam	11	24	84	75	12	44	66	36
Difenoconazol	2	83	78	5	1	83	81	4
Epoxiconazol	0	88	0	2	1	88	110	4
Fluazifope-p-butílico	0	82	0	12	0	91	0	4
Fluquinconazol	0	79	0	17	0	77	0	20
Flutriafol	0	85	0	4	1	88	79	3
Lactofeno	0	0	0	0	0	0	0	0
Metalaxil	3	89	80	7	1	89	98	3
Metamidofós	0	66	0	29	0	67	245	18
Metomil	0	79	0	9	0	95	0	12
Metolacloro	106	85	8	20	113	105	7	17
Monocrotofós	1	86	245	9	0	88	245	17
Pendimetalina	1	73	245	13	2	86	94	9
Profenofós	0	82	0	11	0	81	164	11
Propiconazol	0	80	0	7	1	82	112	7
Piraclostrobina	0	86	0	4	0	80	0	10
Setoxidim	0	0	0	0	0	1	0	245
Tebuconazol	9	75	60	8	4	85	73	5
Tebufenozida	0	87	0	6	0	87	0	5
Tepraloxidim	0	119	0	23	3	146	169	7
Tetraconazol	1	83	245	3	1	88	177	7
Tiabendazol	0	0	0	112	7	11	23	19
Tiacloprido	0	81	0	12	0	88	0	13
Tiametoxam	0	94	0	16	3	88	219	16
Tiodicarbe	0	63	0	15	0	84	245	7
Tiofanato-metilico	0	0	0	0	0	0	0	0
Tolilfluanida	2	80	162	8	3	75	89	17
Triazofós	0	79	0	10	0	78	245	4
Triclorfom	16	58	62	37	5	64	83	18
Trifloxistrobina	0	83	0	7	0	76	245	7



**Figura 28.** Cromatograma do extrato do grão de soja obtido pelo método de Luke, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).



**Figura 29.** Cromatograma da solução de óleo de soja  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ , obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).



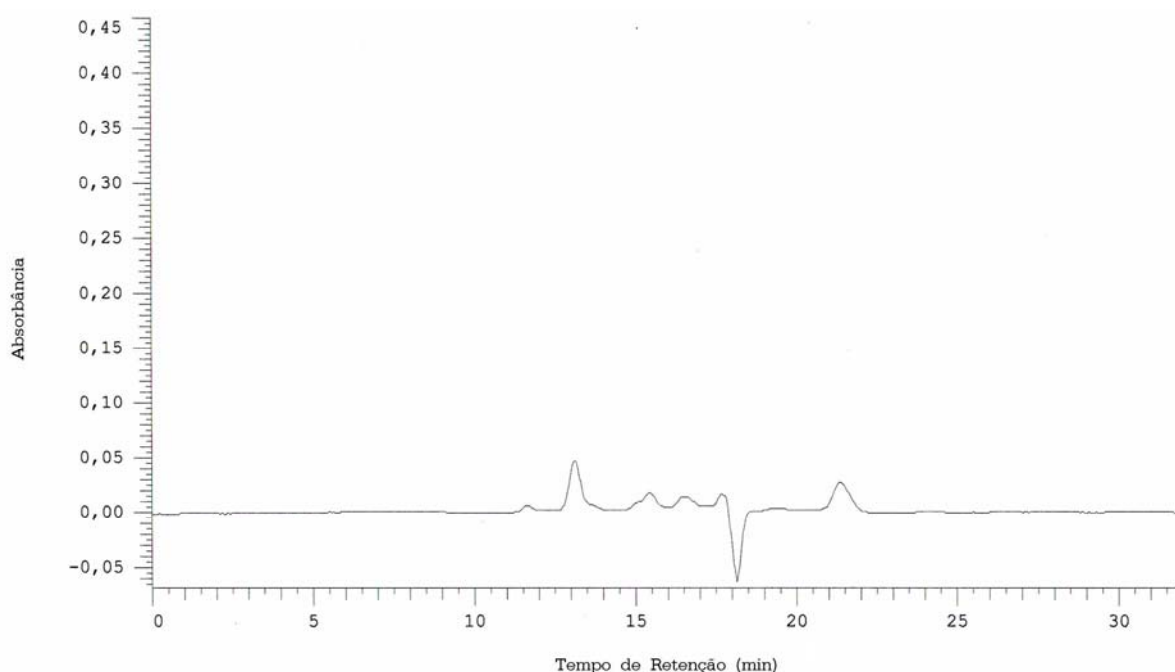
**Figura 30.** Cromatograma da mistura de solventes (acetona, diclorometano e éter de petróleo 1:1:1), utilizado na extração pelo método de Luke, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).

(Figura 55), em 17,69 e 18,75 min, são referentes aos solventes utilizados na extração, o que é confirmado pelo cromatograma da Figura 57, onde se injetou apenas a mistura dos solventes utilizados na extração.

Observou-se que a quantidade de gordura presente nos grãos de soja é menor (cerca de 6 vezes) (cálculos no Apêndice 7) do que o teoricamente estabelecido na literatura (cerca de 20%), pois se obteve um sinal de gordura menor, conforme pode ser observado nas Figuras 55 e 56, respectivamente para o extrato e para a solução de óleo de soja. Portanto, das 120  $\mu\text{g}$  de gordura que teoricamente estariam presentes no extrato (considerando 100% de extração da gordura), ao observar-se a Figura 55, verifica-se uma quantidade absoluta ao redor de 20  $\mu\text{g}$  de gordura (Área = 1208213) no extrato, em comparação com o pico de gordura da Figura 56, que continha apenas 10  $\mu\text{g}$  de gordura (Área = 602749).

Extraindo-se pelo método Quechers, a gordura presente no extrato foi eluída entre 11,0 e 14,5 min (Figura 58).

A área desse pico de gordura foi de 628951, a qual é bastante próxima daquela apresentada pela solução analítica de óleo de soja que continha 10  $\mu\text{g}$  de gordura (A = 602749) (Figura 56), o que comprova que a acetonitrila extrai menos gordura da soja do que com a mistura de solventes do método de Luke.



**Figura 31.** Cromatograma do extrato do grão de soja obtido pelo método Quechers, obtido no sistema de GPC contendo coluna PLgel de 300 mm de comprimento, 7,5 mm de d.i. e 5  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, em  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  de diclorometano e detector DAD ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ).

Até o presente momento, a partir dos testes realizados, concluiu-se que, a coluna PLgel apresentou melhor desempenho que a coluna Phenogel em vários aspectos como eficiência e resolução da coluna, bem como com relação a ter-se poucos pesticidas na fração onde há gordura (fração 1) (Tabela 84). Além disso, essa coluna apresentou boa repetitividade tanto para os valores dos  $t_R$  dos picos de gordura quanto dos pesticidas (Figura 54). Em termos de recuperação dos pesticidas, os percentuais situaram-se entre 70 e 120% para a grande maioria deles (75%), inclusive na presença de gordura, demonstrando a boa resolução da coluna PLgel na separação entre a gordura e os pesticidas, em comparação com a Phenogel (Tabela 84).

Com relação à determinação do *cut off*, ao observar-se as Figuras 52 e 53 mostradas pelo ELSD no ensaio 1, pode-se concluir que o melhor *cut off* entre a gordura e os pesticidas encontra-se entre 17 e 18 minutos, comprometendo alguns pesticidas (que podem eluir juntamente com a gordura), mas separando a maior parte da gordura, e assim evitando interferência na recuperação dos demais pesticidas, bem como evitando danos ao sistema de GC pela injeção de gordura.

Apesar de uma coluna PLgel suportar bem até 5 mg de gordura, ainda havia sobreposição da gordura com parte dos pesticidas (principalmente os piretróides). Também considerando o risco de se injetar gordura no GC, o que poderia até mesmo danificar o equipamento, optou-se por acoplar-se mais uma coluna PLgel em seqüência, visando obter-se melhor resolução entre a gordura e os pesticidas e para se ter certeza que nenhuma gordura seria introduzida no sistema de GC.

#### **4.8 Procedimento Final de Purificação para os Extratos obtidos pelo Método de Extração com Acetona (Método de Luke modificado) e com Acetonitrila (Método Quechers modificado)**

A Tabela 86, apresenta os percentuais de recuperação e o efeito matriz, obtidos pelo emprego dos métodos de extração da acetona e da acetonitrila, sendo ou não submetidos ao procedimento de purificação por GPC, para os pesticidas estudados para o desenvolvimento do procedimento de purificação, que foram analisados por LC-MS/MS.

Constata-se, pela observação da Tabela 86, que os resultados, em geral, tanto em termos de recuperação como em termos de efeito matriz, sempre mostraram-se melhores quando os extratos não foram submetidos ao procedimento de purificação (sem GPC). Inclusive, observaram-se melhores percentuais de recuperação quando não se submeteu, tanto os extratos obtidos com acetona como aqueles obtidos com acetonitrila, ao GPC, provavelmente devido a possíveis perdas ou degradações durante o procedimento de purificação.

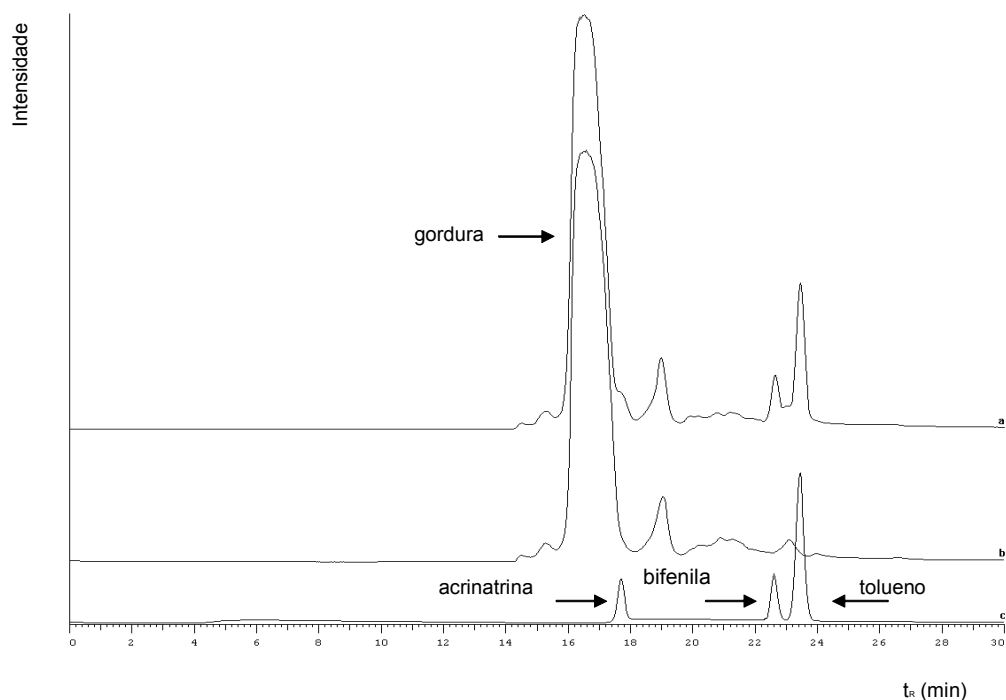
As Figuras 59 e 60 apresentam cromatogramas obtidos através do sistema de GPC, onde é possível verificar os valores de  $t_R$  da acrinatrina e da bifenila, tanto quando em solução analítica (Figura 59c), como no extrato 1 da soja (Figura 59a), quando utilizou-se 2 colunas PLgel em seqüência, o que mostra que o *cut off* de 17,5 min é apropriado, considerando-se os pesticidas e a matriz estudados.

Ao avaliar-se a Figura 60b, observa-se que o extrato 2 da soja, ou seja, aquele obtido pela extração com acetonitrila, extraiu uma quantidade cerca de 5 vezes menor de componentes da matriz, em comparação com o método da acetona. Assim, no futuro se poderia injetar uma quantidade cerca de 5 vezes maior desse extrato da matriz, o que levaria a uma melhora, também ao redor de 5 vezes, no  $LOQ_m$  do método da acetonitrila.

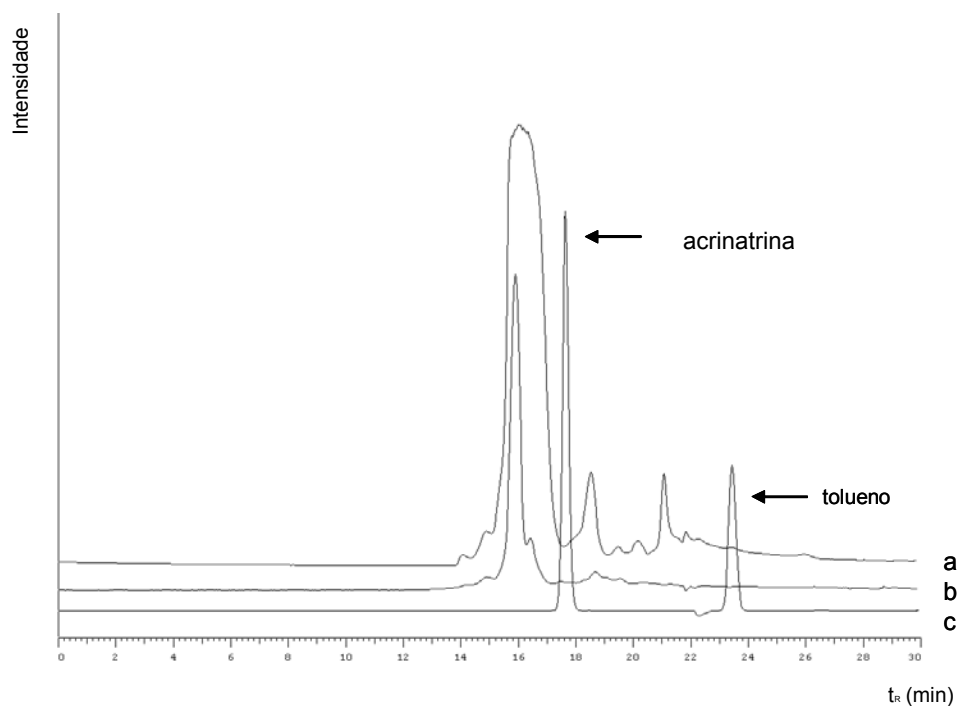
**Tabela 65.** Percentuais de recuperação e efeito matriz apresentado pelos pesticidas, quando extraídos pelo método da acetona e da acetonitrila, com e sem GPC, e posteriormente analisados por LC-MS/MS.

Pesticidas	Acetonitrila				Acetona			
	Sem GPC		Com GPC		Sem GPC		Com GPC	
	Efeito Matriz	Rec. %	Efeito Matriz	Rec. %	Efeito Matriz	Rec. %	Efeito Matriz	Rec. %
Acefato	0,1	94	-2,4	78	0,8	86	-7,4	82
Alacloro	-1,7	94	-1,7	85	-0,1	95	-7,2	83
Azoxistrobina	2,0	99	1,0	81	-0,4	93	-4,5	74
Bromuconazol	1,0	99	-2,2	81	-1,5	89	-5,6	80
Carbendazim	2,1	98	57,7	100	-0,1	98	7,6	34
Clotianidina	-14,7	82	-1,7	83	-0,6	90	-5,4	81
Diclosulam	-3,7	94	-1,8	77	2,5	98	30,5	19
Difenoconazol	-1,5	95	-1,1	82	0,9	96	-5,0	82
Epoxiconazol	-3,9	94	-0,4	85	-1,0	93	-4,3	84
Fluazifope-p-butílico	-2,5	96	-1,5	82	0,6	96	-4,5	83
Fluquinconazol	7,4	105	0,2	85	-29,2	65	-15,7	86
Flutriafol	-3,9	91	-1,3	83	3,6	96	2,0	92
Lactofeno	-0,7	93	-1,7	83	-7,4	94	-3,4	91
Metalaxil	0,8	98	0,7	87	0,5	97	-5,4	83
Metamidofós	-5,4	84	-1,5	76	-9,7	74	-5,8	77
Metomil	-4,4	126	-1,9	104	0	140	-8,8	124
Metolacloro	1,5	98	-2,4	88	-0,6	91	-5,2	82
Monocrotofós	8,7	100	-1,4	83	-3,4	97	-6,6	82
Pendimetalina	-5,2	93	-9,2	75	-2,4	86	-6,5	84
Profenofós	2,6	100	-1,6	82	-6,5	92	-14,8	83
Propiconazol	1,7	95	-0,1	84	1,1	95	-5,0	83
Piraclostrobina	-4,6	90	-2,1	82	3,1	95	-5,0	81
Setoxidim	8,8	103	-2,1	10	5,9	108	0,9	4
Tebuconazol	-0,1	98	1,7	79	0,6	90	-2,1	85
Tebufozida	-0,7	98	0,3	85	0,6	92	-3,9	83
Tepraloxidim	5,5	101	0,3	107	4,0	139	-2,2	140
Tetraconazol	-2,0	93	-0,8	85	-0,1	94	-8,3	80
Tiabendazol	1,8	96	40,1	15	0,7	97	-1,5	69
Tiacloprido	-2,2	93	1,1	82	-3,9	95	-5,2	86
Tiametoxam	-8,5	87	1,8	82	1,4	94	-5,6	85
Tiodicarbe	2,6	52	3,2	43	0	22	-4,5	17
Tiofanato-metílico	-11,3	86	-93,9	2	-1,8	81	-10,7	0
Tolilfluanida	2,0	78	0,5	74	-29,7	47	-9,0	69
Triazofós	0,7	97	-5,6	84	-0,6	94	-3,6	84
Triclorfom	0,7	94	7,7	93	-30,5	60	-22,5	81
Trifloxistrobina	-1,7	96	-2,8	77	1,5	93	-4,2	78

n=2



**Figura 32.** Cromatogramas obtidos a partir do sistema de GPC (Detecção DAD), quando injetados a) 5 mg do extrato 1 da soja fortificada com solução analítica contendo acrinatrina ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), bifenila ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e tolueno (1%), b) 5 mg do extrato 1 da soja “branco”, c) solução analítica contendo acrinatrina ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), bifenila ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e tolueno (1%).



**Figura 33.** Cromatogramas obtidos a partir do sistema de GPC (Detecção DAD), quando injetados a) 5 mg do extrato 1 da soja “branco”, b) 5 mg do extrato 2 da soja “branco”, c) solução analítica contendo acrinatrina ( $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e tolueno (1%).



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse estudo permitem concluir que o desempenho nas análises de resíduos de pesticidas é diretamente dependente da combinação entre o número e os tipos de pesticidas a serem analisados, da concentração em que se encontram, bem como do método de extração utilizado, da necessidade ou não do emprego de técnicas de purificação e da escolha e/ou disponibilidade das técnicas cromatográficas. Por exemplo, pesticidas conhecidos por demonstrarem comportamentos instáveis, sendo facilmente degradáveis quando analisados em sistemas de GC, atualmente já podem ser determinados através da técnica de LC-MS (MS), apresentando bons resultados.

Ao empregar-se o método de extração com acetonitrila, para extração dos 52 pesticidas analisados por GC, obtiveram-se recuperações completamente distintas de quando os extratos foram analisados por GC-MS modo SIM, GC-MS/MS modo CI negativo ou EI positivo, onde 38,5, 52 e 73% dos pesticidas foram respectivamente quantificados. Isso mostra a relação existente entre os métodos de extração e as diferentes técnicas cromatográficas utilizadas. Diferenças nos percentuais de recuperação também foram observadas ao utilizar-se o método de extração da acetona, onde 85% dentre os 52 pesticidas analisados, foram passíveis de quantificação quando determinados por GC-MS modo SIM, e 59,6 e 53,9%, quando se empregou, respectivamente, GC-MS/MS modo CI negativo e modo EI positivo.

Com a utilização de GC-MS/MS modo CI negativo, a diferença no número de pesticidas quantificados não foi grande, 59,6% (extraídos com acetona) e 52% (extraídos com acetonitrila), mas com GC-MS modo SIM, os valores foram bastante diferentes, 85 e 38,5%, respectivamente quando extraídos com acetona e acetonitrila. Situação essa também verificada com GC-MS/MS modo EI positivo, onde os métodos da acetona e da acetonitrila promoveram, respectivamente, 53,9 e 73% de quantificação dos pesticidas.

Assim, esses resultados não permitem que se faça a opção por um ou outro método de extração, mas permite concluir que seus desempenhos estão conectados à técnica instrumental a ser empregada.

Já ao empregar-se LC-MS/MS para a análise de outros 169 pesticidas, a diferença no número de compostos quantificados, ao usar-se o método da acetona ou da acetonitrila, foi muito menor do que quando utilizou-se técnicas de GC. No modo de ionização ESI negativo a diferença foi de apenas 2,8% e no modo ESI

positivo foi de 9,1% a mais no número de compostos quantificáveis, aplicando-se o método Quechers (acetonitrila). Com isto, pode-se concluir que ou os pesticidas ou a técnica de LC-MS/MS ou ainda ambos são menos afetados pelos diferentes métodos de extração.

Em termos dos valores estimados de LOD e LOQ, tanto dos instrumentos quanto dos métodos, observou-se melhora nesses parâmetros quando as soluções analíticas foram preparadas em extratos da matriz, ao utilizar-se GC-MS modo SIM e GC-MS/MS modo EI positivo, respectivamente para 70 e 90% dos pesticidas. Porém, para as técnicas GC-MS/MS modo CI negativo e para ambos modos de LC-MS/MS, a análise das soluções analíticas em extratos da matriz praticamente não promoveu melhoras nos valores de LOD e LOQ, o que novamente ressalta a importância da técnica cromatográfica e do modo de ionização empregados. Esses resultados já demonstram a menor influência dos componentes da matriz nos resultados das análises por LC-MS/MS.

Com relação aos valores de  $r^2$  das curvas analíticas, a técnica de GC-MS modo SIM foi a mais influenciada pelo uso de soluções em extratos da matriz, uma vez que 85% dos pesticidas analisados por esta técnica demonstraram  $r^2 \geq 0,99$ , ao passo que apenas 12% daqueles em solvente orgânico apresentaram esses valores. Cerca de 90%, dentre os 155 pesticidas determinados por LC-MS/MS modo ESI positivo, apresentaram  $r^2 \geq 0,999$ , independente da utilização de extratos da matriz para o preparo das soluções, o que, mais uma vez, mostra que esta técnica praticamente não é influenciada pelos componentes da soja, justificando com isto a não utilização de procedimento de purificação para os extratos por ela analisados.

De forma geral, a faixa linear de concentração das curvas analíticas situaram-se entre 0,1 ou 0,25 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup>, ao empregar-se GC, e 0,1 ou 0,25 a 10,0 ng mL<sup>-1</sup> para a técnica de LC-MS/MS, demonstrando a grande sensibilidade dos instrumentos, mesmo com presença de co-extrativos da soja para essa última técnica.

Os resultados obtidos através do cálculo do efeito matriz percentual, possibilitam uma conclusão definitiva sobre a menor influência da matriz da soja sobre as análises realizadas por LC-MS/MS, em comparação com aquelas por GC-MS e GC-MS/MS.

A técnica desenvolvida de purificação mostrou desempenho satisfatório para a retenção de até 10 mg de gordura provenientes da soja, praticamente sem interferir nos percentuais finais de recuperação dos pesticidas analisados por GC e conseqüentemente no estabelecimento do LOQ<sub>m</sub>, o que pôde ser comprovado através dos ensaios de recuperação após as etapas de extração e evaporação dos extratos.

Sabendo-se que a União Européia caminha em direção ao estabelecimento da chamada "Tolerância Zero", que em termos de concentração foi estipulada como sendo 10 µg kg<sup>-1</sup>, os níveis de fortificação estudados demonstraram ser adequados, uma vez que a grande maioria dos pesticidas apresentaram LOQ<sub>m</sub> (critérios de recuperação entre 70 e 120% e valores de RSD% ≤ 20%) de 10 ou 50 µg kg<sup>-1</sup>, especialmente para aqueles pesticidas analisados por LC-MS/MS.

Dentre as técnicas de GC estudadas, aquela que mostrou-se menos adequada para ser empregada em métodos multirresíduos de análise de pesticidas foi GC-MS/MS modo CI negativo devido à sua grande seletividade, o que foi responsável pelo maior percentual de pesticidas não detectados. Com isso, a técnica GC-MS modo SIM foi a que melhor conciliou sensibilidade e seletividade adequadas às análises multirresíduos dos pesticidas avaliados, promovendo o menor percentual de compostos não detectados ou não quantificados (método de extração da acetona). Havendo necessidade de maior seletividade, ainda se pode lançar mão de GC-MS/MS modo EI positivo.

Entretanto, a técnica de LC-MS/MS, com seus modos positivo e negativo de ionização por eletrospray é, sem dúvida, aquela que atualmente mais se aplica para as análises multirresíduos de pesticidas, pois além da maior sensibilidade e robustez do instrumento, o que possibilita maior diluição do extrato e introdução de menor quantidade de componentes da matriz, também permite a determinação de um grande número de compostos (155 pesticidas), em apenas uma análise cromatográfica, juntando-se a isto a melhor precisão dos resultados, o que pode ser verificado através dos valores de RSD%. Uma das poucas limitações dessa técnica é com relação ao custo do equipamento, que atualmente situa-se ao redor de 300.000 euros.

Portanto, os objetivos traçados para este trabalho foram completa e satisfatoriamente alcançados, uma vez que avaliou-se e validou-se dois métodos de

extração, empregando-se 3 modos de análise por GC e outros 2 por LC, para a determinação de um total de 221 pesticidas na cultura da soja.

Assim, a fiscalização da excedência dos MRL bem como da presença de pesticidas proibidos para este alimento, poderá ser realizada através da aplicação dos métodos validados para o monitoramento dos carregamentos destinados à exportação, o que, certamente contribuirá para a diminuição das barreiras alfandegárias ao comércio exterior da soja.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação dos métodos validados para o monitoramento de identificação e quantificação dos resíduos de pesticidas presentes na soja produzida no país;
- Otimização e validação de métodos para serem aplicados no controle de resíduos de pesticidas em produtos derivados da soja, como o óleo de soja, entre outros;
- Otimização da técnica de purificação para purificação de extratos de outras frutas, vegetais, cereais e alimentos em geral, como castanhas, manga, abacate, arroz, entre outros, que necessitem deste procedimento antes de serem levados para a análise cromatográfica;
- Desenvolvimento e validação de métodos de análise para aqueles pesticidas que não foram satisfatoriamente determinados através das condições de análise empregadas nesse estudo, como captafol, captana e folpete, entre outros.

## 7. REFERÊNCIAS

1. <<http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/plantas/soja.htm>> acessado em 02/12/05.
2. NEUMANN, R. I., **Anuário Brasileiro da Soja**, Editora O Nacional, Santa Cruz do Sul, 2000.
3. PIZZUTTI, I. R., DE KOK, A., ZANELLA, R., *et al.*, **2<sup>nd</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis**, Anais, Praga – República Tcheca, 2005.
4. <[http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm\\_dados\\_ingrediente.asp?iVarAux=1&CodIng=161](http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp?iVarAux=1&CodIng=161)> acessado em 25/11/05.
5. TICHÁ, J., HONZÍČEK, J., ČAJKA, T., *et al.*, **2<sup>nd</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis**, Anais, Praga – República Tcheca, 2005.
6. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., **Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 4, 2005.
7. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., **Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 7, 2005.
8. HERNÁNDEZ, F., SANCHO, J. V., POZO, O. J., *et al.*, **2<sup>nd</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis**, Anais, Praga – República Tcheca, 2005.
9. LUKE, M. A., FROBERG, J. E., DOOSE, G. M., *et al.*, **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.64, p.1187-1195, 1981.
10. LEHOTAY, S. J., DE KOK, A., HIEMSTRA, M., *et al.*, **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.88, n.2, p.595-614, 2005.
11. <<http://projetosfree.tripod.com/soja.htm>> acessado em 09/09/05.
12. <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>> acessado em 19/09/05.
13. <<http://www.abiove.com.br/>> acessado em 09/09/05.
14. BISOTO, V., FARIAS, A. D., **Reunião de Pesquisa de Soja da Região Sul - Indicações Técnicas para a Cultura da Soja no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina**, Anais, Cruz Alta, Brasil, 2002.
15. <<http://www.asasoya.org/>> acessado em 25/09/05.

16. <<http://www.adtp.org.br/artigo.php?idartigo=6856>> acessado em 20/09/2005.
17. <[http://www.investnews.com.br/ultimasnoticias/default.asp?id\\_noticia=527402&id\\_editoria=2345](http://www.investnews.com.br/ultimasnoticias/default.asp?id_noticia=527402&id_editoria=2345)> acessado em 20/09/2005.
18. <<http://www.conab.gov.br/download/Safra/BOLETIM%2005%20Colheita.pdf>> acessado em 20/09/2005.
19. NEUMANN, R. I., **Anuário Brasileiro da Soja**, Editora: O Nacional, Santa Cruz do Sul, 2004.
20. <<http://www.sidra.ibge.gov.br/>> acessado em 22/09/2005.
21. <[http://www.emater.tche.br/cultura\\_soja.htm](http://www.emater.tche.br/cultura_soja.htm)> acessado em 23/09/05.
22. <<http://www.soystats.com/2005/Default-frames.htm>> acessado em 23/09/05.
23. <<http://www.coodetec.com.br/artigos.asp?id=115>> acessado em 21/09/2005.
24. <[http://www.greenpeace.org.br/transgenicos/pdf/7\\_chinasoja\\_br.pdf](http://www.greenpeace.org.br/transgenicos/pdf/7_chinasoja_br.pdf)> acessado em 21/09/05.
25. <<http://www.idec.org.br/noticia.asp?id=4517>> acessado em 21/09/05.
26. <[http://www.paginarural.com.br/noticias\\_detalhes.asp?subcategoriaid=74&id=20438](http://www.paginarural.com.br/noticias_detalhes.asp?subcategoriaid=74&id=20438)> acessado em 21/09/05.
27. <<http://www.ecoagencia.com.br/index.php?option=content&task=view&id=868&Itemid=2>> acessado em 21/09/05.
28. <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agropecuario/index.html&conteudo=./agropecuario/produtosorg.html#produ>> acessado em 21/09/05.
29. <[http://www.pronaf.gov.br/noticias/09\\_08.htm](http://www.pronaf.gov.br/noticias/09_08.htm)> acessado em 04/10/2005.
30. <[http://www2.rnw.nl/rnw/pt/atualidade/holanda/at050609Agricultura\\_Br\\_Hol?view=Standard](http://www2.rnw.nl/rnw/pt/atualidade/holanda/at050609Agricultura_Br_Hol?view=Standard)> acessado em 20/09/2005.
31. <<http://www.coodetec.com.br/sojasaude/>> acessado em 21/09/2005.
32. <<http://www.coodetec.com.br/sojasaude/proteina.htm>> acessado em 21/09/05.
33. KAGAWA, A., **Standard Table of Food Composition in Japan**, Tokyo, 1995.
34. <<http://www.coodetec.com.br/sojasaude/minerais.htm>> acessado em 21/09/05.
35. <[http://www.coodetec.com.br/sojasaude/outros\\_beneficios.htm](http://www.coodetec.com.br/sojasaude/outros_beneficios.htm)> acessado em 21/09/05.

36. <[http://www.coodetec.com.br/sojasaude/soja\\_nutraceuticos.htm](http://www.coodetec.com.br/sojasaude/soja_nutraceuticos.htm)> acessado em 21/09/05.
37. <[http://www.coodetec.com.br/sojasaude/acidos\\_graxos.htm](http://www.coodetec.com.br/sojasaude/acidos_graxos.htm)> acessado em 21/09/05.
38. <[http://www.coodetec.com.br/sojasaude/consumo\\_diario.htm](http://www.coodetec.com.br/sojasaude/consumo_diario.htm)> acessado em 21/09/05.
39. <[http://www.coodetec.com.br/sojasaude/soja\\_e\\_doencas\\_do\\_coracao.htm](http://www.coodetec.com.br/sojasaude/soja_e_doencas_do_coracao.htm)> acessado em 21/09/05.
40. <<http://www.soyfoods.com>> acessado em 21/09/05.
41. GRIFFITHS, K., **The Prostate**, v.45, p.87-100, 2000.
42. <<http://www.soyworld.com/>> acessado em 21/09/05.
43. <<http://www.asasoya.org/Uses/LifeOfSoybean.htm>> acessado em 25/09/05.
44. <<http://faostat.fao.org/faostat/collections?hasbulk=0&subset=FoodQuality&&language=EN>> acessado em 15/10/2005.
45. <[http://faostat.fao.org/faostat/pestdes/pest\\_ref/pest-e.htm#E9E1](http://faostat.fao.org/faostat/pestdes/pest_ref/pest-e.htm#E9E1)> acessado em 15/10/2005.
46. DA SILVA, R. C., Comparação entre Métodos Cromatográficos, empregando GC-ECD, GC-FPD e GC-MS, e Espectrofotométrico para determinação de Ditiocarbamatos em Alface, **Dissertação de Mestrado em Química**, UFSM, Santa Maria, RS, 2005.
47. <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agropecuario/index.html&conteudo=./agropecuario/artigos/agrotoxicos.html>> acessado em 21/10/05.
48. <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=178#>> acessado em 27/10/2005.
49. <<http://www.cit.rs.gov.br/>> acessado em 22/10/05.
50. TSUKINO, H., HANAOKA, T., SASAKI, H., *et al.*, **Environmental Research**, v.99, p.118-125, 2005.
51. BENLI, A. C. K., **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.20, p.279-282, 2005.
52. JOHN, R. J. P., RUBERU, D. K., HOEK, W., **Respiratory Medicine**, v.99, p.1319-1324, 2005.
53. PANDEY, S., NAGPURE, N. S., KUMAR, R., *et al.*, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2005, *in press*.



54. KANTHASAMY, A. G., KITAZAWA, M., KANTHASAMY, A., *et al.*, **Neurotoxicology**, v.26, p.701-719, 2005.
55. EZZAT, S., HAMID, M. A., EISSA, S. A. L., *et al.*, **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v.208, p.329-339, 2005.
56. LI, Q., NAKADAI, A., ISHIZAKI, M., *et al.*, **Toxicology**, v.213, p.107-116, 2005.
57. NAVARRO, G. R., ACEVES, T. L., OCHOA, A. R., *et al.*, **Life Sciences**, v.78, p.1015-1020, 2006.
58. CHAO, H. R., WANG, S.L., LIN, T. C., *et al.*, **Chemosphere**, 2005, *in press*.
59. ERGONEN A. T., SALACIN, S., OZDEMIR, M.H., **Journal of Clinical Forensic Medicine**, v.12, p.205-208, 2005.
60. WESSELING, C., CORRIOLS, M., BRAVO, V., **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.207, p.5697-5705, 2005.
61. COLOSIO, C., BIRINDELLI, S., CORSINI, E., *et al.*, **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.207, p.5320-5328, 2005.
62. OKAMURA, A., KAMIJIMA, M., SHIBATA, E., *et al.*, **Toxicology**, v.213, p.129-137, 2005.
63. AMSTISLAVSKY S. Y., AMSTISLAVSKAYA, T. G., AMSTISLAVSKY, V., *et al.*, **Reproductive Toxicology**, v.21, p.154-159, 2006.
64. <[http://www.codexalimentarius.net/web/index\\_en.jsp](http://www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp)> acessado em 23/02/06.
65. <[http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/pesticides/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/pesticides/index_en.htm)> acessado em 23/02/06.
66. <[http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm\\_dados\\_ingrediente.asp?iVarAux=1&CodIng=161](http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp?iVarAux=1&CodIng=161)> acessado em 23/02/06.
67. SPECHT, W., TILLKES, M., **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v.322, p.443-455, 1985.
68. SPECHT, W., PELZ, S., GILSBACH, W., **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.353, p.183-190, 1985.
69. LEE, S. M., PAPATHAKIS, M. L., FENG, H. M. C., *et al.*, **Fresenius Journal Analytical Chemistry** v.339, p.376-383, 1991.
70. FILLION, J., SAUVÉ, F., SELWYN, J., **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.83, n.3, p.698-713, 2000.

71. COOK, J., BECKETT, M. P., RELIFORD, B., *et al.*, **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.82, n.6, p.1419-1435, 1999.
72. SHERIDAN, R. S., MEOLA, J. R., **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.82, n.4, p.982-990, 1999.
73. SOJO, L. E., BROCKE, A., FILLION, J., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.788, p.141-154, 1997.
74. GARCIA, A. V., PRADAS, E. G., VIDAL, J. M., *et al.*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.39, p.2188-2191, 1991.
75. TAYLOR, M. J., HUNTER, K., HUNTER, K. B., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.982, p.225-236, 2002.
76. ALBA, A. R. F., VALVERDE, A., AGUERA, A., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.686, p.263-274, 1994.
77. STEINWANDTER, H., **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.343, p.887-889, 1992.
78. KOINECKE, A., KREUZIG, R., BAHADIR, M., *et al.*, **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.349, p.301-305, 1994.
79. LUKE, M. A., FROBERG, J. E., MASUMOTO, H. T., **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.56, n.5, p.1020-1026, 1975.
80. GENERAL INSPECTORATE FOR HEALTH PROTECTION, **Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs**, 6<sup>a</sup> Ed., Ministry of Health, Welfare and Sport, The Hague, The Netherlands, 1996.
81. ANASTASSIADES, M., LEHOTAY, S. J., STAJNBAHER, D., *et al.*, **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.86, n.2, p.412-431, 2003.
82. STEFANI, R., BUZZI, M., GRAZZI, R., **Journal of Chromatography A**, v.782, p.123-132, 1997.
83. SMITH, R. M., **Journal of Chromatography A**, v.1000, p.3-27, 2003.
84. KAWATA, K., ASADA, T., OIKAWA, K., **Journal of Chromatography A**, v.1090, p.10-15, 2005.
85. BLASCO, C., FONT, G., PICÓ, Y., **Journal of Chromatography A**, v.1098, p.37-43, 2005.
86. TSOUKALI, H., THEODORIDIS, G., RAIKOS, N., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.822, p.194-200, 2005.

87. REZIC, I., HORVAT, A. J. M., BABIC, S., *et al.*, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.12, p.477-481, 2005.
88. TEKEL, J., HUDECOVÁ, T., PECNIKOVA, K., **European Food Research and Technology**, v.213, p.250-258, 2001.
89. BARTH, H. G., BOYES, B. E., JACKSON, C., **Analytical Chemistry**, v.70, n.12, p.251R-278R, 1998.
90. SANNINO, A., **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.81, n.5, p.1048-1053, 1998.
91. MASTOVSKA, K., HAJŠLOVA, J., GODULA, M., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.907, p.235-245, 2001.
92. ZROSTLIKOVA, J. HAJŠLOVA, J., KOVALCZUK, T., *et al.*, **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.86, n.3, p.612-622, 2003.
93. FERRER, C., GOMEZ, M. J., REYES, J. F. G., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1069, p.183-194, 2005.
94. TURRILLAS, F. A. E., PASTOR, A., GUARDIA, M., **Analytica Chimica Acta**, v.553, p.50-57, 2005.
95. MARTINEZ, R. C., GONZALO, E. R., RUIZ, P. R., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1089, p.1-17, 2005.
96. JANOUSKOVA, E., KRBUSKOVA, M., REHURKOVA, I., *et al.*, **Food Chemistry**, v.93, p.161-169, 2005.
97. MARCO, J. A. M., KISHIMBA, M. A., **Chemosphere**, v.61, p.1293-1298, 2005.
98. PRIMER, A., **Food Safety – Applications in Mass Spectrometry**, Agilent Technologies, USA, 2004.
99. NIESSNER, G., BUCHBERGER, W., BONN, G. K., **Journal of Chromatography A**, v.737, p.215-222, 1996.
100. NIESSNER, G., BUCHBERGER, ECKERSTORFER, R., **Journal of Chromatography A**, v.846, p.341-348, 1999.
101. OBANA, H., AKUTSU, K., OKIHASHI, M., *et al.*, **The Analyst**, v.126, p.1529-1534, 2001.
102. KIRCHNER, M., MATISOVÁ, E., HROUZKOVÁ, S., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v. 1090, p.126-132, 2005.
103. TAHBOUB, Y. R., ZAATER, M. F., AL-TALLA, Z., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1098, p.150-155, 2005.

104. VAN DER HOFF, G. R., VAN ZONEN, P., **Journal of Chromatography A**, v.843, p.301-322, 1999.
105. TAHBOUB, Y. R., ZAATER, M. F., BARRI, T.A., **Analytica Chimica Acta**, v.558, p.62-68, 2006.
106. MOL, H. G. J., DOUCE, D., **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
107. MOL, H. G. J., STRIJK, L. E., BOSHUIS, P. G., **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
108. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., THURMAN, E. M., FERRER, I., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1069, p.183-194, 2005.
109. PATEL, K., FUSSEL, R. J., HETMANSHI, M., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1068, p.289-296, 2005.
110. BALLESTEROS, E., SÁNCHEZ, A. G., MARTOS, N. R., **Journal of Chromatography A**, 2006, *in press*.
111. EUROPEAN COMMISSION, **Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis**, 3<sup>a</sup> Edição, Documento N° SANCO/10476/2003, 5 de Fevereiro 2004, Bruxelas, Bélgica.
112. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., **Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 8, 2005.
113. JANSSON, C., PIHLSTROM, T., BLOMKVIST, G., *et al.*, **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
114. GAMÁON, M., LLÉO, C., TEN, A., **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v.84, n.4, p.1209-116, 2001.
115. HONG, S., LEMLEY, A. T., **Journal of Chromatography A**, v.822, p.253-261, 1998.
116. AGÜERA, A., PIEDRA, L., HERNANDO, M. D., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.889, p.261-269, 2000.
117. VIDAL, J. L. M., ARREBOLA, F. J., SÁNCHEZ, M. M., **Journal of Chromatography A**, v.959, p.203-213, 2002.
118. AGÜERA, A., PIEDRA, L., HERNANDO, M. D., *et al.*, **Analyst**, v.125, p.1397-1402, 2000.
119. KIRCHNER, M., MATISOVÁ, OTREKAL, R., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1084, p.63-70, 2005.

120. SCHENCK, F. J., LEHOTAY, J., **Journal of Chromatography A**, v.868, p. 51-61, 2000.
121. KOVALCZUK, T., TICHÁ, J., ŠTIPÁN, R., *et al.*, **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
122. VIDAL, J. L. M., FRENICH, A. G., GONZÁLEZ, F. J. E., *et al.*, **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
123. AGÜERA, A., CONTRERAS, M., CRESPO, J., *et al.*, **Analyst**, v.127, p.347-354, 2002.
124. DE KOK, A., BESAMUSCA, E., VREEKER, K., *et al.*, **1<sup>st</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Alkmaar, Holanda, 1996.
125. HERCEGOVÁ, A., DOMOTOROVÁ, M., MATISOVÁ, E., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1084, p.46-53, 2005.
126. MORENO, J. L. F., LIÉBANAS, F. J. A., FRENICH, A. G., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, 2006, *in press*.
127. CHU, X. G., HU, X. Z., YAO, H. Y., **Journal of Chromatography A**, v.1063, p.201-210, 2005.
128. LEANDRO, C. C., FUSSEL, R. J., KEELY, B. J., **Journal of Chromatography A**, v.1085, p.207-212, 2005.
129. TADEO, J. L., SÁNCHEZ-BRUNETE, R. A., FERNÁNDEZ, M. D., **Journal of Chromatography A**, v.882, p.175-191, 2000.
130. GELSOMINO, A., PETROVIČOVÁ, B., TIBURTINI, S., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.782, p.105-122, 1997.
131. NÚÑEZ, O., MOYANO, E., GALCERAN, M. T., **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, n.7, p.683-703, 2005.
132. GOTO, T., ITO, Y., YAMADA, S., *et al.*, **Analytica Chimica Acta**, v.555, p.225-232, 2006.
133. LIU, M., HASHI, Y., SONG, Y., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1097, p.183-187, 2005.
134. HERNÁNDEZ, F., POZO, O. J., SANCHO, J. V., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, 2006, *in press*.
135. DI MUCCIO, A., FIDENTE, P., BARBINI, D. A., **Journal of Chromatography A**, v.1108, p.1-6, 2006.

136. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., **Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 9, 2005.
137. HAYNES, D. E., **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
138. BLASCO, C., FONT, G., PICÓ, Y., **Food Control**, 2005, *in press*.
139. SOLER, C., MAÑES, J., PICÓ, Y., **Journal of Chromatography A**, v.1088, p.224-233, 2005.
140. LEANDRO, C. C., HANCOCK, P., FUSSEL, R. J., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.1103, p.94-101, 2006.
141. LINKERHAEGNER, M., ANSPACH, T., PELZ, S., **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
142. HILL, A. R. C., REYNOLDS, S. L., **Analyst**, v.124, p.953-958, 1999.
143. LANÇAS, F. M., **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**, v.6, São Carlos, Editora RiMa, 2004.
144. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO), **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.
145. <[http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/glossario/glossario\\_v.htm](http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/glossario/glossario_v.htm)> acessado em 22/02/2006.
146. ISO/IEC FDIS 17025, **General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories**, 1999.
147. CODEX ALIMENTARIUS METHOD VALIDATION, JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME, **Codex on Methods of Analysis and Sampling**, Budapeste, 2001.
148. RIBANI, M., BOTTOLI, C.B.G., COLLINS, C. H., *et al.*, **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.
149. DA SILVA, R. C., Comparação entre Métodos Cromatográficos, empregando GC-ECD, GC-FPD e GC-MS, e Espectrofotométrico para determinação de Ditiocarbamatos em Alface, **Dissertação de Mestrado em Química**, UFSM, Santa Maria, 2005.
150. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Resolução RE nº 899 de 29 de Maio, 2003.
151. CHASIN, A. A. M., NASCIMENTO, E. S., RIBEIRO-NETO, L. M., *et al.*, **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.11, p.1-6, 1998.

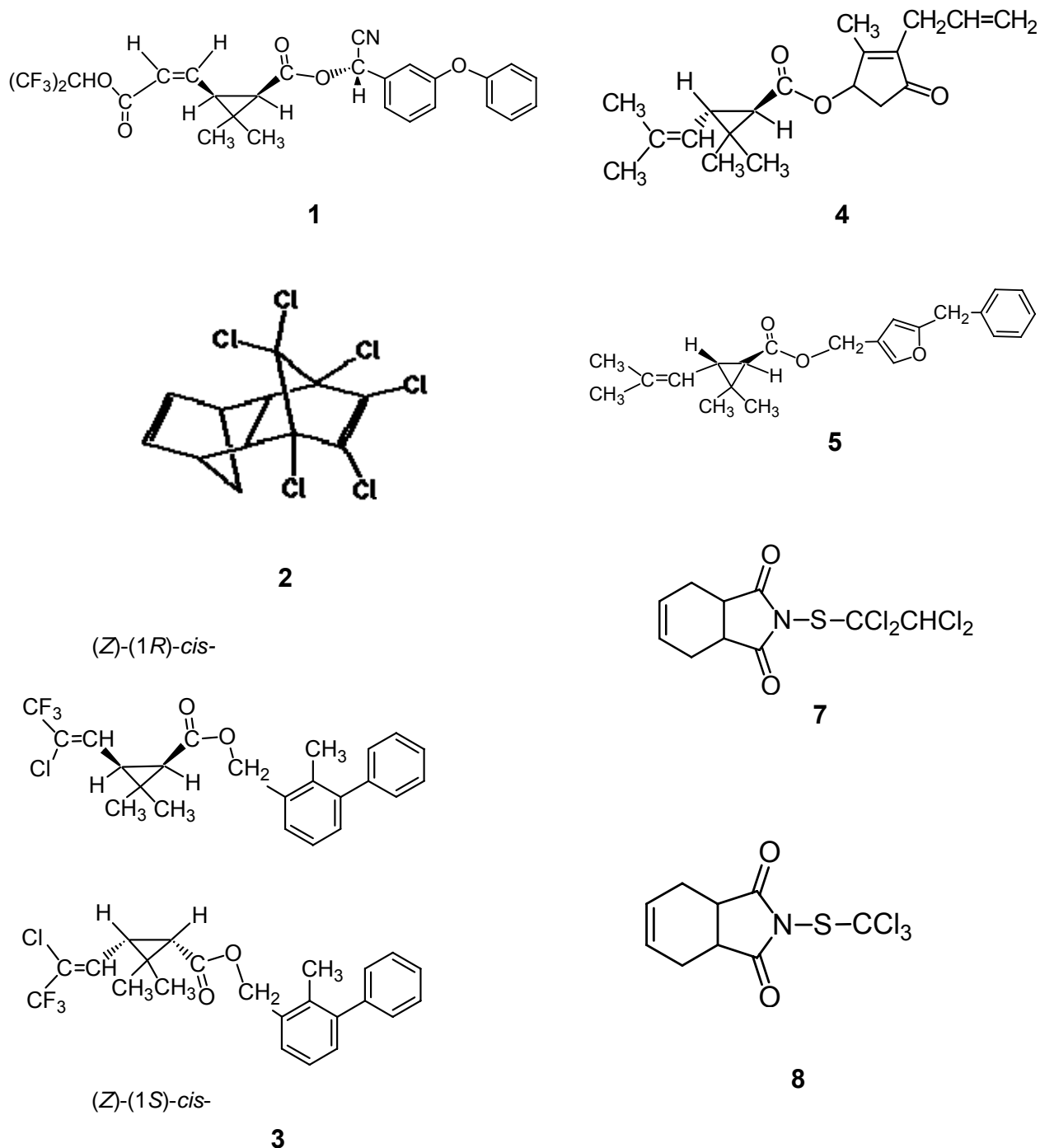
152. PRIMEL, E. G., Aplicação de Extração em Fase Sólida e Técnicas Cromatográficas para a Determinação de Herbicidas em Águas de Superfície e Acompanhamento da Degradação a Campo e no Laboratório, **Tese de Doutorado em Química**, UFSM, Santa Maria, 2003.
153. INTERNACIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH), **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B, 6 de Novembro, 1996.
154. GARP – ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, **Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos**, 1999.
155. HUBER, L., **LC-GC International**, p.96-105, 1998.
156. MELOAN, C. E., **Pesticides Laboratory Training Manual**, Editora AOAC International, Gaithersburg, EUA, 1996.
157. VAN DER SCHEE, H. A., DE KOK, A., VREEKER, K., *et al.*, **2<sup>nd</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Almeria, Espanha, 1998.
158. DE KOK, A., DE KROON, M., **5<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop – Food and Drink**, Anais, Estocolmo, Suécia, 2004.
159. AVRAMIDES, E. J., **Journal of Chromatography A**, v.1080, p.166-176, 2005.
160. TOMLIN, C. D. S., **The e-Pesticide Manual**, The British Crop Protection Council, versão eletrônica 3.0, 2004.
161. LARINI, L., **Toxicologia dos Praguicidas**, Editora Manole, São Paulo, 1999.
162. <[http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm\\_dados\\_ingrediente.asp](http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp)> acessado em 30/11/05.
163. VERWAAL, W., HIEMSTRA, M., **De Waren Chemicus**, v.27, p.231-246, 1997.
164. THOMPSON, M., ELLISON, S. L. R., WOOD, R., **Pure and Applied Chemistry**, v.74, p.835-855, 2002.
165. ZROSTLIKOVA, J., HAJLSLOVA, J., GODULA, M., *et al.*, **Journal of Chromatography A**, v.937, p.73-86, 2001.
166. MANUAL DO DETECTOR ELSD 2000ES, Alltech, Junho, 2004.
167. <[www.cyberlipid.org/elsd/elsd0001.htm](http://www.cyberlipid.org/elsd/elsd0001.htm)> acessado em 10/10/05.
168. FOOD AND CONSUMER PRODUCT SAFETY AUTHORITY, **Bepaling van Bestrijdingsmiddelen in Groente-fruit-en graanproducten m.b.v. Gaschromatografie-massaspectrometrie**, CHE01-WV624, 2<sup>a</sup> Versão, Ministry of Health, Welfare and Sport, The Hague, Holanda, 2005.

169. FOOD AND CONSUMER PRODUCT SAFETY AUTHORITY, **Bepaling van Bestrijdingsmiddelen in Land-entuinbouwproducten m.b.v. Vloeistofchromatografie-tandem massaspectrometrie**, CHE01-WV630, 3<sup>a</sup> Versão, Ministry of Health, Welfare and Sport, The Hague, Holanda, 2005.



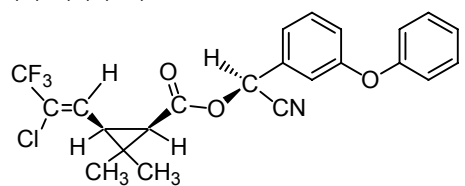
## 8 APÊNDICES

## Apêndice 1. Fórmulas estruturais dos pesticidas presentes nas Tabelas 15 e 16.

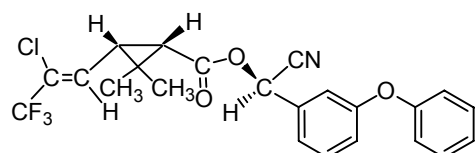


**Figura 1.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 1 a 5 e 7 a 8, presentes na Tabela 15, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.

(S) (Z)-(1R)-cis-



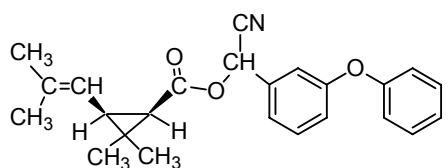
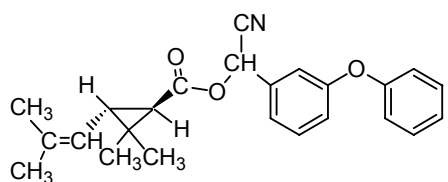
+



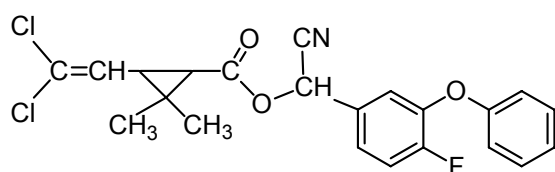
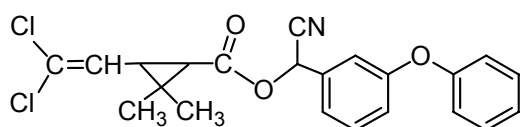
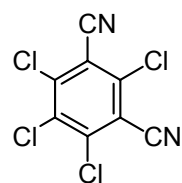
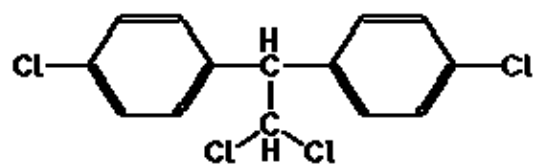
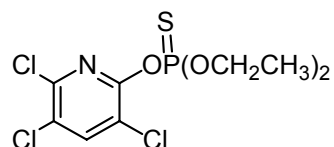
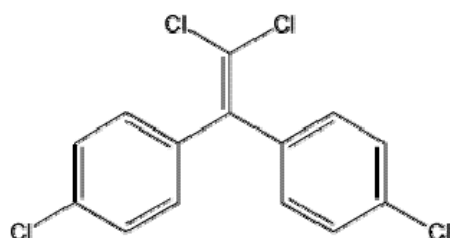
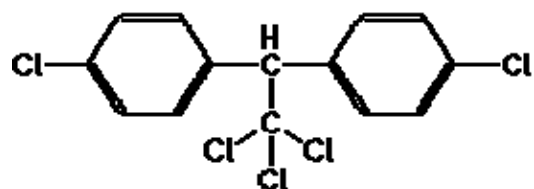
(R) (Z)-(1S)-cis-

**14****9**

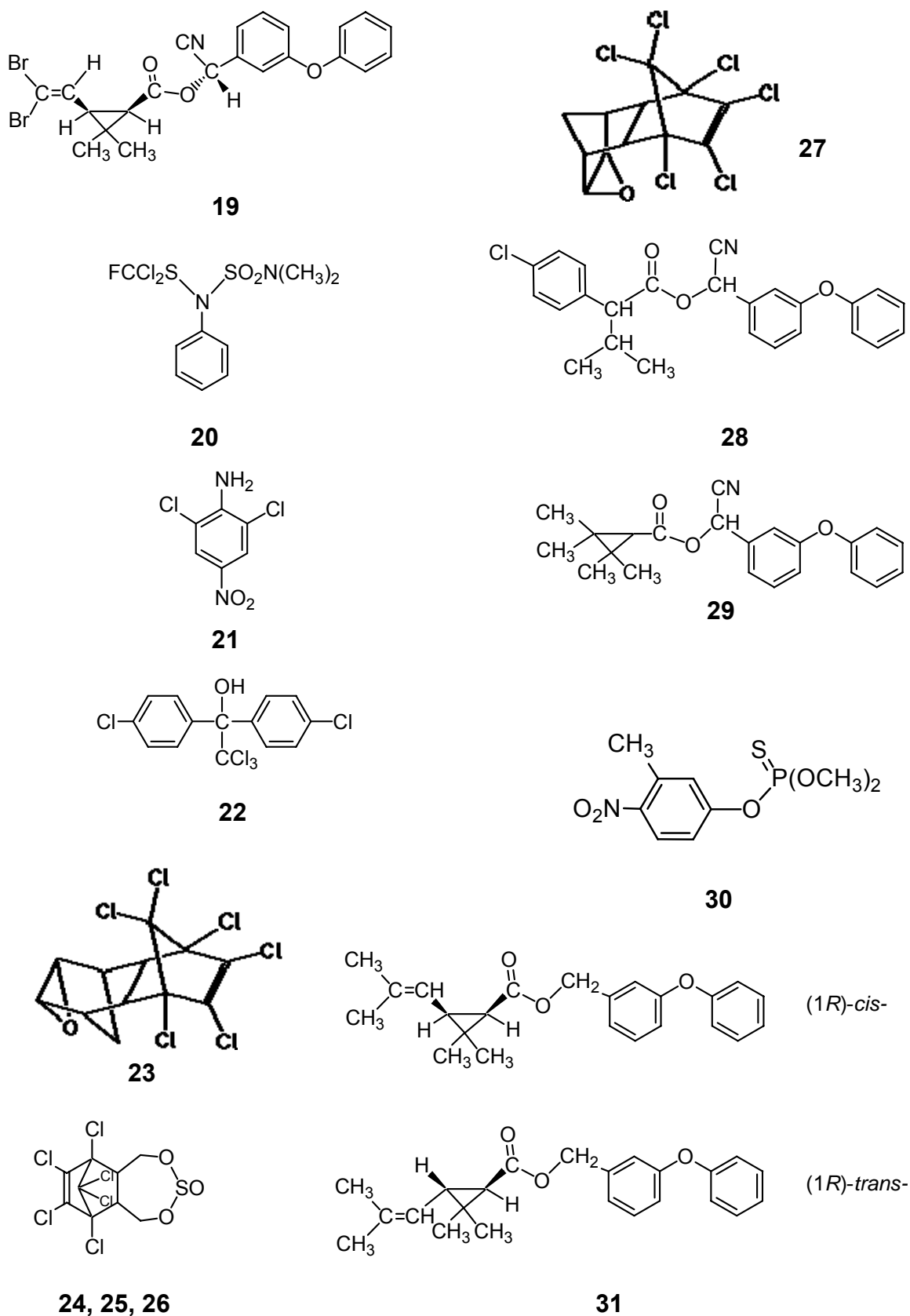
(1R)-trans-



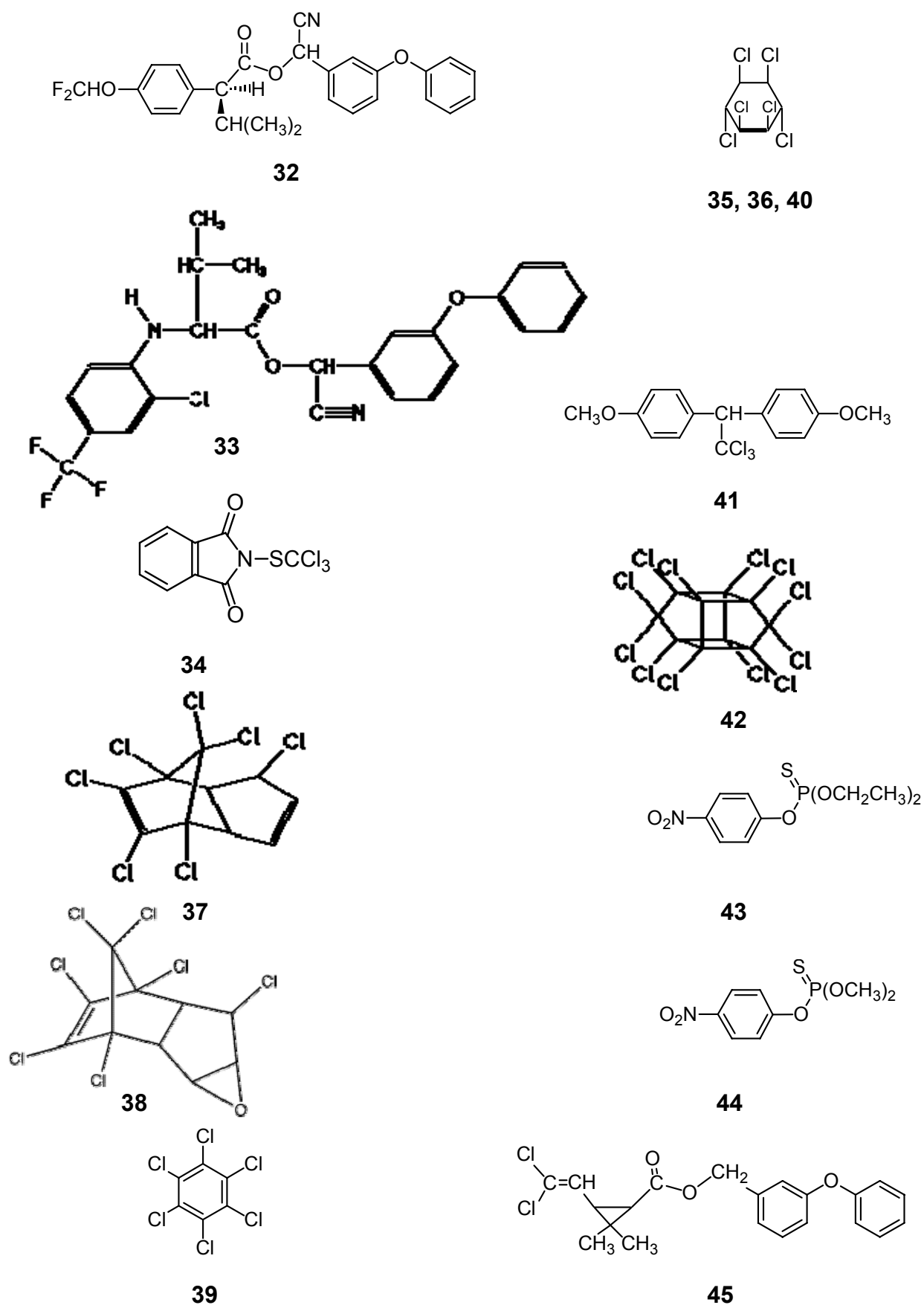
(1R)-cis-

**10****11****12****13****15****16, 17****18**

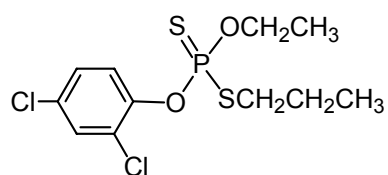
**Figura 2.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 9 a 18, presentes na Tabela 15, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



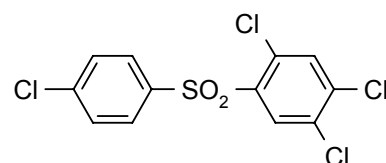
**Figura 3.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 19 a 31 presentes na Tabela 15, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



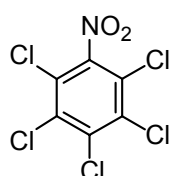
**Figura 4.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 32 a 45, presentes na Tabela 15, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



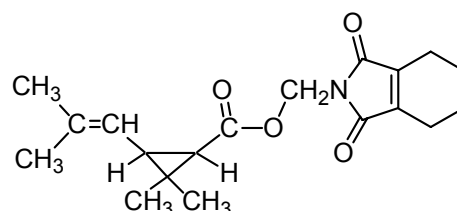
46



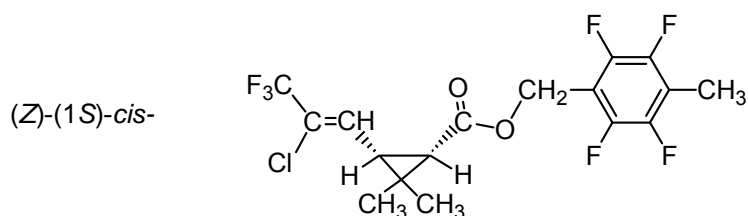
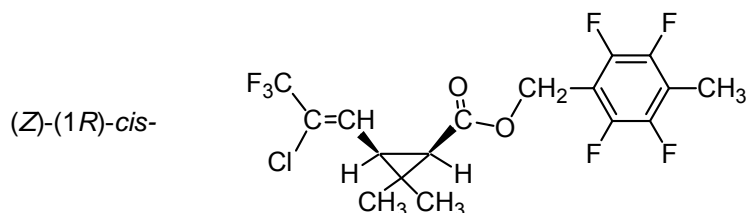
50



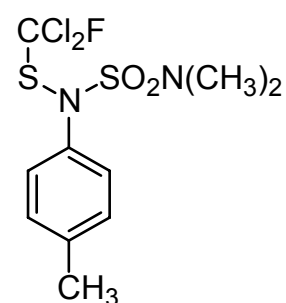
47



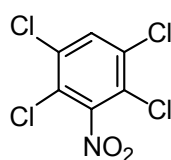
51



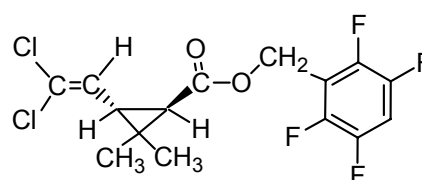
48



52

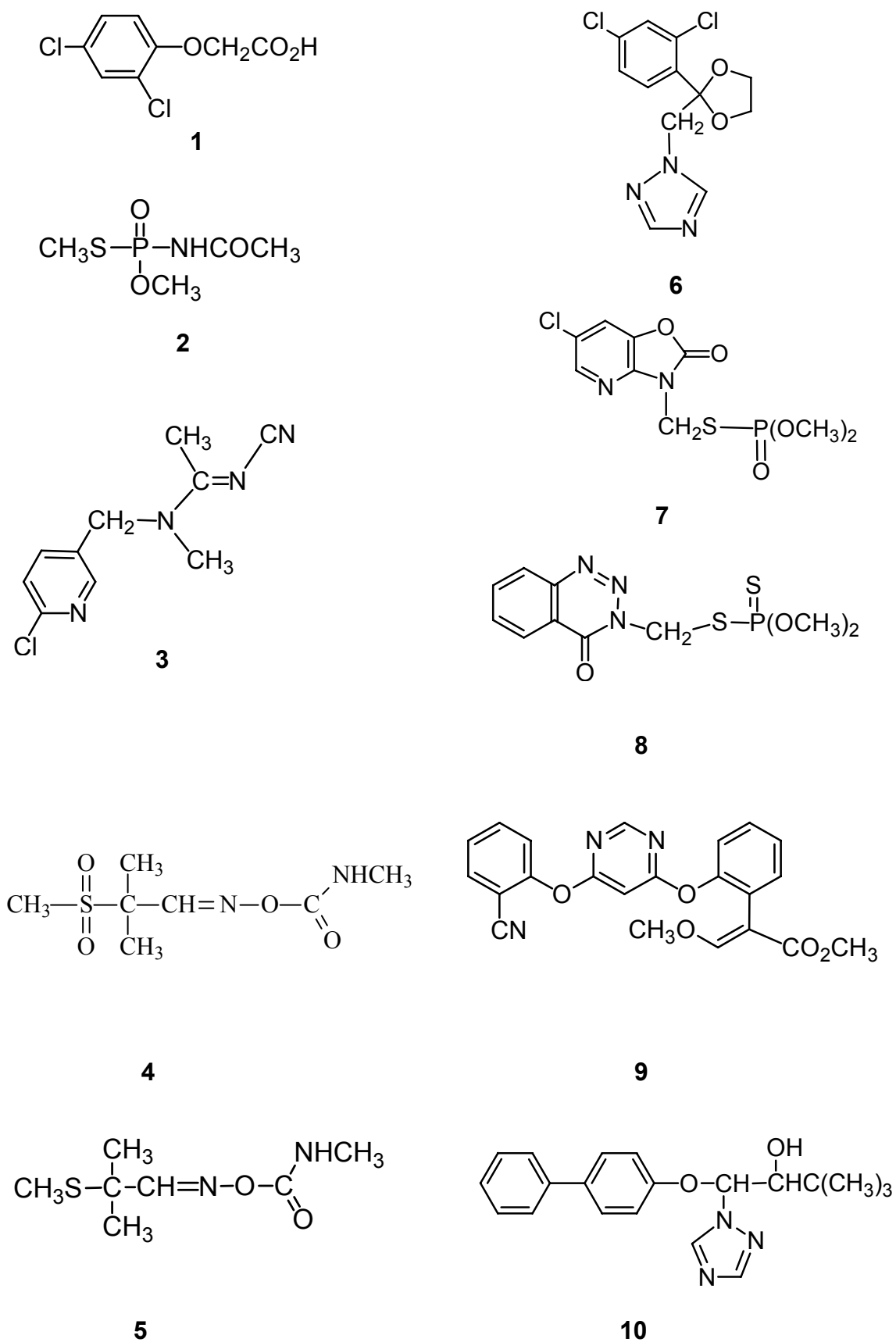


49

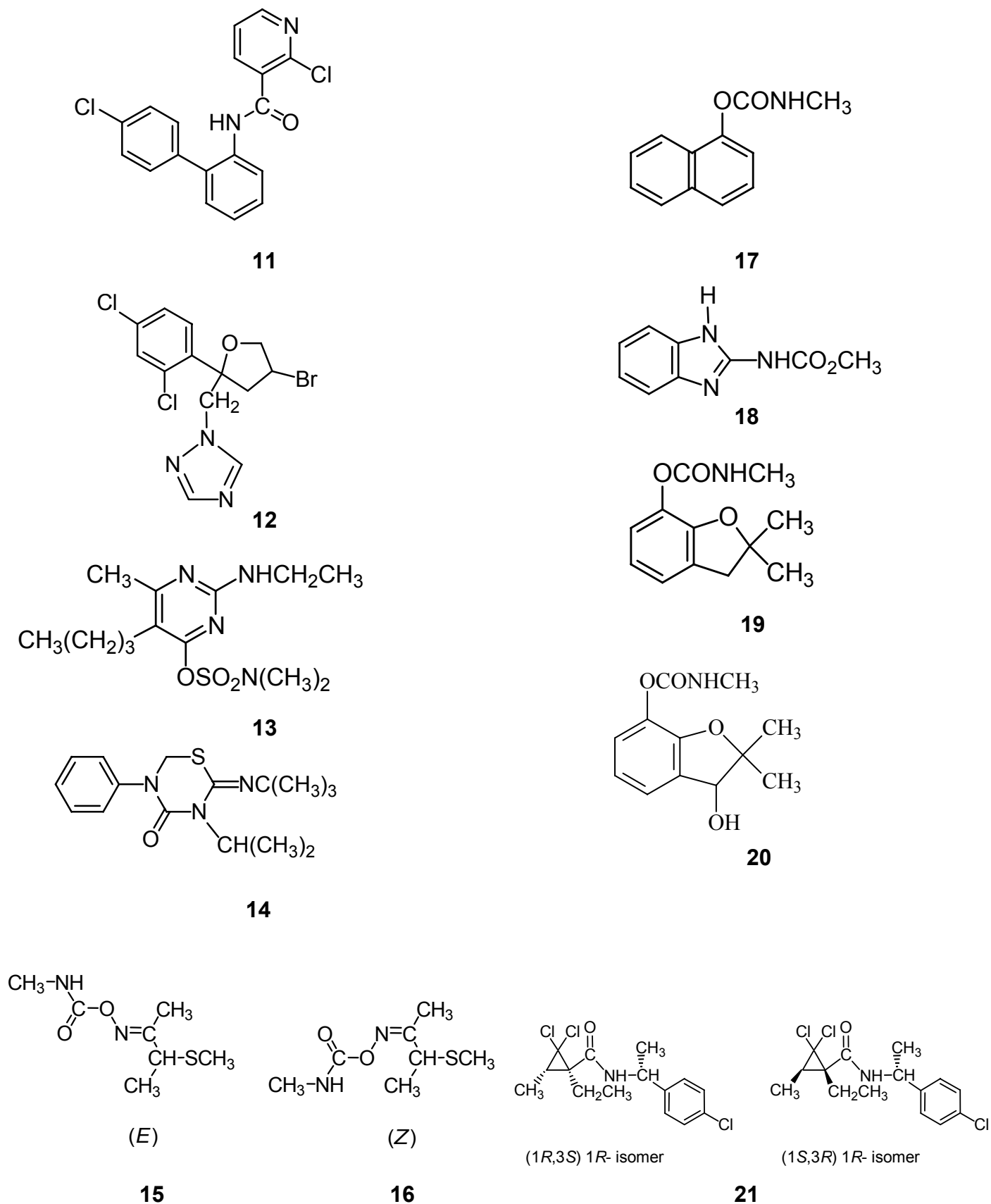


53

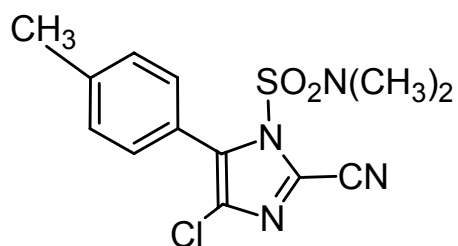
**Figura 5.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 46 a 53, presentes na Tabela 15, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



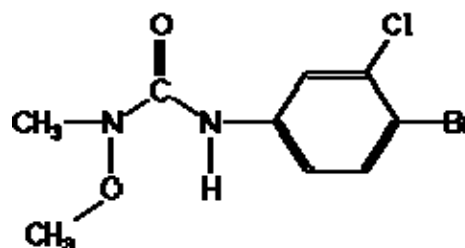
**Figura 6.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 1 a 10, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



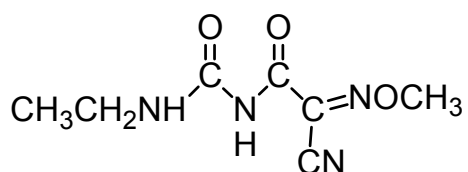
**Figura 7.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 11 a 21, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



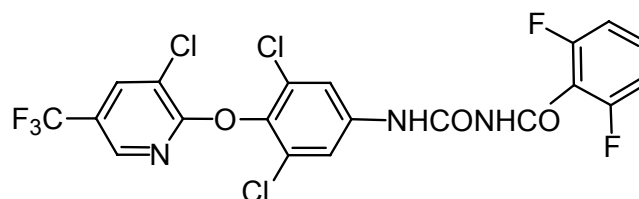
22



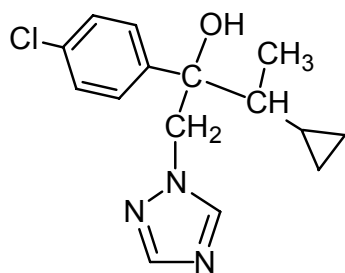
27



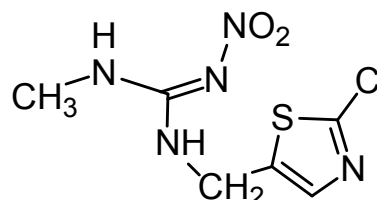
23



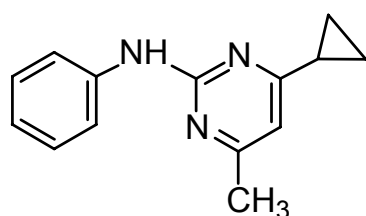
28



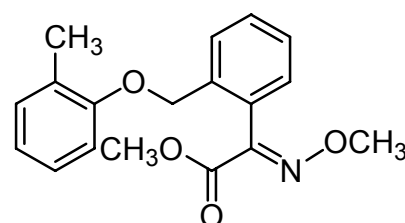
24



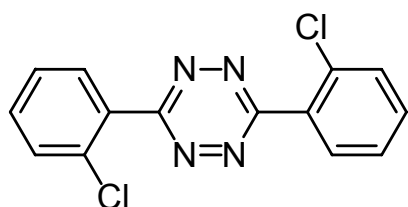
29



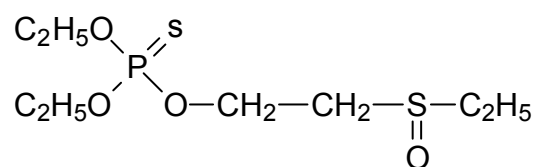
25



30



26

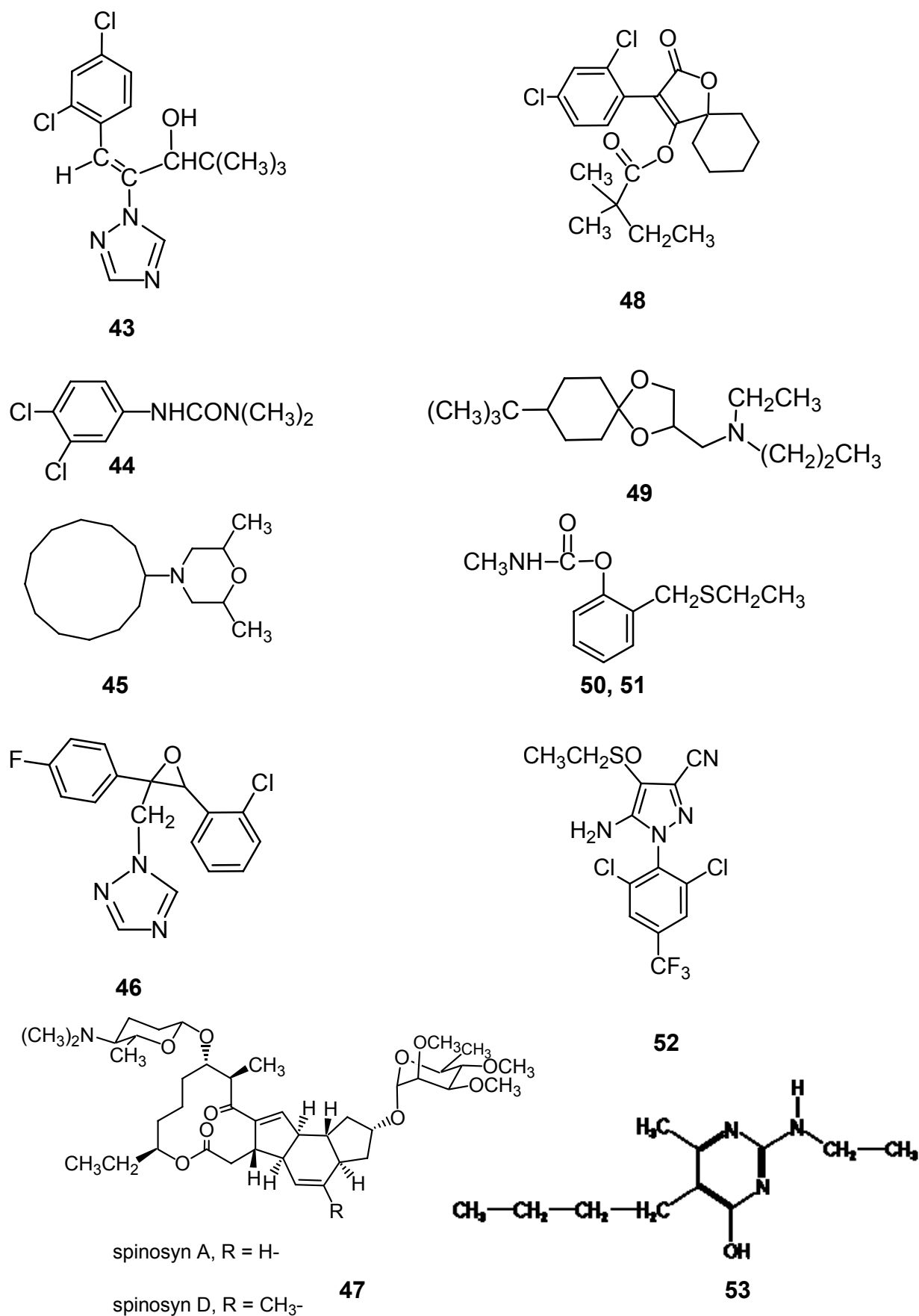


31

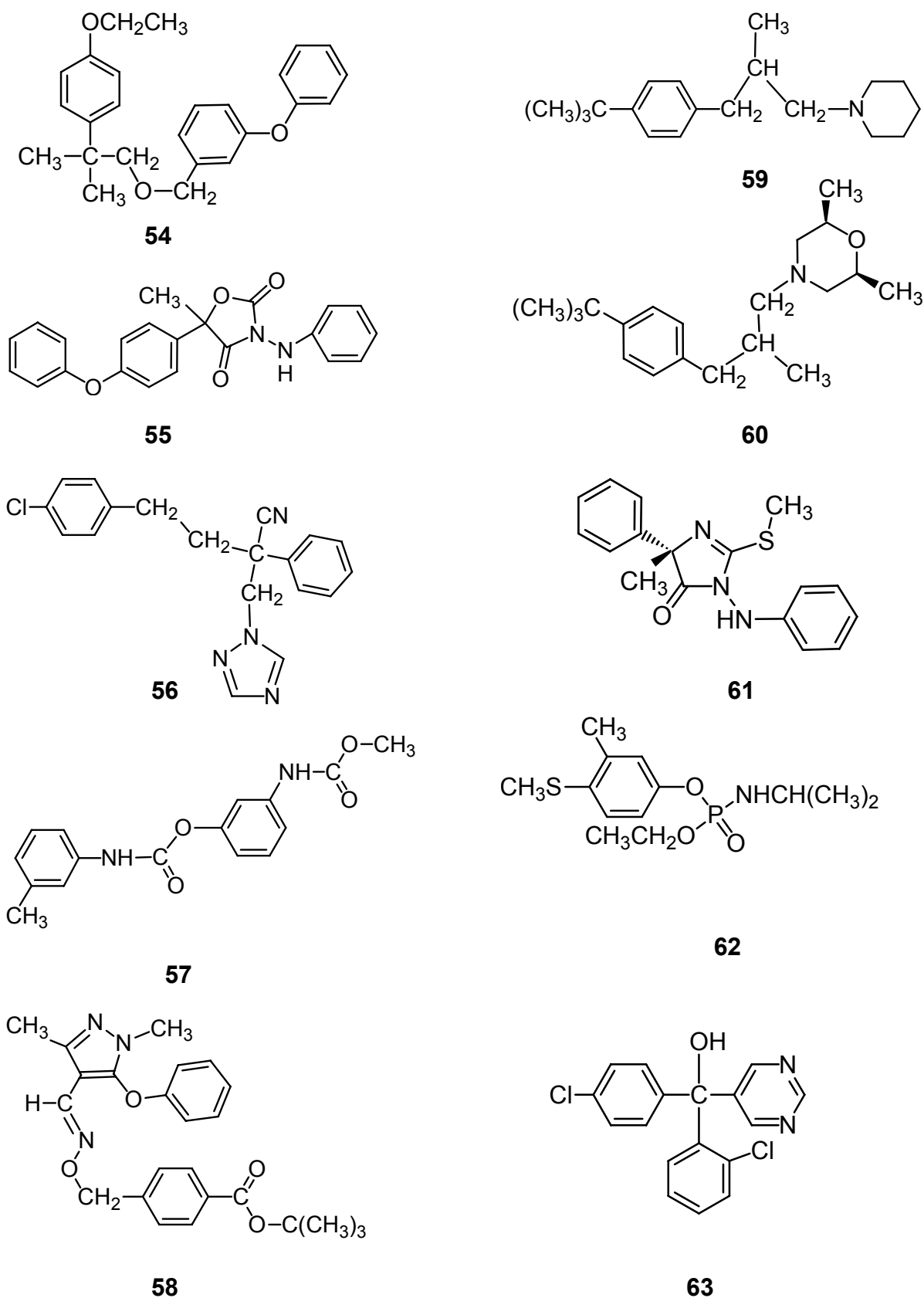
**Figura 8.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 22 a 31, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



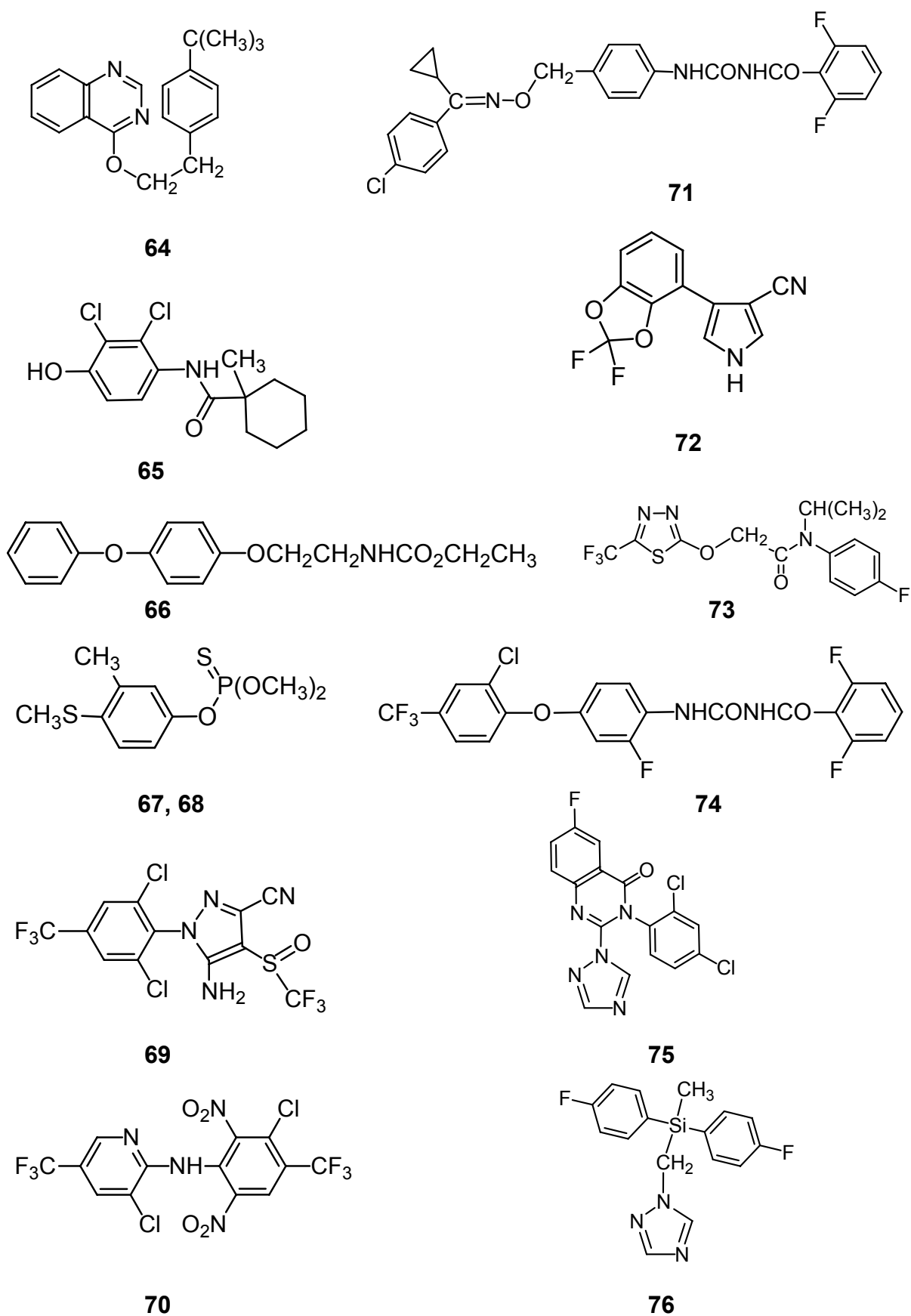




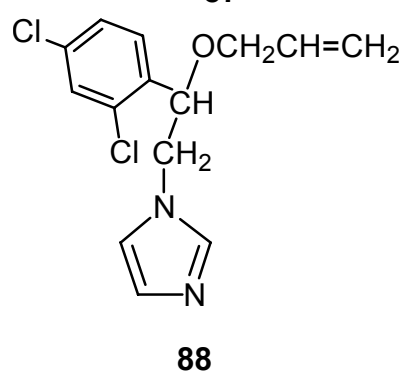
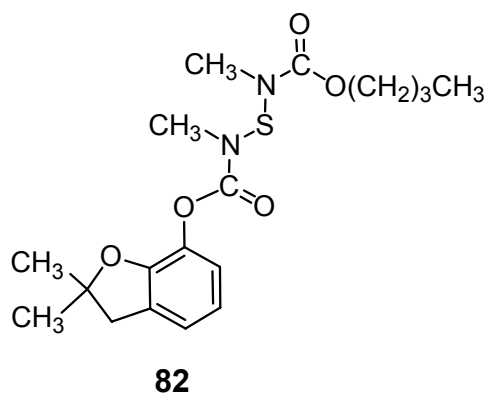
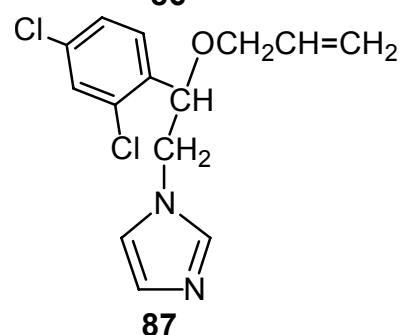
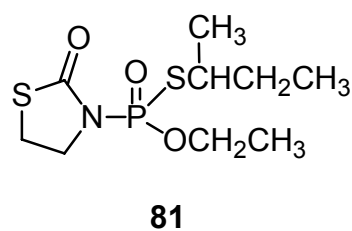
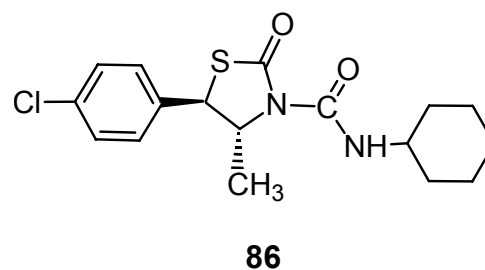
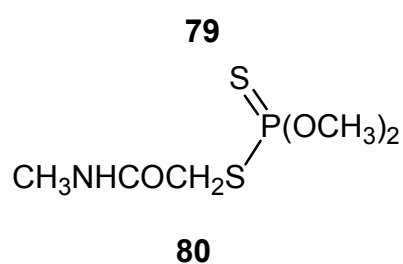
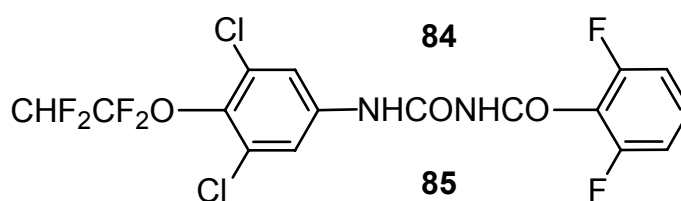
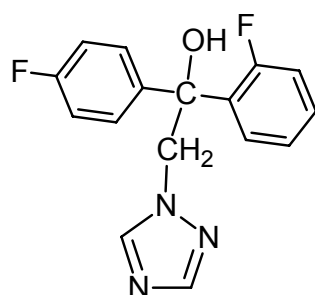
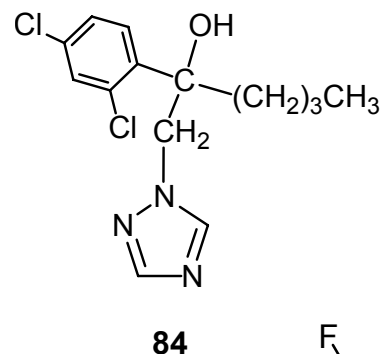
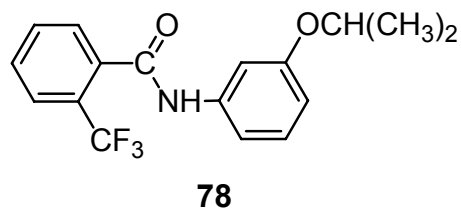
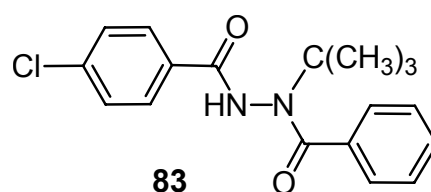
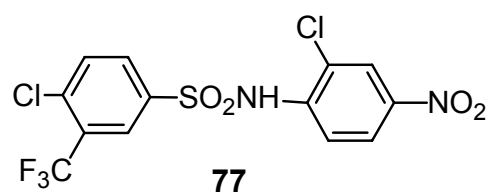
**Figura 10.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 43 a 53, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



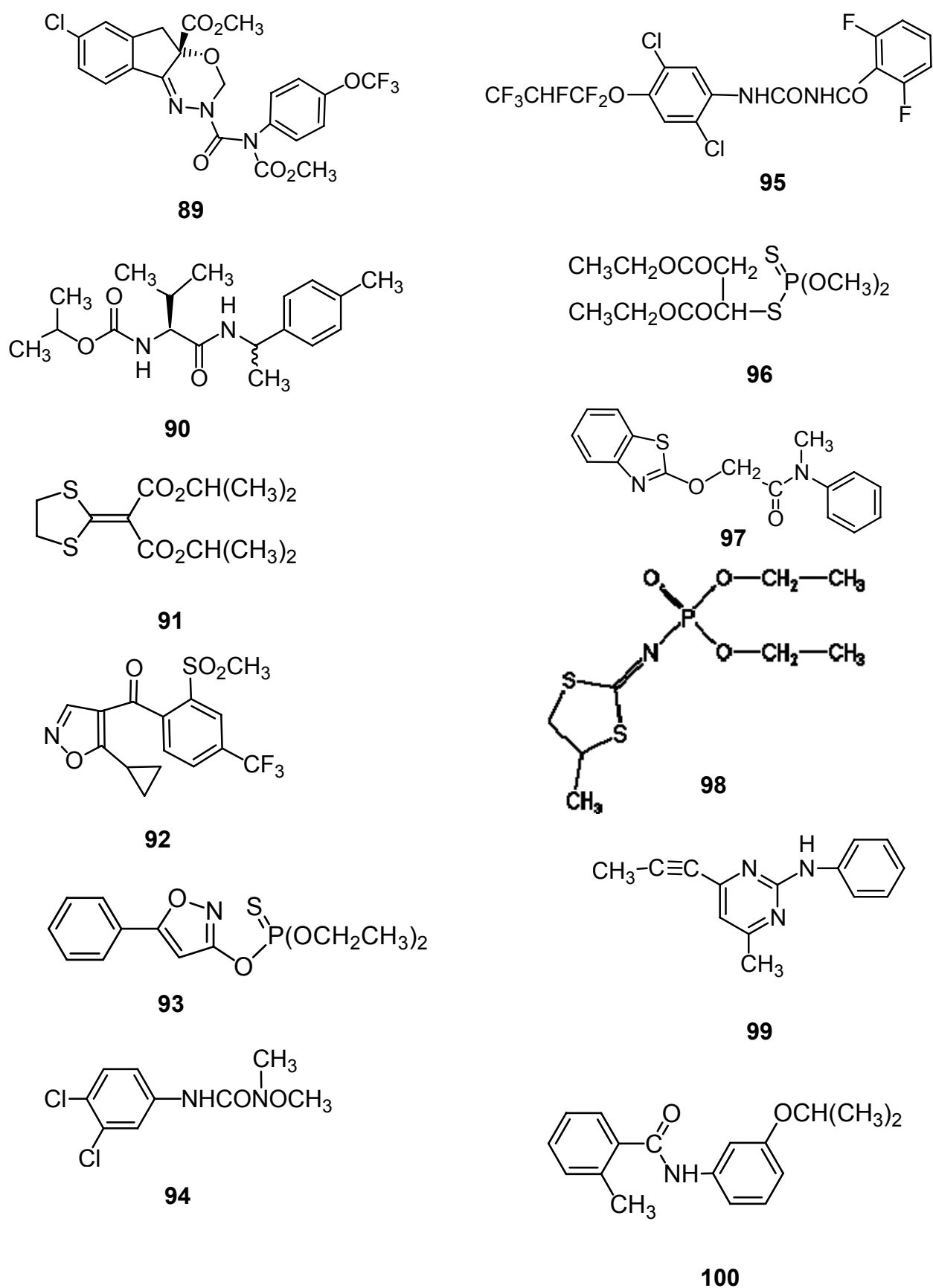
**Figura 11.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 54 a 63, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



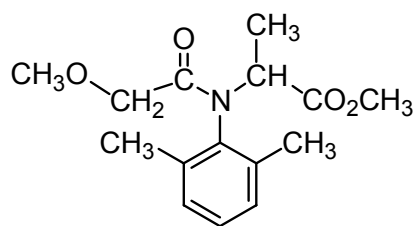
**Figura 12.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 64 a 76, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



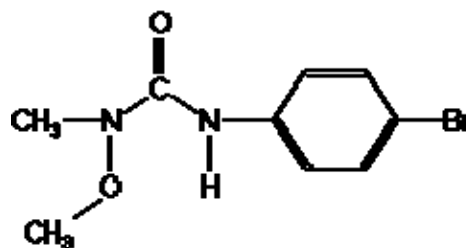
**Figura 13.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 77 a 88, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



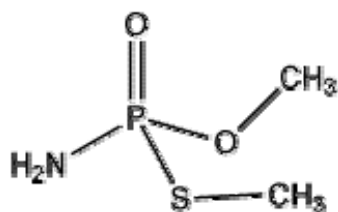
**Figura 14.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 89 a 100, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



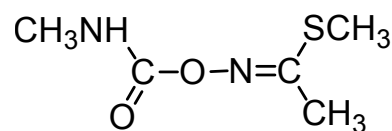
101



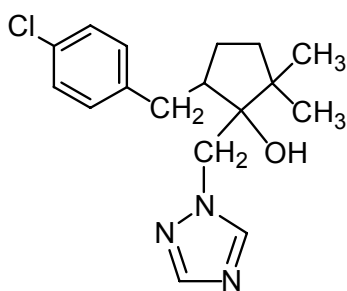
108



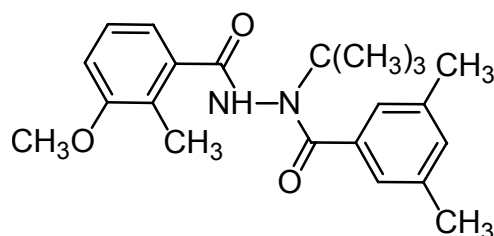
102



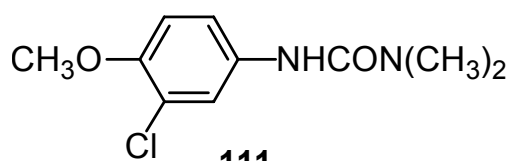
109



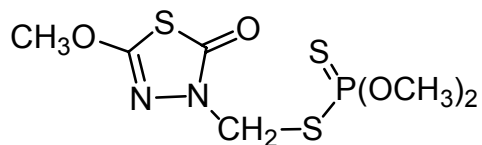
103



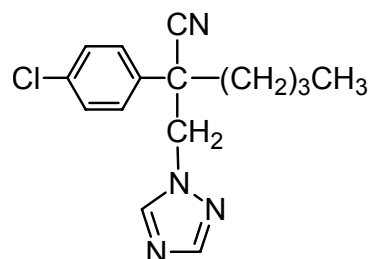
110



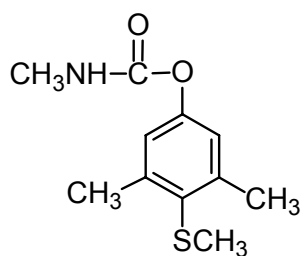
111



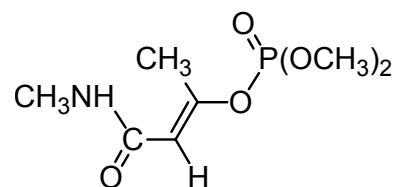
104



112

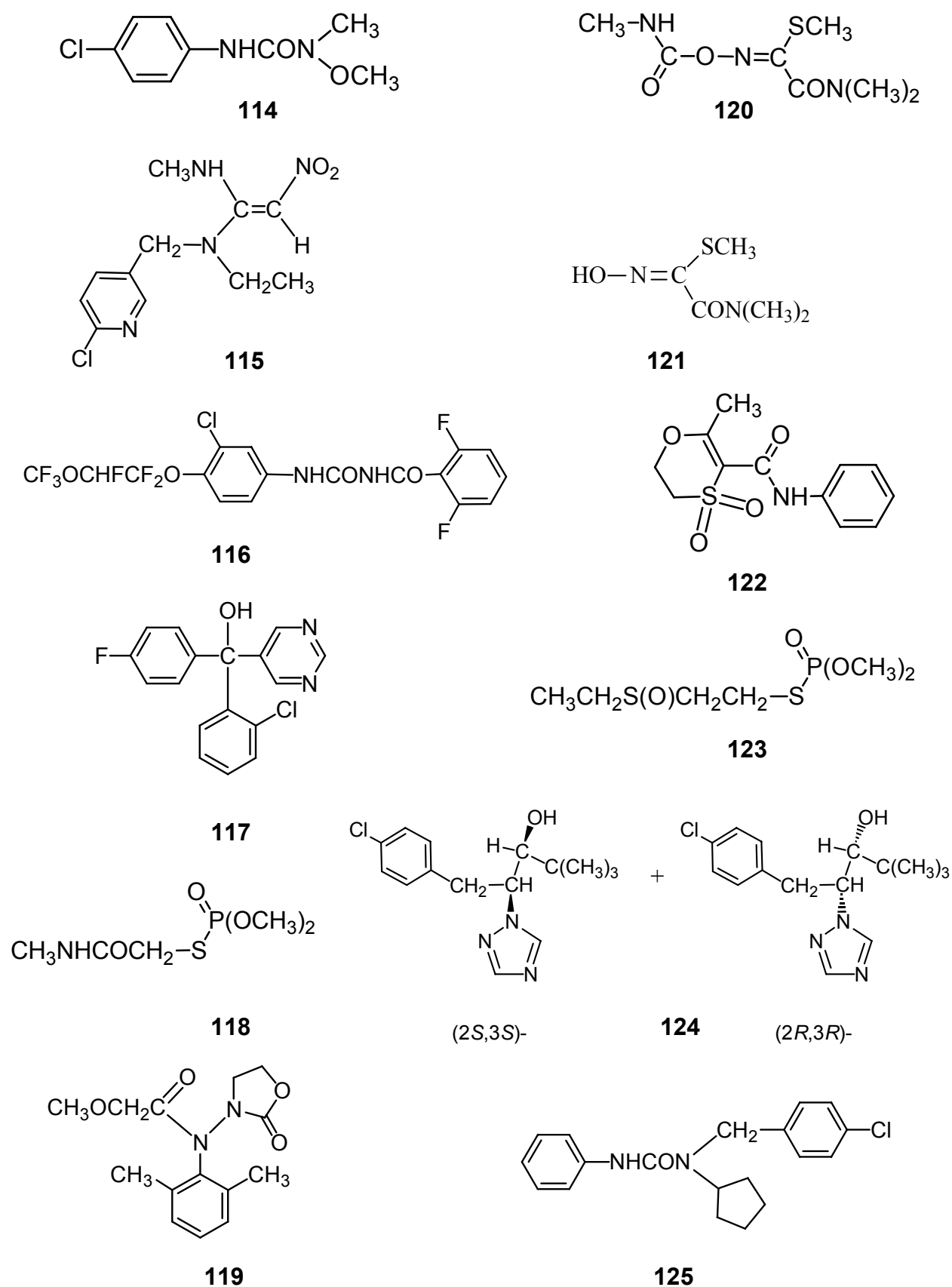


105, 106, 107



113

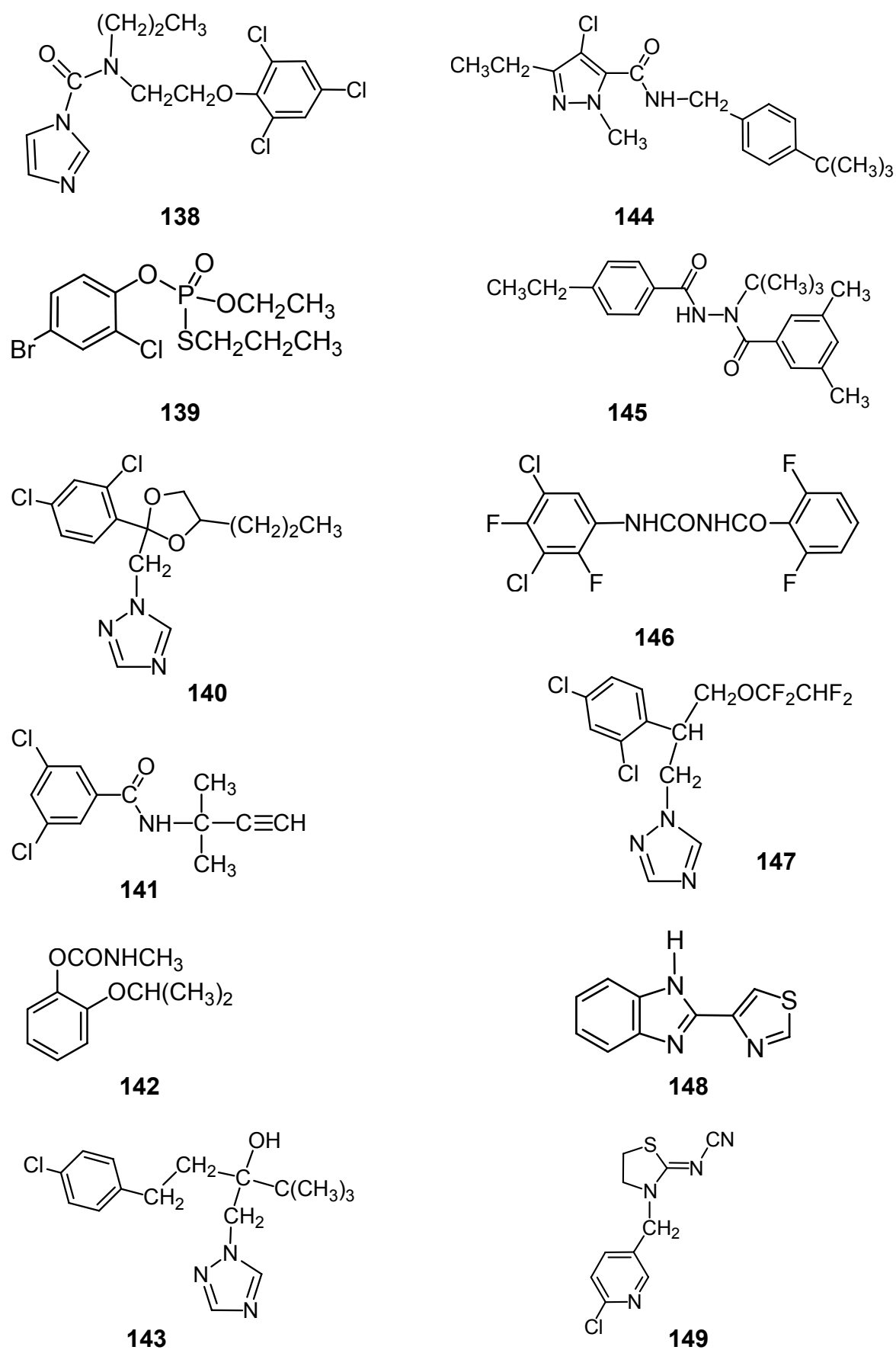
**Figura 15.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 101 a 113, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



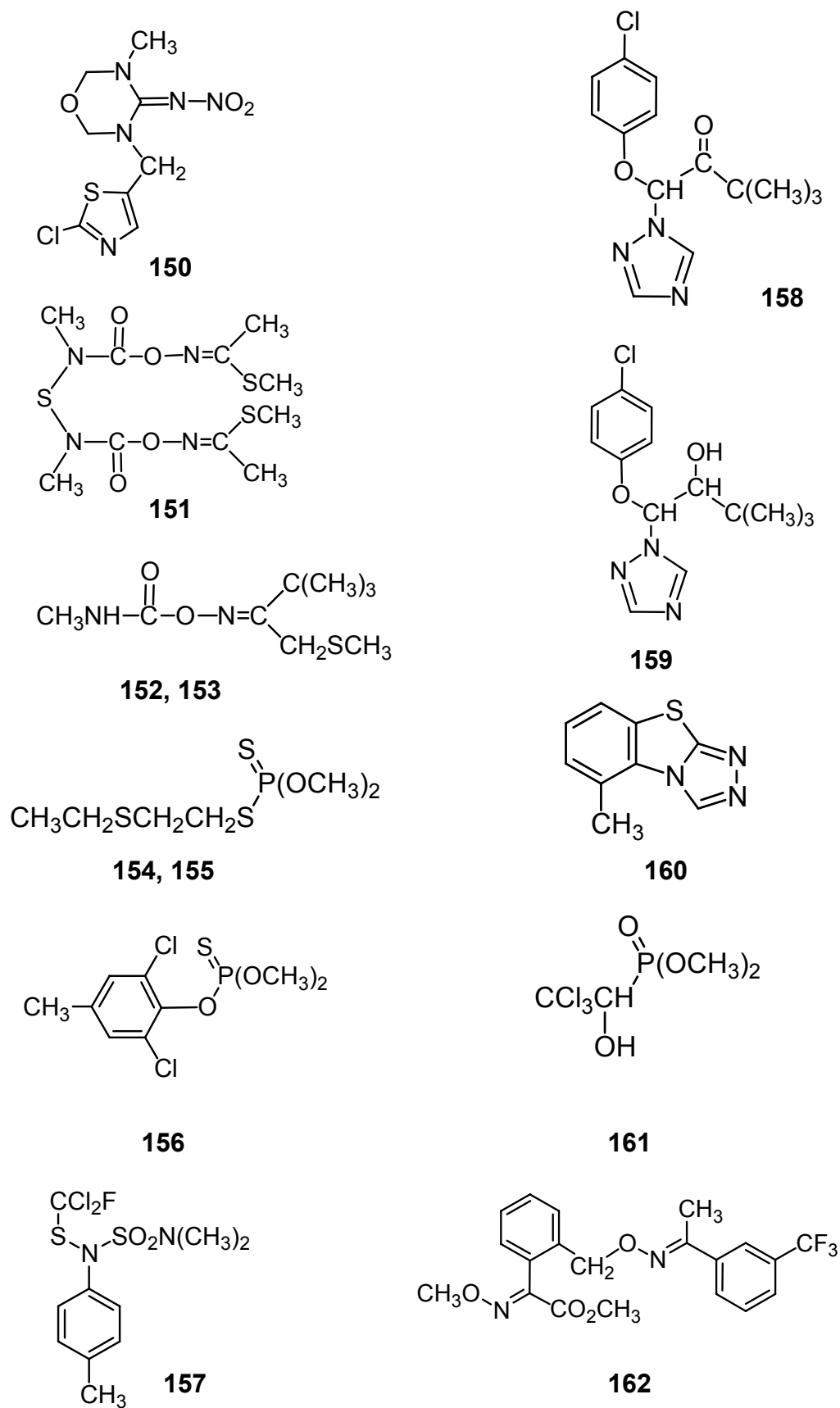
**Figura 16.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 114 a 125, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



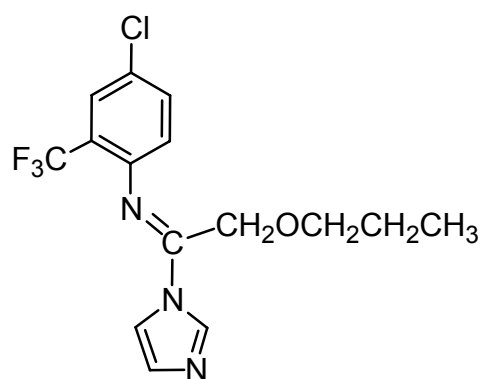




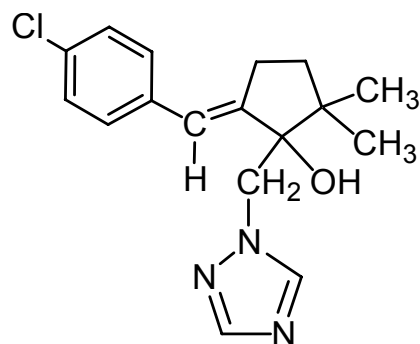
**Figura 18.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 138 a 149, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



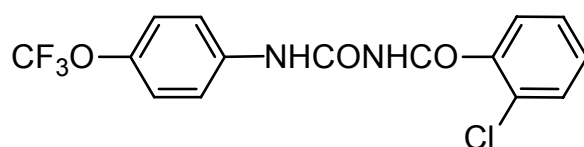
**Figura 19.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 150 a 162, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.



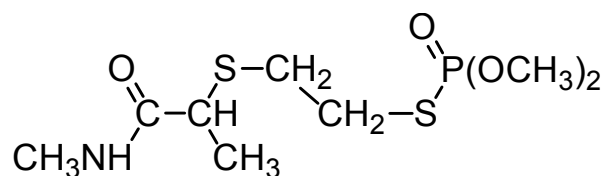
163



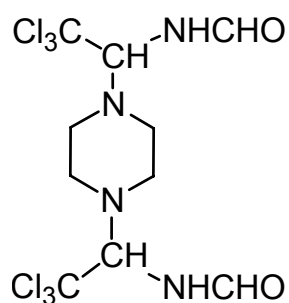
166



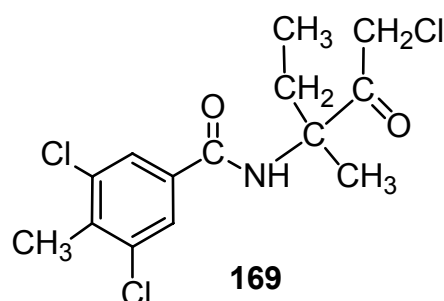
164



167, 168



165



169

**Figura 20.** Fórmulas estruturais dos pesticidas 163 a 169, presentes na Tabela 16, onde a numeração das figuras é correspondente ao número do composto na referida Tabela.

## Apêndice 2. Ensaios de Recuperação

**Tabela 1.** Ensaios de recuperação GC-MS(/MS).

Método	Nível de fortificação ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Parte da amostra fortificada			Quantidade de soja (g)	Volume do solvente de extração (mL)	Concentração dos pesticidas após a extração ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Volume evaporado (mL)	Volume de redissolução (mL)	Concentração de pesticidas antes do GPC * ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Fração do GPC coletada e evaporada (mL)	Volume de redissolução (mL)	Concentração dos pesticidas após GPC e antes da injeção GC ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Fator **
		Concentração da solução de fortificação ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Volume adicionado da solução ( $\mu\text{L}$ )	Massa absoluta fortificada na amostra (ng)										
Acetonitrila	100	1000	200	200	2	20	$200/20 = 10$	5	1	50	7,5	1	5	20
	50	1000	100	100	2	20	$100/20 = 5$	5	1	25	7,5	1	2,5	20
	10	1000	20	20	2	20	$20/20 = 1$	5	1	5	7,5	1	0,5	20
Acetona	100	1000	500	500	5	100	$500/100=5$	10	1	50	7,5	1	5	20
	50	1000	250	250	5	100	$250/100=2,5$	10	1	25	7,5	1	2,5	20
	10	1000	50	50	5	100	$50/100=0,5$	10	1	5	7,5	1	0,5	20

\* 100  $\mu\text{L}$  injetados no sistema de GPC

\*\* Fator = Nível de fortificação / conc. dos pesticidas antes da injeção

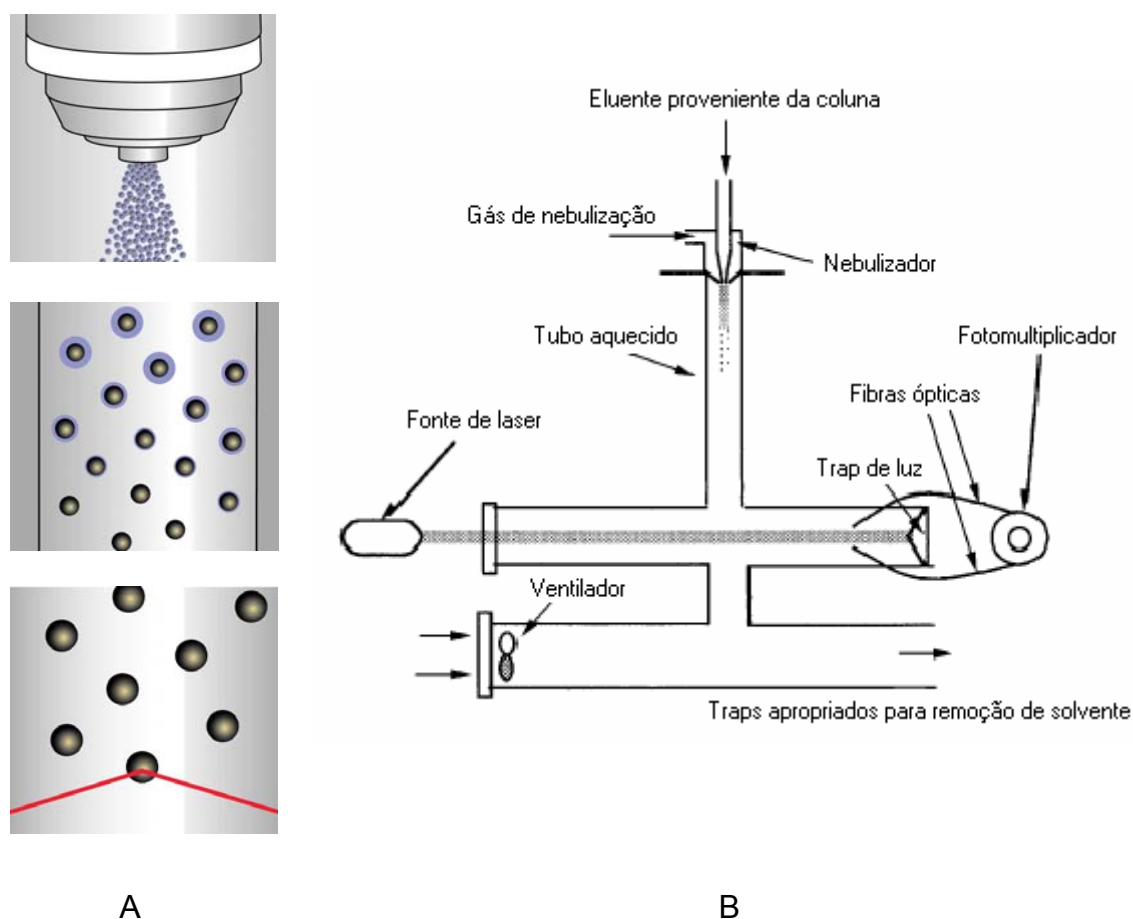
**Tabela 2.** Ensaios de recuperação LC-MS/MS.

Método	Nível de fortificação ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	parte da amostra fortificada			Quantidade de soja (g)	Volume do solvente de extração (mL)	Concentração dos pesticidas antes da extração ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Volume da alíquota retirado (mL)	Volume de metanol adicionado (mL)	Volume antes do LC-MS (mL)	Concentração dos pesticidas antes da injeção no LC-MS ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Fator *
		Concentração da solução de fortificação ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	Volume adicionado da solução ( $\mu\text{L}$ )	Massa absoluta fortificada na amostra (ng)								
Acetonitrila	100	1000	200	200	2	20	$200/20 = 10$	0,5	0,5	1	5	20
	50	1000	100	100	2	20	$100/20 = 5$	0,5	0,5	1	2,5	20
	10	1000	20	20	2	20	$20/20 = 1$	0,5	0,5	1	0,5	20
								Volume evaporado (mL)		Volume de redissolução (mL)		
Acetona	100	1000	200	200	5	100	$500/100=5$	1		1	5	20
	50	1000	100	100	5	100	$250/100=2,5$	1		1	2,5	20
	10	1000	20	20	5	100	$50/100=0,5$	1		1	0,5	20

\* Fator = Nível de fortificação / conc. dos pesticidas antes da injeção

### Apêndice 3. Princípio de Funcionamento do Detector ELSD

O princípio de funcionamento do detector ELSD baseia-se na nebulização do efluente da coluna, através da mistura deste com nitrogênio para formar um aerosol, seguida pela evaporação do solvente em um tubo aquecido, essas etapas estão demonstradas na Figura 21A. A detecção das partículas remanescentes do soluto não volátil ocorre na célula de dispersão da luz. A intensidade da luz dispersada, a partir das partículas do soluto depende do tamanho dessas partículas, ou seja, a resposta depende do tamanho da partícula produzida no aerosol (Figura 21B).



**Figura 21.** A) Etapas da nebulização do efluente da coluna e B) Representação esquemática do funcionamento do detector ELSD.

#### Apêndice 4. Parâmetros das Curvas Analíticas para os Pesticidas presentes nas Soluções Analíticas preparadas em Solventes Orgânicos.

**Tabela 3.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS modo SIM**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em isooctano/tolueno 9:1.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina <sup>1</sup>			
Aldrim	0,25 - 2,5	0,9939	y = 123995x + 32612
Bifentrina	0,25 - 5,0	0,9655	y = 52863x + 6786
Bioaletrina	0,1 - 5,0	0,9813	y = 477629x - 34302
Bioresmetrina <sup>1</sup>			
Captafol <sup>1</sup>			
Captana	0,1 - 5,0	0,0284	y = -1402x + 109799
Clorotalonil	1,0 - 5,0	0,9175	y = 90132x - 75298
Cloropirifós	0,5 - 5,0	0,9645	y = 78353x - 15545
Cifenoctrina	0,1 - 5,0	0,9724	y = 134760x + 40875
Ciflutrina	0,1 - 5,0	0,5309	y = 22018x + 113393
Cialotrina-lambda	1,0 - 5,0	0,8877	y = 9190x + 6612
Cipermetrina	0,1 - 5,0	0,5623	y = 18966x + 100824
DDD-2,4	0,5 - 5,0	0,7036	y = 24439x + 39049
DDE-2,4	0,5 - 5,0	0,9951	y = 68559x + 16276
DDE-p,p	0,5 - 5,0	0,9838	y = 11197x + 5711
DDT-p,p	0,1 - 5,0	0,9592	y = 26460x + 27785
Deltametrina	0,25 - 5,0	0,8922	y = 16352x + 46730
Diclofluanida	0,1 - 5,0	0,9322	y = 49125x - 12439
Diclorana	0,1 - 5,0	0,9758	y = 824837x - 180862
Dicofol	0,1 - 5,0	0,4207	y = 489x + 12609
Dieldrim	0,5 - 5,0	0,9842	y = 141942x - 221
Endossulfam-alfa	0,5 - 5,0	0,9850	y = 110701x - 10616
Endossulfam-beta	1,0 - 5,0	0,9669	y = 77311x - 15641
Endossulfam-sulfato	1,0 - 5,0	0,9754	y = 62582x - 12982
Endrim	0,5 - 5,0	0,9860	y = 10891x + 4709
Fenitrotiona	0,5 - 5,0	0,9555	y = 75277x + 991
Fenotrina	0,1 - 5,0	0,8539	y = 9040x + 7715
Fempropatrina	0,5 - 5,0	0,9742	y = 125417x - 24311
Fenvalerato	0,5 - 5,0	0,8245	y = 14144x + 60635
Flucitrinato	1,0 - 5,0	0,2322	y = 8366x + 37703
Fluvalinato	0,1 - 5,0	0,4351	y = 5305x + 95030
Folpete <sup>1</sup>			
HCH-alfa	0,1 - 5,0	0,9814	y = 338379x - 52417
HCH-beta <sup>1</sup>			
HCH-gama (Lindano)	0,1 - 5,0	0,9785	y = 291843x - 53521
Heptacloro <sup>1</sup>			
Heptacloroepóxido	0,1 - 5,0	0,9936	y = 168541x - 12418
Hexaclorobenzeno	0,1 - 5,0	0,9959	y = 1475408x - 30043
Metoxicloro <sup>1</sup>			
Mirex	1,0 - 5,0	0,9573	y = 35285x + 16843
Parationa-etílica	0,1 - 5,0	0,9583	y = 127695x - 4998
Parationa-metílica	0,5 - 5,0	0,9481	y = 72188x + 7792
Permetrina <sup>1</sup>			
Protiofós	0,5 - 5,0	0,9661	y = 158479x - 13075
Quintozena	0,1 - 5,0	0,9957	y = 509248x - 21437
Tecnazeno	0,1 - 5,0	0,9842	y = 1604391x - 189789
Teflutrina	0,1 - 5,0	0,9937	y = 1760896x - 102359
Tetradifom	0,25 - 5,0	0,9867	y = 270732x - 41293
Tetrametrina <sup>1</sup>			
Tolilfluanida	0,5 - 5,0	0,9653	y = 141631x - 78748
Transflutrina	0,1 - 5,0	0,9874	y = 1075606x - 131571

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas



**Tabela 4.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo EI positivo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acinatrina	1,0 – 5,0	0,9840	y = 39x - 15
Aldrim	1,0 – 5,0	0,9939	y = 45x + 7
Bifentrina	1,0 – 5,0	0,9992	y = 342x + 47
Bioaletrina <sup>†</sup>			
Bioresmetrina <sup>†</sup>			
Captafol <sup>†</sup>			
Captana <sup>†</sup>			
Clorotalonil	1,0 – 5,0	0,9988	y = 48x - 4
Cloropirifós	1,0 – 5,0	0,9993	y = 86x + 16
Cifenotrina	1,0 – 5,0	0,9962	y = 41x - 9
Ciflutrina <sup>†</sup>			
Cialotrina-lambda	1,0 – 5,0	0,9966	y = 59x + 5
Cipermetrina <sup>†</sup>			
DDD-2,4	1,0 – 5,0	0,9976	y = 379x - 37
DDE-2,4	1,0 – 5,0	0,9995	y = 252x + 3
DDE-p,p	1,0 – 5,0	0,9989	y = 301x + 3
DDT-p,p	1,0 – 5,0	0,9998	y = 148x + 7
Deltametrina	1,0 – 5,0	0,9862	y = 43x + 3
Diclofluanida	1,0 – 5,0	0,9996	y = 73x + 10
Diclorana	1,0 – 5,0	0,9918	y = 37x + 6
Dicofol <sup>†</sup>			
Dieldrim	1,0 – 5,0	0,9955	y = 16x - 3
Endossulfam-alfa <sup>†</sup>			
Endossulfam -beta <sup>†</sup>			
Endossulfam-sulfato	1,0 – 5,0	0,9993	y = 54x + 2
Endrim	1,0 – 5,0	0,9830	y = 6x + 6
Fenitrotiona <sup>†</sup>			
Fenotrina	1,0 – 5,0	1,0000	y = 79x - 3
Fempropatrina	1,0 – 5,0	1,0000	y = 67x - 5
Fenvalerato	1,0 – 5,0	0,9999	y = 42x + 7
Flucitrinato	1,0 – 5,0	0,9957	y = 43x - 1
Fluvalinato <sup>†</sup>			
Folpete <sup>†</sup>			
HCH-alfa	1,0 – 5,0	0,9985	y = 81x + 7
HCH-beta	1,0 – 5,0	0,9994	y = 59x + 12
HCH-gama (Lindano)	1,0 – 5,0	0,9929	y = 61x + 17
Heptacloro	1,0 – 5,0	1,0000	y = 73x + 17
Heptacloroepóxido	1,0 – 5,0	0,9961	y = 20x + 3
Hexaclorobenzeno	1,0 – 5,0	0,9994	y = 153x + 8
Metoxicloro	1,0 – 5,0	1,0000	y = 91x + 11
Mirex	1,0 – 5,0	0,9976	y = 215x + 0
Parationa-etílica <sup>†</sup>			
Parationa-metílica	1,0 – 5,0	0,9896	y = 27x + 1
Permetrina	1,0 – 5,0	0,9998	y = 44x + 2
Protiofós	1,0 – 5,0	0,9967	y = 41x + 12
Quintozena	1,0 – 5,0	0,9796	y = 28x + 0
Tecnazeno	1,0 – 5,0	0,9998	y = 25x + 3
Teflutrina	1,0 – 5,0	0,9965	y = 378x - 9
Tetradifom	1,0 – 5,0	0,9988	y = 16x - 3
Tetrametrina	1,0 – 5,0	0,9952	y = 60x + 16
Tolilfluanida	1,0 – 5,0	0,9981	y = 60x + 29
Translutrina	1,0 – 5,0	0,9969	y = 117x + 4

<sup>†</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Tabela 5.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **GC-MS/MS modo CI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em **isooctano/tolueno 9:1**.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acrinatrina	0,25 – 5,0	0,9887	y = 1405x - 114
Aldrim <sup>1</sup>			
Bifentrina	0,25 – 5,0	0,9986	y = 1502x - 123
Bioaletrina <sup>1</sup>			
Bioresmetrina <sup>1</sup>			
Captafol <sup>1</sup>			
Captana <sup>1</sup>			
Clorotalonil	0,25 – 5,0	0,9475	y = 224x + 19
Cloropirifós	0,25 – 5,0	0,9967	y = 997x - 106
Cifentrina <sup>1</sup>			
Ciflutrina <sup>1</sup>			
Cialotrina-lambda	0,25 – 5,0	0,9978	y = 633x - 3
Cipermetrina <sup>1</sup>			
DDD-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-2,4 <sup>1</sup>			
DDE-p,p	1,0 – 5,0	1,0000	y = 20x + 3
DDT-p,p <sup>1</sup>			
Deltametrina	0,5 – 5,0	0,9912	y = 29x + 1
Diclofluanida	0,25 – 5,0	0,9953	y = 279x - 13
Diclorana <sup>1</sup>			
Dicofol <sup>1</sup>			
Dieldrim <sup>1</sup>			
Endossulfam-alfa	0,25 – 5,0	0,9965	y = 278x + 0
Endossulfam-beta	0,25 – 5,0	0,9964	y = 154x - 7
Endossulfam-sulfato	0,25 – 5,0	0,9962	y = 1355x + 35
Endrim <sup>1</sup>			
Fenitrotiona	0,25 – 5,0	0,9974	y = 427x + 6
Fenotrina <sup>1</sup>			
Fempropatrina <sup>1</sup>			
Fenvalerato	0,25 – 5,0	0,9976	y = 1633x - 14
Flucitrinato	0,25 – 5,0	0,9980	y = 1785x - 16
Fluvalinato	0,25 – 5,0	0,9948	y = 96x + 5
Folpete <sup>1</sup>			
HCH-alfa <sup>1</sup>			
HCH-beta <sup>1</sup>			
HCH-gama (Lindano) <sup>1</sup>			
Heptacloro <sup>1</sup>			
Heptacloroepóxido <sup>1</sup>			
Hexaclorobenzeno	0,25 – 5,0	0,9980	y = 122x + 13
Metoxicloro <sup>1</sup>			
Mirex <sup>1</sup>			
Parationa-etílica	0,25 – 5,0	0,9963	y = 329x - 12
Parationa-metílica	0,25 – 5,0	0,9960	y = 294x + 3
Permetrina <sup>1</sup>			
Protiofós	0,25 – 5,0	0,9952	y = 1197x - 170
Quintozena	0,5 – 5,0	0,9968	y = 67x + 10
Tecnazeno	0,25 – 5,0	0,9971	y = 364x - 21
Teflutrina	0,25 – 5,0	0,9979	y = 3246x + 228
Tetradifom	0,25 – 5,0	0,9974	y = 890x + 64
Tetrametrina	0,25 – 5,0	0,9991	y = 488x - 10
Tolilfluanida	0,25 – 5,0	0,9929	y = 1120x - 90
Translutrina	0,25 – 5,0	0,9985	y = 147x + 25

<sup>1</sup> Não apresentaram áreas médias de no mínimo de 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Tabela 6.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por LC-MS/MS modo ESI positivo, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em metanol.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
Acefato	0,1 – 10,0	0,9961	y = 19247x + 2564
Metamidofós	0,1 – 10,0	1,0000	y = 9673x + 503
Acetamiprido	0,1 – 10,0	0,9999	y = 12131x - 271
Aldicarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9999	y = 4922x + 283
Aldicarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 8429x - 164
Azaconazol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 9894x + 110
Azametifós	0,1 – 10,0	0,9999	y = 22902x - 402
Azinfós-metilico	0,1 – 10,0	0,9994	y = 2589x + 233
Azoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9991	y = 34279x + 824
Bitertanol	0,5 – 10,0	0,9851	y = 1029x + 247
Boscalida	0,25 – 10,0	0,9997	y = 7010x + 198
Bromuconazol	0,25 – 10,0	1,0000	y = 4702x - 21
Bupirimato	0,1 – 10,0	0,9998	y = 16828x + 78
Etrímol	0,1 – 10,0	1,0000	y = 16340x - 107
Buprofezina	0,1 – 10,0	1,0000	y = 9468x + 153
Butocarboxim-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9991	y = 5388x + 22
Butocarboxim-sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 6858x - 124
Carbaril	0,1 – 10,0	0,9993	y = 7868x + 546
Carbendazim	0,1 – 10,0	0,9989	y = 26374x + 2106
Carbofurano	0,1 – 10,0	1,0000	y = 29005x + 157
Carbofurano-3-hidroxi	0,25 – 10,0	0,9998	y = 9218x + 545
Carpropamido	0,1 – 10,0	0,9999	y = 13173x + 98
Clorbromurom	0,25 – 10,0	0,9998	y = 7400x + 52
Clofentezina	0,25 – 10,0	0,9969	y = 5223x + 749
Clotianidina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 6067x + 336
Ciazofamida	0,1 – 10,0	0,9998	y = 13234x + 154
Cimoxanil	0,1 – 10,0	0,9998	y = 3729x + 207
Ciproconazol	0,25 – 10,0	0,9997	y = 3088x - 92
Ciprodinil	0,1 – 10,0	1,0000	y = 12271x - 100
Demetom-O-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9997	y = 15254x - 491
Oxidemetom-metilico	0,1 – 10,0	1,0000	y = 33619x + 60
Demetom-S-metil. -sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14689x - 252
Desmedifam	0,1 – 10,0	0,9999	y = 33706x + 743
Diclofluanida	0,25 – 10,0	0,9995	y = 2745x + 369
Diclorvós	0,25 – 10,0	0,9999	y = 4669x - 224
Triclorfon	0,25 – 10,0	0,9999	y = 5569x - 180
Diclotofós	0,25 – 10,0	0,9997	y = 2964x + 151
Dietofencarbe	0,1 – 10,0	0,9999	y = 28193x - 1144
Difenoconazol	0,25 – 10,0	0,9999	y = 7937x + 492
Dimetoato	0,1 – 10,0	0,9996	y = 7107x + 17
Ometoato	0,1 – 10,0	0,9978	y = 11010x + 1301
Dimetomorfe	0,25 – 10,0	0,9999	y = 5435x + 208
Dimoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 20712x + 600
Diniconazol	0,5 – 10,0	0,9998	y = 1574x + 45
Diuron	0,1 – 10,0	1,0000	y = 9078x + 234
Dodemorfe	0,1 – 10,0	0,9995	y = 14731x + 1523
Epoconazol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 14560x - 25
Etiofencarbe-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9998	y = 23781x - 481
Etiofencarbe-sulfona	0,1 – 10,0	0,9998	y = 18610x + 319
Etiprole	0,5 – 10,0	0,9993	y = 2524x - 31
Etofemproxi	0,25 – 10,0	0,9997	y = 14432x + 335
Famoxadona	0,25 – 10,0	0,9969	y = 1677x + 367
Fenamidona	0,1 – 10,0	0,9992	y = 7088x - 167
Fenamifós	0,1 – 10,0	1,0000	y = 23397x + 104
Fenarimol	0,5 – 10,0	0,9998	y = 1243x + 174
Fenazaquim	0,1 – 10,0	0,9999	y = 18932x + 9
Fembuconazol	0,25 – 10,0	0,9995	y = 4969x + 254
Fenexamido	0,1 – 10,0	0,9986	y = 3911x + 391
Fenoxicarbe	0,1 – 10,0	0,9987	y = 9595x + 4939
Fempropidina	0,1 – 10,0	0,9998	y = 26211x + 1118
Fempropimorfe	0,1 – 10,0	0,9999	y = 16760x + 369
Femproximato	0,1 – 10,0	0,9999	y = 16876x + 339
Fentiona	0,25 – 10,0	0,9996	y = 2873x + 359
Fentiona-sulfóxido	0,1 – 10,0	0,9979	y = 13136x + 535
Flufenaceto	0,1 – 10,0	0,9999	y = 25800x + 944
Fluquinconazol	0,25 – 10,0	0,9996	y = 2432x + 233
Flusilazol	0,25 – 10,0	0,9982	y = 9279x + 558
Flutolanil	0,1 – 10,0	0,9993	y = 27138x + 304
Flutriafol	0,1 – 10,0	0,9999	y = 6217x - 112
Fostiazato	0,1 – 10,0	1,0000	y = 18790x + 187
Furatiocarbe	0,1 – 10,0	1,0000	y = 27797x - 9
Halofenozida	0,25 – 10,0	0,9991	y = 4940x + 599
Hexaconazol	0,25 – 10,0	0,9999	y = 3658x + 146
Hexitiazox	0,1 – 10,0	1,0000	y = 4427x + 81
Imazalil	0,5 – 10,0	0,9979	y = 2947x - 148
Imidacloprido	0,5 – 10,0	0,9996	y = 4040x - 231

Tabela 6. Continuação

Indoxacarbe	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 2742x + 52$
Iprovalicarbe	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 27763x + 310$
Isoprotilolano	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 46661x - 1353$
Isoxafluto	0,25 – 10,0	0,9996	$v = 4045x + 186$
Isoxationa	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 20801x + 159$
Cresoxim-metílico	0,25 – 10,0	0,9984	$v = 3331x - 72$
Linurom	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 7459x + 323$
Malationa	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 8819x + 178$
Mefenaceto	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 36328x - 92$
Mepanipirim	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 6875x + 417$
Mefosfolam	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 10874x - 22$
Mepronil	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 23691x + 97$
Metalaxil	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 33009x + 1052$
Metconazol	0,25 – 10,0	0,9995	$v = 4344x + 46$
Metidationa	0,25 – 10,0	0,9995	$v = 5904x + 933$
Metiocarbe	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 16863x + 1324$
Metiocarbe-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 5729x + 247$
Metiocarbe-sulfona	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 14832x - 26$
Metomil	0,1 – 10,0	0,9982	$v = 4384x + 536$
Tiodicarbe	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 11350x - 588$
Metobromurom	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 7626x + 233$
Metoxurom	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 8569x + 26$
Metoxifenoazida	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 9300x - 171$
Monocrotófos	0,25 – 10,0	0,9915	$v = 3745x + 1097$
Monolinurom	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 10227x + 108$
Miclobutanil	0,1 – 10,0	0,9976	$v = 4618x + 1071$
Nitempiram	0,5 – 10,0	0,9994	$v = 2857x - 135$
Nuarimol	0,5 – 10,0	0,9997	$v = 1928x + 130$
Oxadixil	0,5 – 10,0	0,9975	$v = 9831x + 690$
Oxamil	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 7475x + 202$
Oxamil-óxima	0,1 – 10,0	0,9989	$v = 9114x + 918$
Oxicarboxina	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 21006x - 376$
Paclobutrazol	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 8985x + 56$
Penconazol	0,25 – 10,0	0,9994	$v = 5920x + 186$
Pencicurom	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 46173x + 1458$
Femedifam	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 38064x + 295$
Fosfamidona	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 6786x - 417$
Picoxistrobina	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 21627x - 243$
Piperonil butóxido	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 54881x + 3919$
Pirimicarbe	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 24067x - 849$
Pirimicarbe-desmetílico	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 11245x + 44$
Procloráz	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 12412x + 316$
Profenofós	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 14461x + 200$
Propiconazol	0,5 – 10,0	0,9996	$v = 3224x + 92$
Propoxur	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 6754x + 361$
Propizamida	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 5568x + -65$
Pimetrozina	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 28127x + 376$
Piraclostrobina	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 23534x - 250$
Piridabem	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 8025x + 291$
Piridafentiona	0,1 – 10,0	0,9995	$v = 18162x - 109$
Pirifenox	0,25 – 10,0	0,9978	$v = 8308x - 443$
Pirimetanil	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 8844x + 321$
Piriproxifeno	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 33660x + 690$
EspinosadeA/D	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 10049x + 22$
Espirodiclofeno	0,1 – 10,0	0,9994	$v = 5044x + 430$
Espiroxamina	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 40873x + 732$
Tebuconazol	0,25 – 10,0	0,9977	$v = 6414x + 316$
Tebufenozida	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 18996x + 346$
Tebufempirade	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 4972x + 388$
Tetraconazol	0,25 – 10,0	0,9996	$v = 3623x + 415$
Tiabendazol	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 20003x - 414$
Tiacloprido	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 18887x - 211$
Tiametoxam	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 6853x + 60$
Tiofanoxi-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9998	$v = 1809x - 32$
Tiofanoxi-sulfona	0,5 – 10,0	0,9994	$v = 3402x + 234$
Tiometom-sulfóxido	0,25 – 10,0	0,9999	$v = 6489x - 35$
Tiometom-sulfona	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 5334x + 107$
Tolclifós-metílico	0,25 – 10,0	0,9996	$v = 4025x + 472$
Tolilfluanida	0,1 – 10,0	0,9993	$v = 10484x + 1778$
Triadimefom	0,25 – 10,0	0,9997	$v = 5577x + 347$
Triadimenol	0,5 – 10,0	0,9972	$v = 1627x + 168$
Triciclazol	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 19398x - 200$
Trifloxistrobina	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 33740x + 1374$
Triflumizol	0,1 – 10,0	0,9998	$v = 8825x - 315$
Triforina	0,5 – 10,0	1,0000	$v = 1167x + 33$
Triticonazol	0,1 – 10,0	0,9999	$v = 5092x + 40$
Vamidotiona-sulfóxido	0,25 – 10,0	1,0000	$v = 8966x - 333$
Vamidotiona-sulfona	0,1 – 10,0	0,9997	$v = 31471x - 1259$
Zoxamida	0,1 – 10,0	1,0000	$v = 19007x + 471$

**Tabela 7.** Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os pesticidas analisados por **LC-MS/MS modo ESI negativo**, a partir das soluções 10,0; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 ng mL<sup>-1</sup> em metanol.

Pesticida	Intervalo Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Equação da Curva
2,4-D	1,0 – 10,0	0,9995	y = 1421x + 366
Diflubenzurom	0,25 – 10,0	0,9996	y = 4268x - 20
Fludioxonil	0,1 – 10,0	0,9999	y = 5245x + 336
Fipronil	0,1 – 10,0	1,0000	y = 10437x + 269
Triflumurom	0,1 – 10,0	1,0000	y = 9100x + 139
Flusulfamida	0,1 – 10,0	0,9999	y = 5331x + 304
Hexaflumurom	0,25 – 10,0	0,9991	y = 6020x + 551
Fluazinam	0,1 – 10,0	0,9996	y = 7680x + 532
Lufenurom	0,1 – 10,0	0,9996	y = 8369x + 362
Flufenoxurom	1,0 – 10,0	0,9997	y = 1185x + 37
Teflubenzurom	0,1 – 10,0	0,9997	y = 15619x - 509
Flucicloxiurom <sup>1</sup>			
Clorfluazurom	0,5 – 10,0	1,0000	y = 4912x + 243
Novalurom	0,1 – 10,0	0,9969	y = 11111x + 1567

<sup>1</sup> Não apresentou áreas médias de no mínimo 3 diferentes concentrações das soluções analíticas

**Apêndice 5. Resumos dos parâmetros das curvas analíticas,  $r^2$  e faixa linear.**

**Tabela 8.** Percentual de pesticidas,  $r^2$  e faixa linear de suas curvas analíticas, quando em soluções preparadas em solvente e nos extratos 1 e 2 da soja, e analisados pelas técnicas instrumentais analisadas.

Solventes	% de Pesticidas									
	GC-MS SIM		GC-MS/MS EI+		GC-MS/MS CI -		LC-MS/MS ESI +		LC-MS/MS ESI -	
	$r^2$	Faixa Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	$r^2$	Faixa Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	$r^2$	Faixa Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	$r^2$	Faixa Linear (ng mL <sup>-1</sup> )	$r^2$	Faixa Linear (ng mL <sup>-1</sup> )
<b>Solvente Orgânico</b>	12% ≥ 0,99	65% 0,1 ou 0,25 - 5,0	≈100% ≥ 0,99	≈100% 1,0 - 5,0	94% ≥ 0,99	0,25 - 5,0	90% ≥ 0,999	90% 0,1 ou 0,25 -10,0	93% ≥ 0,999	70% 0,1 ou 0,25 -10,0
<b>Extrato 1</b>	85% ≥ 0,99	85% 0,1 ou 0,25 - 5,0	72% ≥ 0,99	54% 0,25 - 5,0	75% ≥ 0,99	0,25 - 5,0	90% ≥ 0,999	90% 0,25 -10,0	50% ≥ 0,999 50% ≥ 0,99	70% 0,1 ou 0,25 -10,0
<b>Extrato 2</b>	88% ≥ 0,99	85% 0,1 ou 0,25 - 5,0	82% ≥ 0,99	50% 0,25 - 5,0 45% 0,5 - 5,0	40% ≥ 0,99	0,25 - 5,0	95% ≥ 0,999	93% 0,1 ou 0,25 -10,0	80% ≥ 0,999	80% 0,1 ou 0,25 -10,0

## Apêndice 6. Cálculos da $R_s$ e do Número de Pratos ( $N$ ) demonstrados pela Coluna PLgel e pela Coluna Phenogel.

### Coluna PLgel

Vazão = 0,5 mL min<sup>-1</sup>  
 Temperatura do forno = 30 °C

Vazão = 0,5 mL min<sup>-1</sup>  
 Temperatura do forno = 30 °C

$t_{R1}$  acetona = 17,07 min  
 $t_{R2}$  tolueno = 18,67 min

1 min = 0,490 cm

Ou seja, cada 1 minuto de tempo de retenção corresponde a uma medida de 0,49 cm de distância do ponto inicial (ponto zero do cromatograma).

$W_{h1}$  acetona = 0,17 cm = 0,347 min  
 $W_{h2}$  tolueno = 0,20 cm = 0,408 min

$$R_s = \frac{1,177 (t_{R2} - t_{R1})}{W_{h1} + W_{h2}}$$

$$R_s = \frac{1,177 (18,67 - 17,07)}{0,347 + 0,408}$$

$$R_s = 2,49$$

$$N = 5,545 \left( \frac{t_R}{W_h} \right)^2$$

$$N = 5,545 \left( \frac{17,07}{0,347} \right)^2$$

$$N = 13.419$$

**Coluna Phenogel**

Vazão = 0,5 mL min<sup>-1</sup>  
 Temperatura do forno = 30 °C

$t_{R1}$  acetona = 15,65 min  
 $t_{R2}$  tolueno = 16,53 min

1 min = 0,725 cm

$W_{h1}$  acetona = 0,25 cm = 0,345 min  
 $W_{h2}$  tolueno = 0,30 cm = 0,414 min

$$R_s = \frac{1,177 (t_{R2} - t_{R1})}{W_{h1} + W_{h2}}$$

$$R_s = \frac{1,177 (16,53 - 15,65)}{0,345 + 0,414}$$

$$R_s = 1,36$$

$$N = 5,545 \left( \frac{t_R}{W_h} \right)^2$$

$$N = 5,545 \left( \frac{15,65}{0,345} \right)^2$$

$$N = 11.410$$



**Apêndice 7. Cálculo da Quantidade de Gordura Extraída da Soja, pelos Métodos da Acetona e Acetonitrila, em Comparação com a Quantidade Teórica a ser Extraída.**

**Método da acetona:**

5 g de grão de soja ----- 100 %  
 x gramas ----- 20 % (quantidade teórica de gordura)

x = 1 g de gordura em 5 g de grão de soja

1 g de gordura ----- presentes em 83 mL de extrato = 83000  $\mu$ L  
 y gramas ----- 10  $\mu$ L (volume injetado no GPC)

y =  $1,2 \times 10^{-4}$  g = 120  $\mu$ g de gordura em 10  $\mu$ L injetados (teórica, considerando extração de 100% da gordura)

**Método da acetonitrila:**

5 g de grão de soja ----- 100 %  
 x gramas ----- 20 % (quantidade teórica de gordura)

x = 1 g de gordura em 5 g de grão de soja

1 g de gordura ----- presentes em 30 mL de extrato = 30.000  $\mu$ L  
 y gramas ----- 100  $\mu$ L (volume de extrato usado na mistura com diclorometano)

y =  $3,33 \times 10^{-3}$  g = 3.330  $\mu$ g de gordura

3.330  $\mu$ g de gordura ----- presentes em 1.000  $\mu$ L da mistura (100  $\mu$ L extrato + 900  $\mu$ L de diclorometano)  
 z gramas ----- 100  $\mu$ L (volume injetado no GPC)

z = 333  $\mu$ g de gordura injetada (teórica, considerando 100% de extração da gordura)